

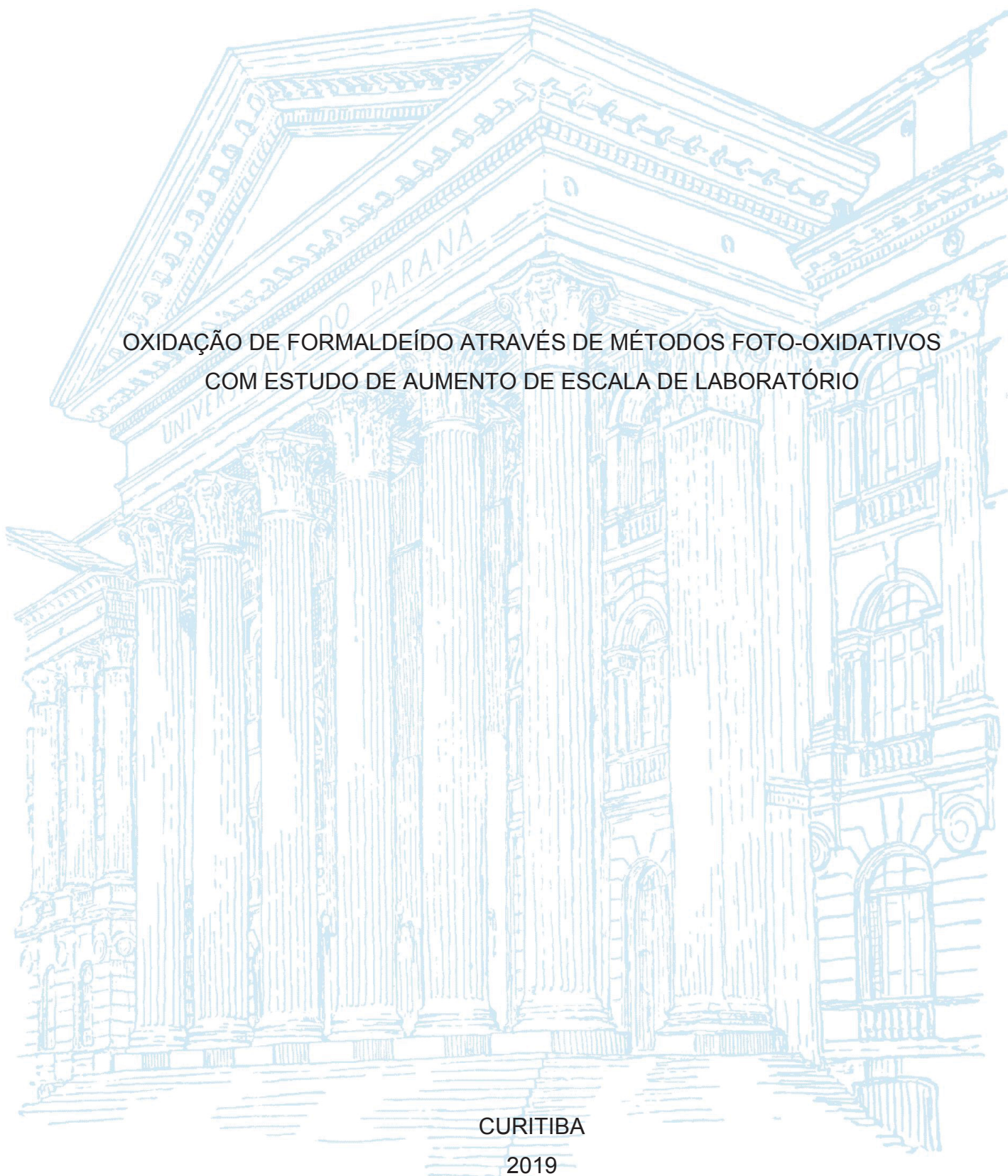
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

THIAGO MARENDA ROSA DE LIMA

OXIDAÇÃO DE FORMALDEÍDO ATRAVÉS DE MÉTODOS FOTO-OXIDATIVOS  
COM ESTUDO DE AUMENTO DE ESCALA DE LABORATÓRIO

CURITIBA

2019



THIAGO MARENDA ROSA DE LIMA

OXIDAÇÃO DE FORMALDEÍDO ATRAVÉS DE MÉTODOS FOTO-OXIDATIVOS  
COM ESTUDO DE AUMENTO DE ESCALA DE LABORATÓRIO

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Meio Ambiente Urbano e Industrial, Setor de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Meio Ambiente Urbano e Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Uwe Menzel

Coorientador: Dipl.- Ing. Nikolai Otto

Coorientador: Prof. Dr. Alvaro Luiz Mathias

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

---

- L732o Lima, Thiago Marena Rosa de  
Oxidação de formaldeído através de método foto-oxidativos com estudo de aumento de escala de laboratório [recurso eletrônico] / Thiago Marena Rosa de Lima – Curitiba, 2019.
- Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Meio Ambiente Urbano e Industrial,.  
Orientador: Prof. Dr. Uwe Menzel  
Coorientador: Dipl.- Ing. Nikolai Otto  
Coorientador: Prof. Dr. Alvaro Luiz Mathias
1. Formaldeído. 2. Fotoxidação. I. Universidade Federal do Paraná. II. Menzel, Uwe. III. Otto, Nikolai. IV. Mathias, Álvaro Luiz. V. Título.

CDD: 543.55

---

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em MEIO AMBIENTE URBANO E INDUSTRIAL da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da Dissertação de Mestrado de **THIAGO MAREDA ROSA DE LIMA** intitulada: **Oxidação de formadeido através de métodos foto-oxidativos com estudo de aumento de escala de laboratório**, que após após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua **APROVAÇÃO** no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 10 de Setembro de 2019.

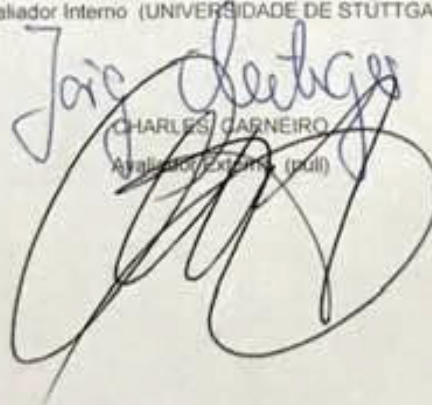


UWE BERND MENZEL

Presidente da Banca Examinadora

JORG WOLFGANG METZGER

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE DE STUTT GART)



CHARLES CARNEIRO

Avaliador Externo (DUI)

Dedico esta dissertação à minha mãe Maria Inês (*in Memorium*), meu pai Elias, e minha noiva Vanessa que me apoiaram durante todo o tempo em que estive desenvolvendo este trabalho.

## **AGRADECIMENTOS**

Á Deus pela vida, benção e proteção.

Á Professora Dipl.- Ing Daniela Neuffer por todo apoio antes e durante a estadia na Alemanha.

Ao Professor Dr Uwe Menzel por sua orientação e apoio ao desenvolvimento da pesquisa disponibilizando a infraestrutura do Instituto de Engenharia Sanitária, Gerenciamento da Qualidade de Água e Resíduos (ISWA).

Ao Dipl-Ing Nikolai Otto por seu apoio diário no desenvolvimento da pesquisa.

Ao Prof. Dr. Jörg Metzger por seu apoio irrestrito durante o desenvolvimento da dissertação e sua atenção a todos os alunos que a ele recorrem.

Aos colegas de pós-graduação Hugo, Isabela, Julia, pela amizade, companheirismo e colaboração recebida durante o curso. E aos demais colegas que de uma forma contribuíram no desenvolvimento do trabalho.

Aos amigos e familiares que me deram suporte para poder realizar a pesquisa fora do Brasil.

Ao Deutscher Akademischer Austauschdienst - DAAD (Serviço Alemão de Intercâmbio Acadêmico) por ter acreditado em meu projeto, estando financiando o desenvolvimento da minha pesquisa na Alemanha, para obtenção do título de mestre.

A minha família por ter dado todo o suporte devido a distância no desenvolvimento da dissertação na Alemanha e também nos momentos que estive ausente.

Em especial a minha noiva que sempre me incentivou e motivou a seguir a diante, sempre com muito carinho e compreensão. Superando a distância e os momentos de dedicação exclusiva a dissertação, no meio de muita mudança em nossas vidas e carreira profissional.

“Leve na sua memória para o resto de sua vida, as coisas boas que surgiram no meio das dificuldades. Elas serão uma prova de sua capacidade em vencer as provas e lhe darão confiança na presença divina, que nos auxilia em qualquer situação, em qualquer tempo, diante de qualquer obstáculo.”

**Chico Xavier**

## RESUMO

O formaldeído é um importante composto químico, muito utilizado em produtos do nosso dia-a-dia, desde cosméticos aos combustíveis que utilizamos em veículos. A utilização do formaldeído e a exposição ao mesmo podem acarretar sérios problemas de saúde e doenças, como o câncer. Neste contexto, o estudo e aplicação de métodos de degradação do formaldeído em água são essenciais. O objetivo do presente trabalho foi avaliar o potencial de aplicar a fotoxidação de formaldeído em soluções artificiais contendo formaldeído em concentração conhecida. O método analítico escolhido para quantificação de formaldeído foi o espectrofotométrico com a utilização de ácido cromotrópico em meio ácido. Esse método apresentou melhor resultado que o método analítico 3-metil 2-benzotiazolinona hidrocloreto de hidrazona (MBTH) e o método 4-Amino 3-penten-2-ona (Fluoral P). Para a fotodegradação do formaldeído nas amostras foi realizada a associação da irradiação ultravioleta com lâmpadas de LED, com a utilização de placas de silicato e boro-silicato e adição de peróxido de hidrogênio com pH ácido. Quando utilizado somente as placas de silicato e boro-silicato foram obtidos uma degradação preliminar de 14% de formaldeído, quando foi combinado com a adição de peróxido de hidrogênio foram atingidos apenas 7% de degradação. Porém, quando houve a acidificação do meio, a remoção atingiu valores aproximados de 30 % com dosagem de peróxido de hidrogênio abaixo da relação estequiométrica.

Palavras-chave: Formaldeído. Degradação. Água. Fotoxidação.

## ABSTRACT

Formaldehyde is an important chemical compound, widely used in products of our daily lives, from cosmetics to fuels we use in vehicles. The use of formaldehyde and exposure to it can cause serious health problems and diseases, such as cancer. In this context, the study and application of formaldehyde degradation methods in water are essential. The objective of this work was to evaluate the potential of applying photooxidation of formaldehyde in artificial solutions containing formaldehyde in a known concentration. The analytical method chosen to quantify formaldehyde was spectrophotometric with the use of chromotropic acid in acid medium. This method presented better results than the 3-methyl 2-benzothiazolinone hydrochloride hydrazone (MBTH) analytical method and the 4-Amino 3-penten 2-one method (Fluoral P). For photodegradation of formaldehyde in the samples, ultraviolet irradiation was associated with LED lamps, with the use of silicate and boron silicate plates and addition of hydrogen peroxide with acid pH; when only silicate and boron silicate plates were used, a preliminary degradation of 14% of formaldehyde was obtained, when combined with the addition of hydrogen peroxide, only 7% of degradation was achieved. However, when there was acidification of the medium, the removal reached values of approximately 30% with dosage of hydrogen peroxide lowering the stoichiometric ratio.

Keywords: Formaldehyde. Degradation. Water. Photooxidation.

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – REPRESENTAÇÃO DE UMA MOLÉCULA DE FORMALDEÍDO .....	20
FIGURA 2 - REAÇÃO DO FORMALDEÍDO COM GRUPOS TIOL E AMINOÁCIDOS .....	22
FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA FOTO CATÁLISE COM TiO <sub>2</sub> .....	35
FIGURA 4 - REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO COMPOSTO DE COLORAÇÃO .....	40
FIGURA 5 - REAÇÃO ENTRE O FORMALDEÍDO E O FLUORAL-P .....	42
FIGURA 6 ÁCIDO CROMOTROPICO SAL DISODICO DIHIDRATADO .....	44
FIGURA 7 - SISTEMA DE FOTOXIDAÇÃO DE FORMALDEIDO .....	47
FIGURA 8 - LÂMPADA DE LED UV-A COM SUPORTE PARA A PLACA.....	47
FIGURA 9 - PLACAS DE VIDRO COM BOROSILICATO: A) BOSIL; B) BOSIL F60; C) BOSIL F100.....	48
FIGURA 10- PLACAS DE VIDRO: A) ULTRACLEAN B) ULTRACLEAN 300 PPI BS .....	49
FIGURA 11 - PREPARAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO MÉTODO MBTH	55
FIGURA 12 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DO MÉTODO MBTH COM CUBETAS DE 50 MM; 10 MM; E 2 MM;.....	56
FIGURA 13 – PREPARAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO MÉTODO FLUORAL-P .....	58
FIGURA 14 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DO MÉTODO FLUORAL - P COM AS CUBETAS DE 50 MM; 10 MM; .....	59
FIGURA 15 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DO MÉTODO ÁCIDO CROMOTRÓPICO COM CUBETAS DE 50 MM; 10 MM; E 2 MM;.....	62
FIGURA 16 - PREPARAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO MÉTODO ÁC. CROMOTRÓPICO .....	63
FIGURA 17 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DO MÉTODO ÁC. CROMOTRÓPICO .....	64
FIGURA 18 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DO MÉTODO ÁCIDO CROMOTRÓPICO: CURVA – 10 MM - 11.3.19; CURVA – 10 MM - 9.4.19; CURVA DE CALIBRAÇÃO MÉDIA – 10 MM.....	66
FIGURA 19 – ESPECTROGRAMA DE UMA SOLUÇÃO DE FORMALDEÍDO COM ÁCIDO CROMOTRÓPICO.....	67

FIGURA 20 – ESPECTROGRAMA DE UMA CURVA DE CALIBRAÇÃO DE ÁCIDO CROMOTRÓPICO .....	67
FIGURA 21 - COMPARAÇÃO DE REAÇÕES COM ÁC. SULFÚRICO (98%) EM TONS PURPURA E DILUÍDO (50%) EM TONS ACASTANHADO ...	72
FIGURA 22 - COMPARAÇÃO ENTRE ÁCIDO SULFURICO 98% (N) e 50% (V).....	72
FIGURA 23 - TESTE DE PRECISÃO DO MÉTODO DE ÁCIDO CROMOTRÓPICO COM 20 MG/L .....	73
FIGURA 24 - DECOMPOSIÇÃO DE FORMALDEÍDO SEM IRRADIAÇÃO UV .....	76
FIGURA 25 - DECOMPOSIÇÃO DE FORMALDEÍDO COM PLACA BOSIL, BOSIL F60 E BOSIL F100 E UV .....	77
FIGURA 26 - DECOMPOSIÇÃO DE FORMALDEÍDO COM PLACA ULTRACLEAN E ULTRACLEAN 300 PPI BS E UV.....	78
FIGURA 27 - DECOMPOSIÇÃO DE FORMALDEÍDO UTILIZANDO IRRADIAÇÃO UV .....	79
FIGURA 28 - DECOMPOSIÇÃO DE FORMALDEÍDO SEM IRRADIAÇÃO UV E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO .....	80
FIGURA 29 - DECOMPOSIÇÃO DE FORMALDEÍDO COM PLACA BOSIL, BOSIL F60 e BOSIL F100, UV E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO .....	81
FIGURA 30 - DECOMPOSIÇÃO DE FORMALDEÍDO COM PLACA ULTRACLEAN E ULTRACLEAN 300 PPI BS, UV E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO ....	82
FIGURA 31 - DECOMPOSIÇÃO DE FORMALDEÍDO UTILIZANDO IRRADIAÇÃO UV COMBINADO COM H2O2 .....	83
FIGURA 32 - DECOMPOSIÇÃO DE FORMALDEÍDO SEM IRRADIAÇÃO UV, PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E PH DE 2,12 .....	84
FIGURA 33 - DECOMPOSIÇÃO DE FORMALDEÍDO COM PLACA BOSIL, UV, PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E PH ÁCIDO.....	85
FIGURA 34 - DECOMPOSIÇÃO DE FORMALDEÍDO COM PLACA BOSIL F60, UV, PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E PH COM PH ÁCIDO .....	85
FIGURA 35 – REPETIÇÃO DA DECOMPOSIÇÃO DE FORMALDEÍDO COM PLACA BOSIL F100, UV, PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E PH DE 2,40 .....	86
FIGURA 36 - DECOMPOSIÇÃO DE FORMALDEÍDO COM PLACA UC - PH DE 2,47 E UC 300 PPI BS – PH 2,00, COMBINADO COM UV E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO .....	87

FIGURA 37 - DECOMPOSIÇÃO DE FORMALDEÍDO UTILIZANDO IRRADIAÇÃO UV COMBINADO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO COM PH ÁCIDO.....	88
---	----

## LISTA DE QUADROS

QUADRO 1 - APLICAÇÕES DE FORMALDEÍDO .....	24
QUADRO 2 - PRINCIPAIS PROCESSOS DE REMOÇÃO DE FORMALDEÍDO DO MEIO AMBIENTE.....	25
QUADRO 3 - PROCESSOS MAIS COMUNS DOS POAs .....	29
QUADRO 4 - CONCENTRAÇÃO DE FORMALDEÍDO PARA ELABORAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO MBTH .....	41
QUADRO 5 - CONCENTRAÇÃO DE FORMALDEÍDO PARA ELABORAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO FLUORAL-P .....	43
QUADRO 6 - CONCENTRAÇÃO DE FORMALDEÍDO PARA ELABORAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO ÁCIDO CROMOTRÓPICO .....	45
QUADRO 7 - EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA LEITURA DE PARÂMETROS COMPLEMENTARES .....	47
QUADRO 8 - CONCENTRAÇÃO DE FORMALDEÍDO PARA ELABORAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO ÁCIDO CROMOTRÓPICO .....	65
QUADRO 9 - VALORES DE MÉDIA, DESVIO PADRÃO E A VARIAÇÃO ENCONTRADA NO MÉTODO .....	74

## LISTA DE TABELAS

TABELA 1- CONCENTRAÇÕES E VOLUMES UTILIZADOS PARA A CURVA DE CALIBRAÇÃO DO MBTH.....	41
TABELA 2- CONCENTRAÇÕES E VOLUMES UTILIZADOS PARA A CURVA DE CALIBRAÇÃO DO FLUORAL-P.....	43
TABELA 3 - CONCENTRAÇÕES E VOLUMES UTILIZADOS PARA A CURVA DE CALIBRAÇÃO DO ACIDO CROMOTROPICO .....	46
TABELA 4 – CONCENTRAÇÃO E RESPECTIVAS LEITURAS DE ABSORBÂNCIA NO MÉTODO DE MBTH NOS DIFERENTES TAMANHOS DE CUBETA DE QUARTZO .....	54
TABELA 5 - Comparação entre resultados do método MBTH .....	56
TABELA 6 - CONCENTRAÇÃO E RESPECTIVAS LEITURAS DE ABSORBÂNCIA NO MÉTODO DE FLUORAL-P NOS DIFERENTES TAMANHOS DE CUBETA DE QUARTZO .....	57
TABELA 7 - CONCENTRAÇÃO E RESPECTIVAS LEITURAS DE ABSORBÂNCIA NO MÉTODO DE ÁCIDO CROMOTRÓPICO NOS DIFERENTES TAMANHOS DE CUBETA DE QUARTZO .....	61
TABELA 8 - COEFICIENTE DE ABSORTIVIDADE MOLAR DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DE ÁC. CROMOTRÓPICO .....	63
TABELA 9 - CONCENTRAÇÃO E RESPECTIVAS LEITURAS DE ABSORBÂNCIA PARA A CURVA E CALIBRAÇÃO DO MÉTODO DE ÁCIDO CROMOTRÓPICO .....	64
TABELA 10 - DADOS COMPARATIVOS DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO.....	68
TABELA 11 – RESULTADOS DOS BRANCOS UTILIZADOS PARA O CÁLCULO DO LIMITE DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO .....	69
TABELA 12 CONCENTRAÇÕES MÁXIMAS PERMITIDAS PARA EVITAR INTERFERÊNCIA NA DETERMINAÇÃO DE FORMALDEÍDO .....	70
TABELA 13 – DADOS DO TESTE DE PRECISÃO DO MÉTODO DE ÁCIDO CROMOTRÓPICO COM 20 MG/L .....	74
TABELA 14 - COMPARAÇÃO ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> COM REMOÇÃO DE FORMALDEÍDO .....	88

## LISTA DE ABREVIATURAS OU SIGLAS

COVs	- Compostos Orgânicos Voláteis
DNA	- Deoxyribo Nucleic Acid
IARC	- Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer
L	- Litro
LP	- Low Pressure
mg	- Miligramas
mL	- mililitro
MP	- Medium Pressure
nm	- Nanômetro
POAs	- Processos Oxidativos Avançados
UV	- Ultravioleta
V	- Volt
µL	- Microlitro

## LISTA DE SÍMBOLOS

$e$	- Potencial
$\varepsilon$	- Absortividade molar
$\lambda$	- Comprimento de onda
$\mu$	- Micro

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>18</b>
1.1	OBJETIVOS .....	19
1.1.1	Objetivo geral .....	19
1.1.2	Objetivos específicos.....	19
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA .....</b>	<b>20</b>
2.1	FORMALDEÍDO .....	20
2.1.1	Efeitos na saúde humana.....	21
2.1.2	Utilização.....	23
2.1.3	Reação de oxidação de formaldeído.....	25
2.2	MEIO DE REMOÇÃO DO FORMALDEÍDO DO MEIO AMBIENTE.....	25
2.2.1	Decomposição biotecnológica.....	26
2.2.2	Oxidação catalítica .....	26
2.2.3	Oxidação catalítica térmica .....	27
2.2.4	Oxidação fotocatalítica .....	27
2.2.5	Oxidação química.....	27
2.2.6	Adsorção física .....	28
2.2.7	Adsorção química.....	28
2.2.8	Oxidação catalítica de plasma.....	29
2.3	CONCEITO DE FOTOXIDAÇÃO.....	29
2.3.1	Ultravioleta e peróxido de hidrogênio .....	30
2.3.2	Foto-Fenton.....	31
2.3.3	Foto catálise heterogênea .....	33
2.3.4	Ultravioleta e Ozônio .....	36
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>38</b>
3.1	MÉTODOS DE DETERMIAÇÃO DE FORMALDEÍDO .....	38
3.1.1	Materiais.....	38
3.1.2	Método analítico utilizando 3-metil 2 benzotiazolinona hidro cloreto de hidrazona.....	39
3.1.2.1	Reagentes .....	39
3.1.2.2	Metodologia .....	39
3.1.2.3	Curva de Calibração.....	40
3.1.3	Método com 4-Amino 3-penten 2-ona .....	41

3.1.3.1	Reagentes .....	41
3.1.3.2	Metodologia .....	42
3.1.3.3	Curva de Calibração .....	42
3.1.4	Método analítico utilizando Ácido Cromotrópico .....	43
3.1.4.1	Reagentes .....	44
3.1.4.2	Metodologia .....	44
3.1.4.3	Curva de Calibração .....	45
3.2	MÉTODOS DE FOTOXIDAÇÃO .....	46
3.2.1	Materiais Utilizados .....	46
3.2.2	Reagentes .....	49
3.2.3	Metodologia da fotoxidação .....	49
3.2.3.1	Preparação .....	50
3.2.3.2	Fotoxidação Ultravioleta .....	50
3.2.3.3	Fotoxidação Ultravioleta com peróxido de hidrogênio .....	51
3.2.3.4	Fotoxidação Ultravioleta com peróxido de hidrogênio e pH abaixo de 2,5 ...	52
3.2.3.5	Limpeza do sistema de fotoxidação .....	53
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>54</b>
4.1	MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE FORMALDEÍDO .....	54
4.1.1	Método analítico utilizando 3-metil 2 benzotiazolinona hidrocloreto de hidrazona .....	54
4.1.2	Método com 4-Amino 3-penten 2-ona .....	57
4.1.3	Método utilizando Ácido Cromotrópico .....	60
4.1.3.1	Limite de detecção .....	68
4.1.3.2	Limites de quantificação .....	69
4.1.3.3	Estudo de Interferentes .....	70
4.1.3.4	Precisão .....	73
4.2	MÉTODOS DE FOTOXIDAÇÃO .....	75
4.2.1	Fotoxidação Ultravioleta .....	75
4.2.2	Fotoxidação Ultravioleta com peróxido de hidrogênio .....	79
4.2.3	Fotoxidação Ultravioleta com peróxido de hidrogênio e pH abaixo de 2,5 ....	83
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>90</b>
<b>6</b>	<b>RECOMENDAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>92</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>93</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O formaldeído é um composto que está presente em todos os lugares, sendo onipresente no meio ambiente. Esse composto é gerado naturalmente na atmosfera, e é encontrado em todos os seres vivos desde micróbios até os seres humanos.

Trata-se de um gás em temperatura ambiente que possui odor pungente, causando irritação à pele e aos olhos. Pode ser detectado em pequenas concentrações.

Entre os poluentes das áreas internas o formaldeído é um dos Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) mais comuns no ar, sendo prejudicial ao sistema respiratório, imunológico e sistema nervoso central. A Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC) classifica o formaldeído como carcinogênico para humanos (IARC, 2006).

As principais fontes de emissão são originárias do tráfego de veículos, poluição industrial, produtos cosméticos e tabagismo. Em alguns países do mundo, fumar em ambiente fechado foi proibido, o que diminuiu o risco de exposição ao formaldeído. Em contra-partida, houve aumento na emissão de formaldeído em ambiente interno, através de materiais decorativos utilizados (REUSS et al., 2012).

Com o aumento da população mundial, e a diminuição de espaços internos para acomodar esse aumento, os espaços disponíveis são cada vez menores e por sua vez, a circulação desse ar interno também diminuiu. Causado pela poluição do ar, pelas fontes móveis e assim como o consumo de cigarro nesses ambientes. Importante ressaltar que o formaldeído é um dos compostos mais utilizados, sendo um importante produto químico. Encontramos esse composto na construção civil, indústria da madeira e moveleira, indústria têxtil, indústria química, farmacêutica, pesticidas, fertilizantes e entre outros.

Devido a sua importância para produção de produtos do nosso dia-a-dia, é necessário o desenvolvimento de maneiras de deteriorar esse composto antes de o mesmo ser lançado novamente no meio ambiente. Por esse motivo, há vários estudos sendo desenvolvidos, principalmente na última década, para a eliminação desse composto, seja na água que tomamos, quanto nos efluentes antes de serem lançados no meio ambiente.

O formaldeído possui inúmeros métodos que podem ser utilizados para a sua degradação, como por exemplo, adsorção física e química, tratamento químico, oxidação e fotoxidação são os mais comuns encontrados na literatura.

Os processos fotoxidativos que podem ser utilizados para a decomposição/degradação do formaldeído tem o princípio de gerar o radical hidroxila, que tem alto poder oxidante, para decomposição de poluentes orgânicos. Citando alguns que serão abordados nesse trabalho são combinações de irradiação ultravioleta com: peróxido de hidrogênio; Fenton; catálise heterogênea; e ozônio.

Por todas as razões citadas, o estudo de formas de combater esse contaminante presente no meio ambiente e com potencial cancerígeno, de forma eficiente, se faz necessário. Essa é a principal justificativa para estudar formas de decompor o formaldeído, utilizando processos que vem ganhando atenção de muitos pesquisadores no mundo inteiro. Será utilizado o processo de irradiação de ultravioleta (UV) , posteriormente será a combinação de UV com peróxido de hidrogênio e para completar será executado a irradiação UV combinado com peróxido de hidrogênio com pH ácido. Utilizando cinco diferentes placas para a propagação da irradiação de UV.

## 1.1 OBJETIVOS

### 1.1.1 Objetivo geral

Oxidação de formaldeído através de processo fotoxidativo.

### 1.1.2 Objetivos específicos

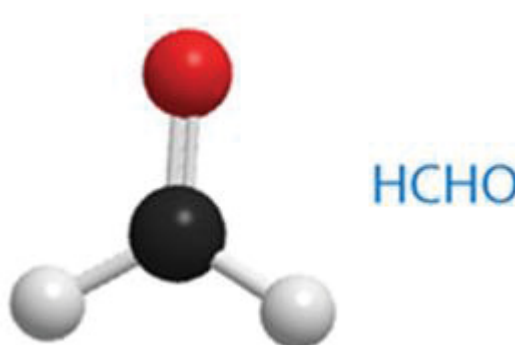
- Verificar a possibilidade de utilizar espectrofotômetro para análise de formaldeído
- Escolher a metodologia analítica para a determinação de formaldeído em água.
- Utilizar métodos fotoxidativos para a oxidação do formaldeído em amostras de água desmineralizada.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 FORMALDEÍDO

O formaldeído, de fórmula molecular  $\text{CH}_2\text{O}$ , conforme demonstrado na FIGURA 1, é uma substância composta de hidrogênio, oxigênio e carbono e possui massa molar de 30,03 g/mol (JOHARI et al., 2018). É um gás incolor a temperatura ambiente, possui odor pungente, que causa irritação à pele e aos olhos. O formaldeído é detectável numa faixa de concentração de 0,005 a 1 ppm (REUSS et al., 2012). Possui sinônimos, como por exemplo, aldeído fórmico, metaldeído, metil aldeído, óxido de metileno, oxometano, oximetileno e formol (IARC, 2006). Diferentemente dos seus homólogos superiores e cetonas alifáticas, o formaldeído é um dos compostos orgânicos mais reativos (REUSS et al., 2012).

FIGURA 1 – REPRESENTAÇÃO DE UMA MOLÉCULA DE FORMALDEÍDO



Fonte: Adaptado de HAISCH et al. (2019).

O formaldeído forma-se naturalmente na atmosfera através de processos fotoquímicos de um grupo chamado Compostos Orgânicos Voláteis (COVs), do qual faz parte (DE GOUW et al., 2018; REUSS et al., 2012). O formaldeído pode ser encontrado em todos os meios de vida, como: micróbios, plantas, peixes e seres humanos, uma vez que é subproduto da digestão celular bem como alguns metabólitos (JOHARI et al., 2018).

O formaldeído é onipresente no meio ambiente, e pode ser derivar de alguns componentes alimentares (REINGRUBER; PONTEL, 2018). Sendo um metabólito importante para animais (incluindo os seres humanos) e plantas, se apresentando em baixas concentrações (REUSS et al., 2012).

Devido ao fato de estar presente em lixões, por consequência pode contaminar o solo por meio de lixiviação (TRIVEDIJ et al., 2018).

Os pontos de ebulição dos COVs variam entre 50°C e 260°C em condições normais de pressão (GUAN et al., 2018). Não há possibilidade de estabelecer um controle de sua emissão, pois, estão presentes em: combustão de combustíveis fósseis e vegetação; queima de biomassa; uso de produtos químicos voláteis, como por exemplo, agentes de limpeza, revestimentos, produtos de higiene pessoal; pesticidas; entre outros (DE GOUW et al., 2018). Os COVs contribuem em uma função na atmosfera, mesmo em com pequenas concentrações: sua fotólise contribui para a formação de ozônio (O<sub>3</sub>) (DE GOUW et al., 2018).

### 2.1.1 Efeitos na saúde humana

Entre os poluentes de ambientes internos, o formaldeído é um dos compostos orgânicos voláteis (COVs) mais abundantes e comuns no ar e pode causar efeitos agudos a saúde humana (KIRCHNER et al., 2016). Pode ser citado como um exemplo de toxinas reativas que podem danificar biomoléculas fundamentais, como proteínas e DNA, ameaçando a saúde humana dos indivíduos expostos ao formaldeído (REINGRUBER; PONTEL, 2018). Além disso, esse composto orgânico é prejudicial para o sistema respiratório, sistema imunológico, sistema nervoso central e pode causar câncer (GUAN et al., 2018; YU et al., 2019).

Exposição do corpo humano ao formaldeído pode se dar por inalação direta ou ingestão de produtos, ou moléculas, que após serem metabolizadas podem liberá-lo (REINGRUBER; PONTEL, 2018). A exposição ao formaldeído pode causar vários sintomas: irritação dos olhos, nariz ou garganta; tosse; fadiga e reações alérgicas graves; entre outras (BAYRAMOĞLU, 2013; GUAN et al., 2018).

As fontes móveis (veículos) de formaldeído são as que trazem maior impacto ao ar ambiente, com níveis de emissão extremamente altos nos horários de pico (DELIKHOON et al., 2018). Por esse motivo, soluções para reduzir a concentração desse componente no ar ambiente são urgentes (BAYRAMOĞLU, 2013; DELIKHOON et al., 2018; GUAN et al., 2018).

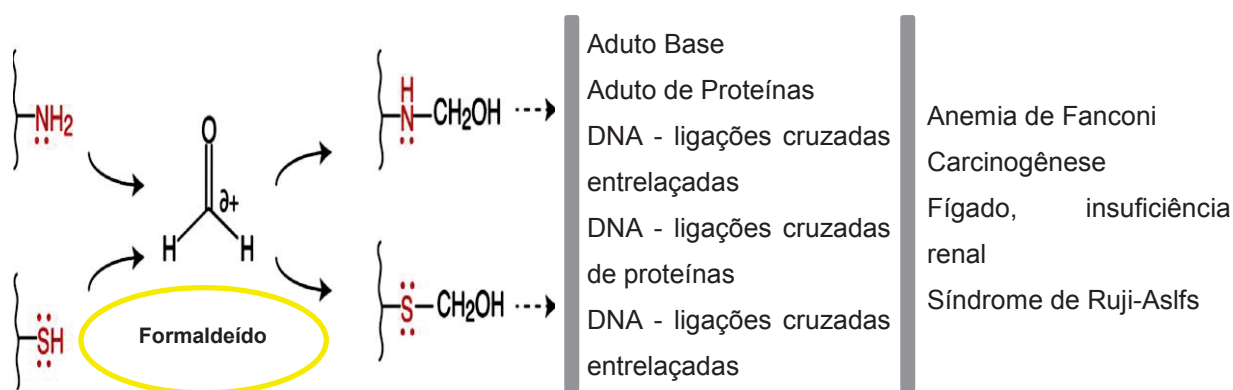
Outras fontes de formaldeído no ambiente são: poluição industrial, combustão de biomassa, produtos cosméticos, preservativos utilizados em hospitais e laboratórios, e tabagismo (REINGRUBER; PONTEL, 2018). Quando as resinas do

processamento do couro são usadas, elas podem hidrolisar, liberando assim o formaldeído (MARSAL et al., 2017).

O formaldeído é uma preocupação para a saúde, quando o mesmo é inalado por exposição ocupacional (BESSAIRE et al., 2018). Estudos epidemiológicos de exposição ocupacional ao formaldeído indicaram aumento no risco de câncer (nasofaríngeo) em trabalhadores industriais, em embalsamadores e anatomistas (COSTA et al., 2008). Com base em tais dados, a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC) classificou o formaldeído como carcinogênico para humanos (grupo 1 – quando há evidências suficientes de que o agente é carcinogênico, ou seja, cancerígeno para humanos) (IARC, 2006). O formaldeído danifica também algumas propriedades estruturais e funcionais dos ácidos nucleicos e proteínas durante a fixação de espécimes biológicos, além dos efeitos tóxicos sobre a saúde (DAS et al., 2013).

Devido a reatividade do formaldeído sobre o carbono eletrofílico, ele pode atacar avidamente grupos de tiol e aminoácidos ricos em elétrons, formando compostos covalentes viciados. A reação desses grupos nucleofílicos presentes nos ácidos nucleicos e proteínas com o formaldeído podem causar lesões nos adutos base e adutos de proteínas, nas ligações cruzadas entrelaçadas do *Deoxyribo Nucleic Acid* (DNA) e ligações cruzadas de DNA e proteínas, conforme FIGURA 2, (KAWANISHI; MATSUDA; YAGI, 2014) e a morte celular (STINGELE; BELLELLI; BOULTON, 2017).

FIGURA 2 - REAÇÃO DO FORMALDEÍDO COM GRUPOS TIOL E AMINOÁCIDOS



Reação de formaldeído com grupos tiol e aminoácidos. O carbono do grupo carbonila possui alta quantidade de carga positiva e reage fortemente com grupos com alta densidade de elétrons (mostrados em vermelho). Os adutos de formaldeídos podem reagir posteriormente e causar lesões

biomoleculares, como citadas na FIGURA 2. Essas lesões podem provocar algumas doenças, como demonstrado ao lado direito da imagem.

FONTE: Adaptado de REINGRUBER; PONTEL (2018)

Segundo Li et al. (2018), os níveis de concentração nos interiores das residências aumentaram nos últimos anos. Isso se deve a aos materiais utilizados na decoração dos interiores das residências, e o volume de formaldeído gerado pelos moradores, enquanto dentro desses espaços, são insignificantes. No entanto, em espaços com alta concentração de pessoas, como por exemplo, cabine de avião, um trem, ônibus ou clube, as taxas de emissões humanas devem ser levadas em consideração (LI et al., 2018). O aglomerado é um tipo de material de construção que contribuem para a emissão de formaldeído em áreas fechadas (GHANI et al., 2018).

A poluição nos ambientes fechados está se tornando uma questão importante devido ao aumento populacional. Com a diminuição dos espaços internos e conseqüentemente uma menor taxa de troca de ar no ambiente, os componentes tóxicos mantêm-se dentro dos ambientes. Para a redução desse problema, existem três alternativas: a primeira é localizar a fonte, a segunda é aumentar ventilação; a terceira é o tratamento da fonte (MIAO; WANG; ZHANG, 2019).

### 2.1.2 Utilização

Muitos produtos industriais e de consumo empregam o formaldeído em sua fabricação, o que o configura como um importante químico industrial (REUSS et al., 2012). É um dos compostos de carbono mais utilizados na química orgânica (AVÓ, 2011). Por ser muito versátil, ele é empregado em muitos produtos que utilizamos no dia a dia (REUSS et al., 2012). Conforme pode ser observado no QUADRO 1.

O formaldeído pode ser encontrado nos gases de combustão, ou seja, é produzido na combustão incompleta de compostos orgânicos, por exemplo, veículos, plantas de aquecimento, fumaça de cigarros e caldeiras a gás, que podem utilizar alguns combustíveis, como o metano, madeira, carvão, óleo, tabaco e gasolina (REUSS et al., 2012).

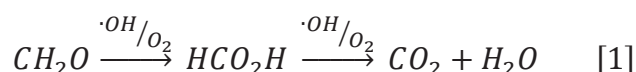
QUADRO 1 - APLICAÇÕES DE FORMALDEÍDO

<b>TIPO DE APLICAÇÃO</b>	<b>AUTORES</b>
Acabamento no espelhamento e galvanoplastia (indústria metalúrgica)	REUSS et al., 2012
Aditivo ou aglutinante de tinta em tintas de impressão	BESSAIRE et al., 2018
Agente branqueador e Antioxidante	BESSAIRE et al., 2018
Aromas	REUSS et al., 2012
Biocida	BESSAIRE et al., 2018; REUSS et al., 2012
Borracha	REUSS et al., 2012
Carpetes	LI et al., 2018; YU et al., 2019
Conservantes de desinfetantes	BESSAIRE et al., 2018; JOHARI et al., 2018; REUSS et al., 2012
Construção civil	BESSAIRE et al., 2018; GHANI et al., 2018; LI et al., 2018; REUSS et al., 2012; YU et al., 2019
Corantes industriais	BESSAIRE et al., 2018
Desenvolvimentos de filmes (indústria fotográfica)	REUSS et al., 2012
Drogas	REUSS et al., 2012
Extração de agentes fitoterápicos	REUSS et al., 2012
Fabricação de Adesivos	JOHARI et al., 2018; REUSS et al., 2012
Fabricação de plásticos de poliuretano e poliéster	REUSS et al., 2012
Fertilizantes	BESSAIRE et al., 2018; MA et al., 2018
Impressão de circuito impressos	REUSS et al., 2012
Indústria açucareira	REUSS et al., 2012
Indústria química	JOHARI et al., 2018; LI et al., 2018; YU et al., 2019
Indústrias de cimento	REUSS et al., 2012
Inibidor de corrosão	REUSS et al., 2012
Medicina	MA et al., 2018
Óleos e lubrificantes e plastificantes	REUSS et al., 2012
Pesticidas	BESSAIRE et al., 2018; MA et al., 2018
Processamento de couro	MARSAL et al., 2017; REUSS et al., 2012
Processamento de madeira e Móveis	BESSAIRE et al., 2018; GHANI et al., 2018; LI et al., 2018; REUSS et al., 2012; YU et al., 2019
Processos laboratoriais	REUSS et al., 2012
Produção de aditivos para materiais de contato com alimentos (louça de mesa)	BESSAIRE et al., 2018
Produção sintética de combustíveis de hidrocarbonetos (metanol e metano)	HONG et al., 2013
Produtos cosméticos	BESSAIRE et al., 2018
Produtos de tabaco	REUSS et al., 2012
Resina	JOHARI et al., 2018; MA et al., 2018; MARSAL et al., 2017; REUSS et al., 2012
Síntese de intermediários orgânicos	MA et al., 2018
Textil	BESSAIRE et al., 2018; JOHARI et al., 2018; LI et al., 2018; REUSS et al., 2012; YU et al., 2019

FONTE: O autor (2019).

### 2.1.3 Reação de oxidação de formaldeído

Os aldeídos de forma geral, são oxidados mais facilmente, transforma-se primeiramente em ácidos carboxílicos (MORRISON; BOYD, 1972). O formaldeído é oxidado para ácido fórmico e depois para CO<sub>2</sub> e água (Equação 1). Esses compostos são responsáveis pela queda do pH da solução. E devido a liberação de CO<sub>2</sub>, o pH da solução deve subir (GUIMARÃES et al., 2012).



## 2.2 MEIO DE REMOÇÃO DO FORMALDEÍDO DO MEIO AMBIENTE

Devido aos já mencionados riscos associados ao formaldeído no meio ambiente, faz-se necessário um processo de tratamento rápido, sustentável e com uma ótima eficiência energética para a proteção ao meio ambiente (YUAN et al., 2017).

Em geral, os métodos de remoção de contaminação de formaldeído podem ser classificados, em dois tipos: métodos que necessitam de oxidação do formaldeído com algum tipo de catalisador e o método sem oxidação, baseado nos processos tradicionais de adsorção física ou decomposição biológica por micróbios (WU, 2014).

As tecnologias que podem ser usadas para remover a contaminação de formaldeído em meio aquoso e gasoso podem ser observadas no QUADRO 2.

QUADRO 2 - PRINCIPAIS PROCESSOS DE REMOÇÃO DE FORMALDEÍDO DO MEIO AMBIENTE

Processos em meio aquoso	
Decomposição biotecnológica	GONG et al., 2018
Oxidação catalítica	REUSS et al., 2012
Oxidação catalítica térmica	YUAN et al., 2017
Oxidação Fotocatalítica	WU, 2014

Oxidação química	REUSS et al., 2012; TALAEKHOZANI et al., 2016b
<b>Processos em meio gasoso</b>	
Adsorção física	FANG; ZHANG; WISTHALER, 2008
Adsorção química	PEI; ZHANG, 2011
Decomposição biotecnológica	LU et al., 2012
Oxidação catalítica de plasma	DING et al., 2005
Oxidação catalítica térmica	NIE et al., 2013
Oxidação Fotocatalítica	PEI; ZHANG, 2011;

FONTE: O autor (2019).

Um dos processos que possui pesquisas para a remoção de formaldeído do meio ambiente são os processos fotooxidativos avançados (GUIMARÃES et al., 2012).

### 2.2.1 Decomposição biotecnológica

Segundo Gong et al. (2018) há uma possibilidade de tratar formaldeído biologicamente em águas residuárias. O estudo mostrou alta eficiência de remoção com concentrações de 100 e 300 ppm de formaldeído. Foi utilizado o jacinto de água, aguapé para o seu tratamento, consumindo o formaldeído em suas raízes, posteriormente foi levada ao caule, chegando as folhas, e assim, metabolizado.

A purificação do ar interior, através do método de biofiltração, tem a vantagem de vida útil prolongada com uma biodegradação contínua do mecanismo do metabolismo. Se for bem controlado, os riscos de subproduto e vazamento de micróbios podem ser evitados (LU et al., 2012).

### 2.2.2 Oxidação catalítica

O formaldeído pode ser reduzido a metanol, através da reação com hidrogênio com catalisador de níquel. A oxidação do formaldeído pode ser realizada utilizando-se oxigênio, permanganato de potássio, dicromato de potássio ou ácido nítrico, resultando em ácido fórmico ou gás carbônico e água (REUSS et al., 2012).

### 2.2.3 Oxidação catalítica térmica

No trabalho de Nie et al. (2013), o processo de oxidação térmica catalítica foi avaliado quanto a vapores de formaldeído em presença de tolueno em condições ambientais. Com a utilização de catalisadores de Pt / TiO<sub>2</sub> e tolueno, o formaldeído foi oxidado a CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, de forma seletiva.

### 2.2.4 Oxidação fotocatalítica

Os processos fotoxidativos avançados com peróxidos de hidrogênio, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fenton e foto-Fenton foram eficientes na degradação de formaldeído (degradação acima de 95% em 120 minutos de teste), o único processo que não apresentou degradação foi a fotólise. O processo de foto-Fenton possui uma taxa de degradação de formaldeído maior que o UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, porém, em um efluente de laboratório de anatomia, o processo de UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> foi ligeiramente mais eficiente na degradação que o processo de foto-Fenton. Para tratamento de efluentes com altas concentrações de formaldeído os processos de oxidação avançada de UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e foto-Fenton são indicados (GUIMARÃES et al., 2012).

O processo de degradação em fase gasosa do formaldeído em fluxo contínuo, teve uma maior eficiência com a utilização de UV/TiO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> se comparado com UV/TiO<sub>2</sub> nos testes de efeitos de umidade, concentração inicial, tempo de permanência, e a quantidade de adição de ozônio (QI; SUN; CHI, 2007).

Segundo TALAIEKHOZANI et al. (2016b) a conclusão que o UV/ferrato é um poderoso sistema oxidante para remover compostos orgânicos recalcitrantes como, por exemplo, o formaldeído tanto da água como do ar.

### 2.2.5 Oxidação química

Para a remoção de formaldeído de uma corrente de ar por processos químicos, esse ar é injetado em uma corrente de água para sua oxidação, como por exemplo, com cloro, ozônio ou dióxido de cloro. Dentre esses materiais a utilização de cloro é um dos métodos baratos e eficientes (TALAIEKHOZANI et al., 2016b). Porém, os subprodutos formados contêm agentes carcinogênicos, incluindo o

trihalometano (ALLARD et al., 2015). O problema do ozônio e o dióxido de cloro é que são produtos caros, apesar de não gerarem nenhum subproduto perigoso. O Ferrato (VI) não gera subprodutos prejudiciais e é um oxidante poderoso (TALAIEKHOZANI et al., 2016a). Em condição ácida o ferrato (VI) possui maior capacidade de oxidação do que outros. E a sua forma de geração mais popular, devido ao baixo custo e simplicidade, é a eletrólise (TALAIEKHOZANI et al., 2016b).

#### 2.2.6 Adsorção física

Os adsorventes consistem em materiais porosos como carvão ativo, sílica gel, zeólito, entre outros. A técnica de sorção usa esses adsorventes para retirar os produtos químicos do ar. Para adsorver os poluentes do ar que contém uma vasta quantidade de produtos químicos (de diferentes tamanhos moleculares), se faz necessário que os materiais adsorventes possuam massa de poros de tamanhos diferentes. Os filtros de sorção mais utilizados na prática são os de carvão ativado. A vida útil de adsorção desse filtro é limitada. Para restaurar a capacidade de sorção dos filtros, os adsorventes devem ser regenerados a alta temperatura. Como a regeneração necessita de uma quantidade de energia muito alta, não é competitiva com a diluição do ar por ventilação (FANG; ZHANG; WISTHALER, 2008).

#### 2.2.7 Adsorção química

Alguns estudos sobre adsorventes químicos concentram-se principalmente no desempenho global de sorção no meio sorvente, não prevendo avaliação sistemática dos vários transportes, armazenamento (sorção), e as reações químicas envolvidas na remoção do formaldeído. A umidade relativa tem efeito claro na capacidade de remoção de agentes suporte de carvão ativado, porém, esse efeito em suporte de mídia de alumina ativada não é significativo (PEI; ZHANG, 2011).

Absorção e adsorção transferem da fase gasosa para uma fase líquida ou sólida, podendo gerar novos poluentes. A eficiência das técnicas de remoção através da catálise e foto catálise ainda não é suficientemente alta (DING et al., 2005).

### 2.2.8 Oxidação catalítica de plasma

Com uma mistura de gás contendo 140 ppm de formaldeído, 21,0 % de oxigênio, 1,0 % de água em nitrogênio, Ding et al. (2005) atingiram quase 92 % de eficiência de remoção com o plasma para a oxidação de formaldeído.

### 2.3 CONCEITO DE FOTOXIDAÇÃO

Os processos de oxidação avançada (POAs) estão cada vez mais sendo explorados por pesquisadores de todo o mundo, com grande destaque para os últimos 10 anos. Esses processos foram relatados como uns dos mais adequados para remoção de carga orgânica da água potável (SILLANPÄÄ; NCIBI; MATILAINEN, 2018), e de poluentes persistentes dos efluentes, auxiliando os processos convencionais. Compostos difíceis de serem degradados ou refratados são convertidos em produtos com maior tratabilidade, facilitando a sua completa degradação em um sistema biológico (DALPONTE et al., 2016).

A eficiência do processo de remoção de contaminantes alvo depende das estruturas presentes na matriz hídrica a ser tratada com processo de oxidação avançada de UV, tanto em aplicação direta como em formação de radicais. Para se obter a eficiência desejada, o sistema deve ser projetado para a matriz hídrica e contaminantes desejados.

Para a remoção de matéria orgânica e outros poluentes orgânicos, os POAs mais comuns (QUADRO 3) e há os que estão sendo desenvolvidos principalmente o ozônio ( $O_3$ ) e peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ ), combinados com catalisadores ou radiação (como por exemplo, UV, luz solar ou luz artificial) (SILLANPÄÄ; NCIBI; MATILAINEN, 2018).

QUADRO 3 - PROCESSOS MAIS COMUNS DOS POAs

PROCESSO	AUTORES
$O_3 / H_2O_2$	MIKLOS et al., 2018
UV/ $H_2O_2$	LIN; WANG, 2011
UV/ $O_3$	ZHAO et al., 2013
UV/ $TiO_2$	DE ARAÚJO et al., 2014; MURRAY; GOSLAN; PARSONS, 2007

$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$	MURRAY; PARSONS, 2004
$\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$	MURRAY; PARSONS, 2004

FONTE: O autor (2019).

Os processos de oxidação avançada (POAs) são caracterizados por formarem o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), agente oxidante forte, com alta reatividade (ANDREOZZI et al., 1999; DE ARAÚJO et al., 2014; NOGUEIRA; JARDIM, 1997; SILLANPÄÄ; NCIBI; MATILAINEN, 2018)

Os radicais hidroxilas ( $\bullet\text{OH}$ ) são eficazes para a eliminação de poluentes, pois são compostos eletrófilos não seletivos (ANDREOZZI et al., 1999; DALPONTE et al., 2016), conseqüentemente têm uma ação rápida, reagindo com elétrons disponíveis em compostos orgânicos, como por exemplo, os aromáticos. O radical hidroxila quando comparado com os oxidantes comuns (peróxido de hidrogênio, cloro ou permanganato de potássio), apresenta um poder de oxidação maior (DALPONTE et al., 2016).

As fontes de radiação UV consistem na utilização de lâmpadas de mercúrio de baixa pressão (Low-Pressure- LP) ou média pressão (Medium-Pressure – MP), lâmpadas com espectros de emissão mono ou policromáticas respectivamente (MIKLOS et al., 2018).

Os POAs apresentam algumas desvantagens, entre elas a limitação econômica que está ligada diretamente com o custo da fonte de radiação UV, que está diretamente ligada ao consumo de energia elétrica e a manutenção desses equipamentos. A outra desvantagem é o alto custo dos oxidantes. Porém, isso pode ser contornado trocando a fonte de radiação (utilizando a energia solar), utilização de catalisadores de baixo custo, e a combinação com outros processos, desde que não haja interferência no processo (DE ARAÚJO et al., 2014).

### 2.3.1 Ultravioleta e peróxido de hidrogênio

Uma das maneiras de formar os radicais hidroxila é com a utilização do peróxido de hidrogênio. O seu potencial de oxidação é de 1,78 Volts (V). Sua utilização não prejudica o meio ambiente, pois não contem nenhum composto contaminante e persistente (DALPONTE et al., 2016).

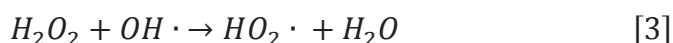
O peróxido de hidrogênio pode ser usado diretamente nos efluentes ou combinado com a radiação ultravioleta (UV + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), Fenton e foto-Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e UV/ Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e ozônio (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (MIKLOS et al., 2018).

Quando combinados o peróxido de hidrogênio (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e a radiação Ultravioleta ocorre a cisão fotolítica da molécula de peróxido em dois radicais hidroxilas (OH·) conforme a Equação 2 (BAXENDALE; WILSON, 1957).



A recombinação dos radicais pode acontecer formando novamente o peróxido de hidrogênio conforme Equação 2, em sentido contrário.

Com concentrações elevadas de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ele reage com a os radicais hidroxila gerados, competindo com os poluentes, reduzindo a eficiência do processo, conforme Equação 3 ( BAXENDALE; WILSON, 1957).



Devido ao coeficiente de absorção molar do peróxido sua absortividade molar ( $\epsilon$ ) = 18,6 L/mol.cm em um comprimento de onda ( $\lambda$ ) = 254 nm, o que demonstra que sua absorção molar é baixa (BUXTON et al., 1988).

A absortividade molar sendo baixa é uma desvantagem, implicando em apenas uma pequena porção da onda incidente é utilizada, isto acontece devido aos substratos orgânicos agirem como filtro, impedindo que todo o peróxido de hidrogênio seja ativado (LEGRINI; OLIVEROS; BRAUN, 1993).

O processo de UV + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> degradou um grupo de fármacos em diferentes condições, nos quais vários fármacos sofreram degradação, não relatadas anteriormente. Esse trabalho de Wols et al., (2013) testou condições entre lâmpadas de mercúrio LP e MP e a dosagem de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, resultando em LP tem uma degradação mais lenta, MP tem maior eficiência, porem, consome mais energia, e com a inclusão do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, houve degradação substancial dos compostos. Demonstrando a eficiência desse método para vários contaminantes orgânicos.

### 2.3.2 Foto-Fenton

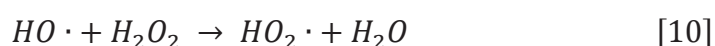
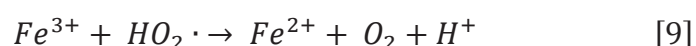
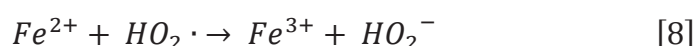
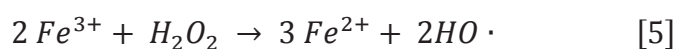
Segundo Fenton (1894) a formação do íon hidroxila se mostrou eficiente em eliminar compostos tóxicos em efluentes. Como por exemplo os fenóis e herbicidas (ANDREOZZI et al., 1999).

O processo de Fenton ocorre com a decomposição de peróxido de hidrogênio na presença de sais de ferro, gerando os radicais hidroxilas, como pode ser observado na Equação 4 (MURRAY; PARSONS, 2004), ocorrendo em ótimas condições com pH ácido (entre pH 3 e 6).



O processo pode ser aprimorado com a irradiação de UV, formando o processo chamado de foto Fenton (MURRAY; PARSONS, 2004).

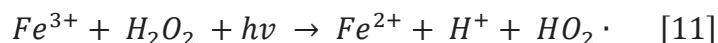
Há outras reações secundárias que acabam competindo utilizando  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $H_2O_2$  e os radicais superóxidos e hidroxila, de acordo com as Equações 5 a 10 (DALPONTE et al., 2016).



Esse método de geração de radicais hidroxilas não exige reagentes especiais e nenhum equipamento sofisticado, sendo considerado um sistema simples. Devido a sua facilidade de produção e ao ferro ser bastante abundante (e assim com custo mais baixo) e não ser um elemento tóxico e o peróxido de hidrogênio ser de fácil manuseio e não gerar subprodutos perigosos ao meio ambiente (ANDREOZZI et al., 1999).

O foto-Fenton é combinação da reação de Fenton com a radiação de ultravioleta (UV) em um comprimento de onda entre 410 e 550 nm. Esse processo pode produzir uma maior quantidade de radicais hidroxila (através da foto oxidação do peróxido de hidrogênio). A reação provoca a foto redução dos íons  $Fe^{3+}$

previamente formados, com a geração de um mol de radical hidroxila somado a reação de Fenton conforme a Equação 11 (MORAIS, 2005).



O principal limitante desse processo é em relação ao pH (MURRAY; PARSONS, 2004) do efluente, conforme pode ser observado nas Equações 3 a 9, há influência do pH. Com valores superiores a 3, pode haver a precipitação dos íons  $Fe^{3+}$  e com pH inferior a 2,5 os íons  $H^+$  podem sequestrar os radicais hidroxilas (ANDREOZZI et al., 1999; MORAIS, 2005), A atividade máxima do catalisador pode ser observada com pH = 3 (MIKLOS et al., 2018).

O processo de foto-Fenton pode ser utilizado para tratamento de águas residuais coloridas, reduzindo 62,5% da Demanda Química de Oxigênio (DQO) (BANDALA et al., 2008). Resultados mostram que se otimizado, o processo de foto-Fenton, tem grande potencial para tratar águas ricas em matéria orgânica, significativamente melhor que a coagulação com sais de ferro (MURRAY; PARSONS, 2004).

### 2.3.3 Foto catálise heterogênea

A origem da palavra foto catálise vem da união de “fotoquímica” e “catálise”, e é definida como a aceleração fotolítica de uma reação com a presença de catalisador (FERREIRA, 2005).

A foto catálise heterogênea pode ser descrita como a excitação de uma partícula de catalisador, utilizando a radiação UV, para formar espécies químicas altamente reativas, como por exemplo, radicais hidroxilas, superóxido, ânions radicais promovendo a decomposição de poluentes orgânicos de nível baixo na água em compostos não tóxicos ( $CO_2$ ,  $H_2O$  e ácidos inorgânicos) (IRAWATY; SOETAREDJO; AYUCITRA, 2014; YASMINA et al., 2014; LOFRANO et al., 2018). O processo foto catalítico utilizam a irradiação de UV-A ( $\lambda = 320\text{--}400$  nm) ou irradiação solar (SOUTSAS et al., 2010; IRAWATY; SOETAREDJO; AYUCITRA, 2014).

A utilização de UV/ $TiO_2$  demonstrou um grande potencial com baixo custo, possui tecnologia de controle sustentável para orgânicos persistentes no tratamento de água e águas residuárias (YE et al., 2017). Como alguns exemplos de compostos

que podem ser degradados por esse método podemos citar: alcanos, cloro alifáticos, álcoois, ácidos carboxílicos, fenóis, cloro fenóis, herbicidas, surfactantes, corantes e matéria orgânica (NOGUEIRA; JARDIM, 1997; IRAWATY; SOETAREDJO; AYUCITRA, 2014).

O semicondutor ( $\text{TiO}_2$ ) converte uma parte da energia recebida dos fótons (da radiação UV) em energia química por reação de oxidação-redução. Isso faz a ativação dos sítios de  $\text{TiO}_2$  e o início da degradação dos compostos. Essa degradação é baseada em oxidações radicais iniciadas por  $\cdot\text{OH}$ , exemplo de oxidante forte (YASMINA et al., 2014). As moléculas de água adsorvidas nos sítios ativos de  $\text{TiO}_2$  geram o  $\cdot\text{OH}$  através da fotocatalise (LINSEBIGLER; LU; YATES, 1995).

Os poluentes orgânicos adsorvidos no catalisador sofrem a degradação por reações radicais sucessivas, resultando em produtos não tóxicos e espécies inorgânicas. A capacidade que um semicondutor em degradação está ligada a vários fatores, entre eles a origem e a intensidade da irradiação da fonte de luz ou o número de fótons que incidem na ativação do  $\text{TiO}_2$ . Outros fatores são o meio reacional e a quantidade de sítios ativos ( $\text{TiO}_2$ ), o teor de água que será utilizado para formar os radicais hidroxilas e por último e não menos importante a concentração dos poluentes a serem degradados (YASMINA et al., 2014).

O mecanismo de reação se inicia com a irradiação de UV para a ativação do semicondutor (TEXEIRA; JARDIM, 2004; YASMINA et al., 2014).

O semicondutor possui bandas de valência (B.V. – são inertes do ponto de vista térmico e elétrico, pois a bande de energia está completa com elétrons), a banda de condução (B.C. – parcialmente preenchida com elétrons), e a banda chamada de bandgap, região entre duas bandas (quantidade de energia necessária para a transição do elétron da BV á BC). Após ativar o semicondutor, o elétron passa da banda de valência para a banda de condução com a geração paralela de uma lacuna ( $h_+$ ). Essas lacunas (ou seja, falta de elétrons) possuem potencial de oxidação elevado, que é passível de gerar o radical hidroxila quando em contato com a água superficial ao  $\text{TiO}_2$ , como pode ser observado na FIGURA 3 (DALPONTE et al., 2016).

O  $\text{TiO}_2$  apresenta alta área superficial, baixo custo, numerosa área de sítios ativos em sua superfície, foto estabilidade e estabilidade química em uma faixa

ampla de pH, biologicamente e quimicamente inerte, resistente a corrosão química e física e insolúvel em água (KONSTANTINO; ALBANIS, 2004).

Conforme demonstrado na FIGURA 3, a ativação do  $TiO_2$  ocorre com a absorção de fótons com energia igual ou superior a energia da bandgap, que tem o potencial ( $e$ ) igual a 3,2 Volts (V) para  $TiO_2$  anatase (CHONG et al., 2010). A ativação pode ser demonstrada na Equação 12.

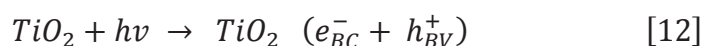
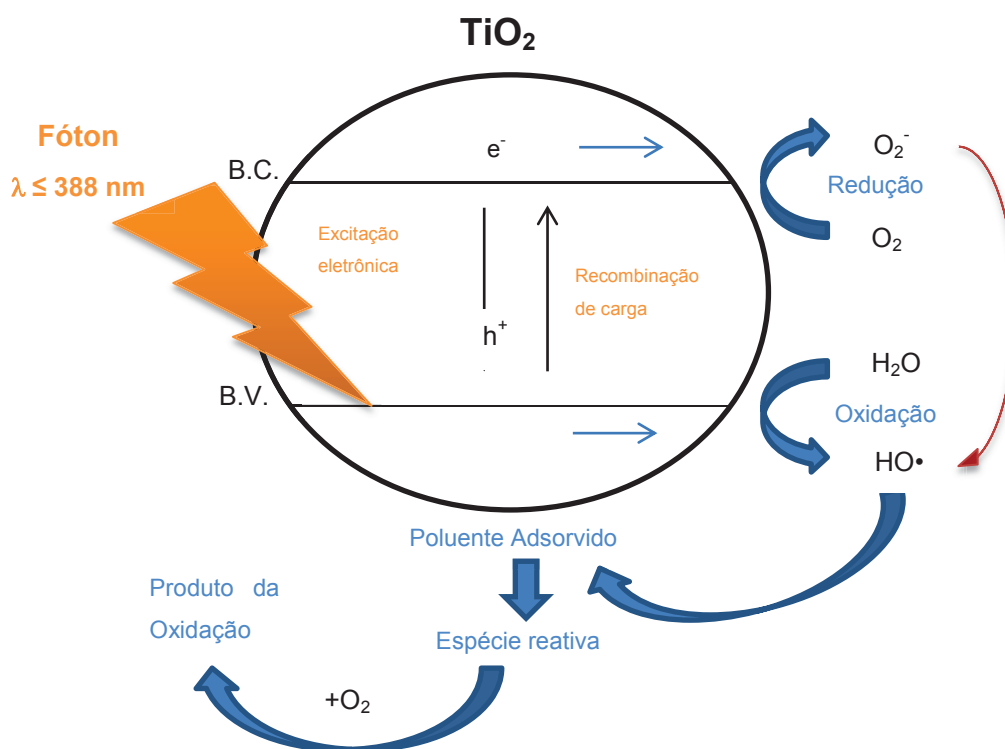
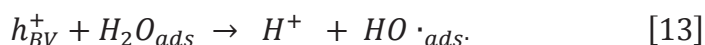


FIGURA 3 - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA FOTO CATÁLISE COM  $TiO_2$



FONTE: Adaptado de YASMINA et al. (2014).

As moléculas de água ( $H_2O$ ) ou grupos hidroxilas ( $OH^-$ ) adsorvidas na superfície do catalisador reagem com nas lacunas ( $h_{BV}^+$ ) geradas na banda de valência, o que gera radicais hidroxilas, conforme as Equações 13 e 14 (GUPTA et al., 2011; YASMINA et al., 2014).

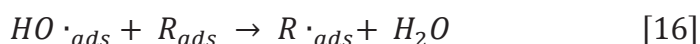




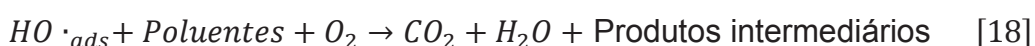
A formação dos radicais de superóxidos (mecanismo) pode ser descrita como o elétron foto gerado reage com oxigênio (O<sub>2</sub>) molecular adsorvido, reduzindo-o ao ânion O<sub>2</sub><sup>-</sup> conforme a Equação 15 (ŠÍMA; HASAL, 2013; YASMINA et al., 2014).



O radical hidroxila (HO<sup>·</sup><sub>ads</sub>) formado reage com um poluente orgânico (R<sub>ads</sub>) podendo reagir diretamente com as lacunas conforme Equações 16 e 17 (ŠÍMA; HASAL, 2013; YASMINA et al., 2014).



O processo de geração sucessiva de radicais (HO<sup>·</sup><sub>ads</sub>, O<sub>2</sub><sup>-</sup>·<sub>ads</sub>, R<sup>·</sup><sub>ads</sub>, ...), fazendo a quebra de ligações de moléculas refratárias, como por exemplo pesticidas, herbicidas e corantes (NOGUEIRA; JARDIM, 1997; YASMINA et al., 2014), sendo possível escrever a Equação 18 da seguinte maneira:



### 2.3.4 Ultravioleta e Ozônio

O ozônio é um gás incolor com odor pungente, e apresenta três oxigênios em sua composição. Essa composição não é estável e se decompõe rapidamente em gás oxigênio e espécies radiculares. Com um potencial redutor de 2,08 V, é superior ao do peróxido de hidrogênio (1,78 V), é considerado um dos agentes mais poderosos (KUNZ et al., 2002).

O processo de produção de UV / O<sub>3</sub> consiste na irradiação de uma onda eletromagnética ultravioleta (UV) com um comprimento de onda de 254 nm em uma solução saturada de ozônio. O coeficiente de absortividade molar do ozônio é de

3600 L/mol.cm em 254 nm, maior se comparado ao peróxido de hidrogênio (DALPONTE et al., 2016).

O ozônio pode atacar as substâncias de duas maneiras, a direta e a indireta. A direta reage diretamente com compostos orgânicos ou inorgânicos. E na indireta o ozônio reage através de reação radicalar (principalmente OH), gerado pela própria decomposição (KUNZ et al., 2002 e (SILLANPÄÄ; NCIBI; MATILAINEN, 2018).

A reação do ozônio e a irradiação de UV, inicia-se com a fotólise de ozônio produzindo peróxido de hidrogênio. Na sequência, o íon hidroperóxido ( $\text{HO}_2^-$ ) pode reagir com o ozônio para produzir  $\text{O}_3^-$  e radicais hidroxilas. Estes compostos formam uma reação em cadeia do íon hidroxila, e com isso alguns compostos refratários a  $\text{O}_3$  acabam sendo degradados em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  mais facilmente. As reações podem ser simplificadas na Equação 19 (DALPONTE et al., 2016).



Para o tratamento de efluentes têxteis o ozônio apresenta algumas vantagens. Os compostos orgânicos presentes nesses efluentes possuem grandes quantidades de duplas ligações, e essas ligações são facilmente rompidas pelo ozônio (KUNZ et al., 2002).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

O escopo deste trabalho foi composto da determinação de um método analítico para a quantificação de formaldeído, e assim, sua posterior decomposição utilizando método fotoxidativo combinado com peróxido de hidrogênio em meio ácido.

Para a metodologia foi buscado a fotoxidação do formaldeído em água desmineralizada, e se fez necessário, uma metodologia analítica fácil e aplicável. Desta forma, buscou - se na literatura quais metodologias eram possíveis utilizando o espectrofotômetro.

Foram relacionados todos os métodos que utilizam um espectrofotômetro para a quantificação de formaldeído. A partir de um comparativo prático/econômico foram selecionadas três metodologias que poderiam ser utilizadas com o material disponível em laboratório. As metodologias testadas estão descritas separadamente a seguir.

#### 3.1 MÉTODOS DE DETERMIAÇÃO DE FORMALDEÍDO

Quando utilizado em pequenas quantidades o formaldeído é analisado por métodos espectrofotômetros. Na literatura, podem ser encontrados vários métodos analíticos utilizando espectrofotômetros (SHARIATI-RAD; IRANDOUST; MOZAFFARINIA, 2016). Podendo citar métodos como o 4-Amino 3-penten 2-ona (Fluoral-P) (LOH; CHONG; AHMAD, 2007; PINHEIRO et al., 2004; TEIXEIRA et al., 2004), o método 3-metil 2 benzotiazolinona hidro cloreto de hidrazona (MBTH) (LIPSCHER; DEUBER, [s.d.]; VELIKONJA et al., 1995) e ácido cromotrópico (SHARIATI-RAD; IRANDOUST; MOZAFFARINIA, 2016).

##### 3.1.1 Materiais

Em todas as análises foi utilizado um espectrofotômetro da marca HACH, modelo DR5000. Foram usados os equipamentos a seguir: Micropipeta automática da marca EPPENDORF modelo Reference com volume variável de 10 a 100  $\mu$ L, micropipeta automática da marca EPPENDORF modelo Research plus de volume variável de 0,50 a 5,0 mL e micropipeta automática da marca BRAND modelo

Trasferpette S de volume variável de 1,0 a 10,0 mL. Pipetas volumétricos (5, 10, 25, 50 mL) e balões volumétricos (20, 25, 50, 100 e 1000 mL). E uma balança semi-analítica da marca SARTÓRIUS e modelo BP 410S.

O formaldeído utilizado possuía a concentração de 37%, da marca ROTH em galão de 2,5 litros.

### 3.1.2 Método analítico utilizando 3-metil 2 benzotiazolinona hidro cloreto de hidrazona

O método 3-metil 2 benzotiazolinona hidro cloreto de hidrazona (MBTH) foi adaptado de Lipscher; Deuber, (s.d.); Velikonja et al., (1995), para a quantificação de formaldeído utilizando um espectrofotômetro.

#### 3.1.2.1 Reagentes

O reagente utilizado é o 3-metil 2 benzotiazolinona hidro cloreto de hidrazona (MBTH) que possui peso molecular 215,70 g/mol, sua formula linear é  $C_8H_{10}ClN_3S$  da marca MERK – GR reagente para análise com 99% de pureza, sua concentração utilizada foi de 0,037 g/L;

Os reagentes oxidantes são o Cloreto de ferro III: da marca MERK (99% de pureza) com concentração de 0,05 g/L; e Ácido sulfâmico: da marca ROTH (99% de pureza) com massa molecular de 97,09 gramas por mol e sua formula linear é  $H_3NO_3S$  foi utilizado na concentração de 0,09 g/L.

#### 3.1.2.2 Metodologia

Preparou-se o padrão de formaldeído de 1000 mg/L. Em seguida foi preparado o padrão de 20 mg/L de formaldeído. Os padrões foram conservados em frasco âmbar.

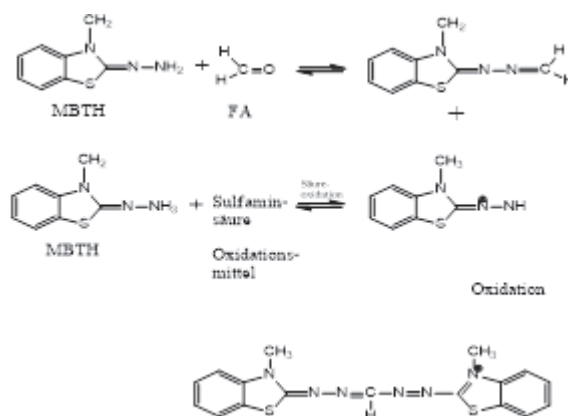
Preparou-se o reagente MBTH com concentração de 0,037 g/L, pesando-se 0,0374 g de MBTH transferidos para um balão volumétrico de 1 L, e avolumou-se. Em seguida preparou-se o reagente oxidante, pesando-se 0,0505 gramas do cloreto de ferro III separadamente e posteriormente pesou-se 0,0909 gramas de ácido sulfâmico. Os dois compostos foram transferidas para o mesmo balão volumétrico de

um litro, em seguida o balão foi avolumado. Com todos os reagentes prontos, pode se iniciar o procedimento para a análise utilizando o MBTH.

Adicionou-se a um balão de 10 mL, 1 mL da solução a ser analisada. Em seguida, foi adicionado 0,5 mL do reagente MBTH (0,037 g/L). Agitou-se a solução por 1 minuto. Em seguida, foi adicionado 1 mL do reagente oxidante. Após 10 min avolumou-se o balão volumétrico com água.

A coloração azul só aparece na presença de formaldeído. Portanto, a absorbância será proporcional à concentração de formaldeído na solução original. O mecanismo de formação do composto de coloração azul, disponível na literatura, é apresentado na FIGURA 4.

FIGURA 4 - REAÇÃO DE FORMAÇÃO DO COMPOSTO DE COLORAÇÃO



FONTE: LIPSCHER; DEUBER, ([s.d.]).

Para verificar qual procedimento seria mais adequado para a quantificação de formaldeído, a curva foi construída e executada a varredura de 200 a 800 nm no espectrofotômetro com três cubetas de quartzo de tamanhos diferentes (2 mm, 10 mm e 50 mm).

### 3.1.2.3 Curva de Calibração

Para a construção da curva de calibração, foram utilizadas soluções padrão de formaldeído nas concentrações de 0,1, 1, 10 e 1000 mg/L. Com os reagentes preparados iniciou-se a preparação da curva de calibração do método proposto. Foram estipuladas as concentrações conforme pode ser observado no QUADRO 4.

QUADRO 4 - CONCENTRAÇÃO DE FORMALDEÍDO PARA ELABORAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO MBTH

Nº do padrão	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Concentração (mg/L)	0,0001	0,0010	0,01	0,05	0,10	0,50	1,00	5,00	10,00	20,00

FONTE: O autor (2019).

Adicionou-se a cada balão de 10 mL, o volume do padrão de formaldeído conforme TABELA 1. Adicionou-se 0,5 mL do reagente MBTH (0,037 g/L). A solução foi agitada por 1 minuto. Em seguida, adicionou-se 1 mL do reagente oxidante. Após 10 min os balões foram avolumados. Foi executada a varredura de comprimento de onda, no espectrofotômetro HACH - DR 5000, de 200 a 800 nm, com cubetas de caminho óptico de 2, 10 e 50 mm de quartzo. A análise dos resultados foi realizada no comprimento de onda 623 nm.

TABELA 1- CONCENTRAÇÕES E VOLUMES UTILIZADOS PARA A CURVA DE CALIBRAÇÃO DO MBTH

Concentração desejada do padrão de formaldeído, mg/L	Volume utilizado do padrão de formaldeído, µL	Concentração do padrão de formaldeído, mg/L
0,0001	10	0,1
0,001	10	1
0,01	10	10
0,05	50	10
0,1	100	10
0,5	500	10
1,0	1000	10
5,0	50	1000
10,0	100	1000
20,0	200	1000

FONTE: O autor (2019).

### 3.1.3 Método com 4-Amino 3-penten 2-ona

O método 4-Amino 3-penten 2-ona (Fluoral-P) foi adaptado de Loh; Chong; Ahmad, (2007); Pinheiro et al., (2004); Teixeira et al., (2004) para a quantificação de formaldeído utilizando um espectrofotômetro.

#### 3.1.3.1 Reagentes

O reagente utilizado é o 4-Amino 3-penten 2-ona (Fluoral P): com 97% de pureza da marca SIGMA-ALDRICH, possui peso molecular de 99,13 gramas por mol e sua fórmula linear é  $C_5H_9NO$  e sua concentração utilizada foi de  $1,24 \cdot 10^{-5}$  mol/L.

### 3.1.3.2 Metodologia

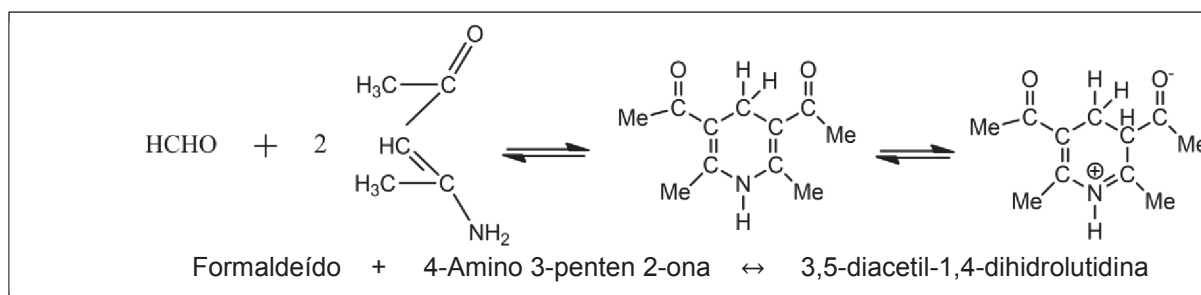
Preparou-se o padrão de formaldeído de 1000 mg/L. Em seguida foi preparado o padrão de 20 mg/L de formaldeído. Os padrões foram conservados em frasco âmbar.

A solução de Fluoral P foi preparada pesando-se 0,004 gramas de 4-Amino 3-penten 2-ona (Fluoral P), e transferiu-se essa quantidade para um balão volumétrico de 200 mL (obtendo uma concentração de 0,02 g/L). Transferiu-se 11,5 mL dessa solução para um balão de 200 mL para obter a concentração final de 1,15 mg/L (ou  $1,24 \cdot 10^{-5}$  mol/L).

A um balão de 10 mL adicionou-se 1 mL da solução a ser analisada (solução de 20 mg/L de formaldeído). Em seguida, adicionou-se 1,15 mL do reagente Fluoral-P ( $1,24 \cdot 10^{-5}$  mol/L). Avolumou-se com água para completar o volume do balão volumétrico. A solução foi agitada por 20 minutos e em seguida foi realizada a leitura no espectrofotômetro HACH – DR5000. A análise dos resultados foi realizada no comprimento de onda 410 nm.

A reação entre formaldeído e o Fluoral P gera 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina, é demonstrada na FIGURA 5.

FIGURA 5 - REAÇÃO ENTRE O FORMALDEÍDO E O FLUORAL-P



FONTE: Adaptado de PINHEIRO et al. (2004).

### 3.1.3.3 Curva de Calibração

Para a construção da curva de calibração, foram utilizadas soluções padrão de formaldeído nas concentrações de 0,1, 1, 10 e 1000 mg/L. Com os reagentes preparados iniciou-se a preparação da curva de calibração do método proposto. Foram estipuladas as concentrações conforme pode ser observado no QUADRO 5.

QUADRO 5 - CONCENTRAÇÃO DE FORMALDEÍDO PARA ELABORAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO FLUORAL-P

Nº do padrão	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Concentração (mg/L)	0,0001	0,0010	0,01	0,05	0,10	0,50	1,00	5,00	10,00	20,00

FONTE: O autor (2019).

A balões de 10mL foram adicionados os volumes do padrão de formaldeído para cada concentração a ser analisada conforme TABELA 2. Em seguida adicionou-se 1,15 mL do reagente Fluoral-P ( $1,24 \cdot 10^{-5}$  mol/L). Os balões foram avolumados e deixados em repouso por 20 minutos. Em seguida, foi realizada a varredura de comprimento de onda, no espectrofotômetro HACH - DR 5000, de 200 a 800 nm, com cubetas de caminho óptico de 2, 10 e 50 mm de quartzo.

TABELA 2- CONCENTRAÇÕES E VOLUMES UTILIZADOS PARA A CURVA DE CALIBRAÇÃO DO FLUORAL-P

Concentração desejada do padrão de formaldeído, mg/L	Volume utilizado do padrão de formaldeído, $\mu$ L	Concentração do padrão de formaldeído, mg/L
0,0001	10	0,1
0,001	10	1
0,01	10	10
0,05	50	10
0,1	100	10
0,5	500	10
1,0	1000	10
5,0	50	1000
10,0	100	1000
20,0	200	1000

FONTE: O autor (2019).

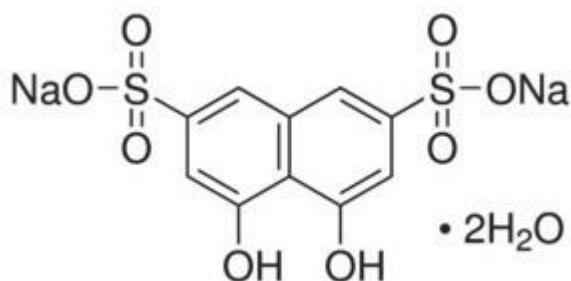
### 3.1.4 Método analítico utilizando Ácido Cromotrópico

O método utilizando ácido cromotrópico foi adaptado de Shariati-Rad; Irandoust; Mozaffarinia (2016) para a quantificação de formaldeído utilizando um espectrofotômetro.

#### 3.1.4.1 Reagentes

Ácido cromotrópico: Ácido cromotrópico sal dissódico dihidratado - p.a. - 98,5 %) da marca SIGMA-ALDRICH, possui peso molecular de 400,29 gramas por mol e sua fórmula linear é  $(\text{OH})_2\text{C}_{10}\text{H}_4(\text{SO}_3\text{Na})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  e sua fórmula molecular pode ser observada na FIGURA 6.

FIGURA 6 ÁCIDO CROMOTRÓPICO SAL DISODICO DIHIDRATADO



FONTE: Adaptado de FAGNANI et al. (2003).

Ácido sulfúrico: p. a. com concentração de 98 % para determinação de nitrogênio da marca MERK. A partir do formaldeído com concentração de 37% foram feitas soluções de 20 mg/L e 1000 mg/L.

#### 3.1.4.2 Metodologia

A metodologia descrita foi utilizada para a quantificação de formaldeído através de análise quantitativa espectrofotométrica.

Preparou-se o padrão de formaldeído de 1000 mg/L. Em seguida foi preparado o padrão de 20 mg/L de formaldeído. Os padrões foram conservados em frasco âmbar. A solução de ácido cromotrópico 5% (5 g em cada 100 mL) foi preparada pesando-se 1,015 g de ácido a 98,5%, massa transferida para balão volumétrico de 20 mL.

Preparo do branco analítico: 1 mL de água desmineralizada foi transferido para um balão volumétrico de 20 mL. Em seguida, adicionou-se 0,14 mL da solução de ácido

cromotrópico (5 % peso/volume), 3,66 ml de água deionizada, e sob forte agitação adicionou-se 5,2 mL de ácido sulfúrico (98%) o mais rápido possível. A mistura adquiriu a coloração púrpura. Após 15 minutos em repouso para resfriamento, colocou-se em água corrente de 15 a 30 segundos. Em seguida a solução resultante foi analisada no espectrofotômetro HACH – DR5000, zerando assim o equipamento com o branco do método analítico.

Preparo das amostras: Procede-se da mesma maneira descrita para o branco analítico, adicionando-se 1 mL de amostra ao invés de água desmineralizada. A análise das amostras foi realizada no espectrofotômetro HACH – DR5000: foi executada uma varredura de comprimento de onda na faixa de 200 a 800 nm, com uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 10 mm.

### 3.1.4.3 Curva de Calibração

Para a construção da curva de calibração, foram utilizadas soluções padrão de formaldeído nas concentrações de 10 e 1000 mg/L. Foram estipuladas as concentrações da curva conforme pode ser observado no QUADRO 6.

QUADRO 6 - CONCENTRAÇÃO DE FORMALDEÍDO PARA ELABORAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO ÁCIDO CROMOTRÓPICO

Nº do frasco	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Concentração (mg/L)	0,10	0,25	0,50	0,75	1,00	2,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00

FONTE: O autor (2019).

Aos um balões volumétricos de 10 mL, foram adicionados os volumes apropriados dos padrões de 10 ou 1000 mg/L de formaldeído conforme TABELA 3. A todos os balões, adicionou-se 0,14 mL de ácido cromotrópico, com o volume apropriado de água e em seguida adicionou-se 5,2 mL de ácido sulfúrico a 98% e os balões foram avolumados. Após atingir temperatura ambiente, executou-se a varredura de comprimento de onda, no espectrofotômetro HACH - DR 5000, de 200 a 800 nm, com uma cubeta de caminho óptico de 10 mm de quartzo. Foram coletados os dados no comprimento de onda 574 nm, para a construção da curva de calibração do método.

TABELA 3 - CONCENTRAÇÕES E VOLUMES UTILIZADOS PARA A CURVA DE CALIBRAÇÃO DO ACIDO CROMOTROPICO

Concentração desejada do padrão de formaldeído, mg/L	Volume utilizado do padrão de formaldeído, $\mu$ L	Concentração do padrão de formaldeído, mg/L
0,10	100	10
0,25	250	10
0,50	500	10
0,75	750	10
1,00	1000	10
2,00	2000	10
4,00	40	1000
5,0	50	1000
6,0	60	1000
7,0	70	1000
8,0	80	1000

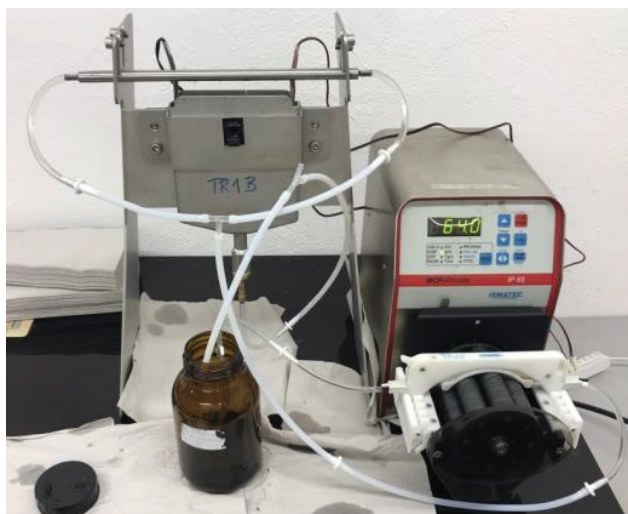
FONTE: O autor (2019).

## 3.2 MÉTODOS DE FOTOXIDAÇÃO

### 3.2.1 Materiais Utilizados

Para realizar a oxidação do formaldeído foi necessária uma bomba da ISMATEC modelo MCP-Process IP 65 com capacidade entre 1 a 7020 mL por minuto e potência era de 150 W. Foi utilizado também um reator de fluxo descendente em inox código TR1B de capacidade aproximada de 200 mL. Também foram usadas mangueiras e conexões em politetrafluoroetileno para conectar a bomba ao reator (com sistema de quebra sifão) como pode ser observado na FIGURA 7. Foram utilizados também um cronômetro e provetas de vários volumes.

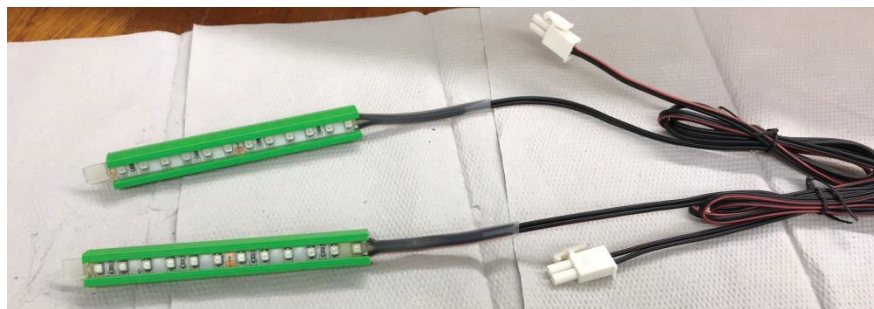
FIGURA 7 - SISTEMA DE FOTOXIDAÇÃO DE FORMALDEIDO



FONTE: O autor (2019).

As lâmpadas em LED de UV-A tinham a capacidade de 1,2 W por conjunto de LED (10 centímetros) ligadas a uma fonte de alimentação LED SL75-24VF, e para prender as placas as lâmpadas de LED foram usados suportes nos quais havia espaço para as lâmpadas de LED e a placa conforme pode ser observado na FIGURA 8.

FIGURA 8 - LÂMPADA DE LED UV-A COM SUPORTE PARA A PLACA



FONTE: O autor (2019).

Foram usados para controle de alguns parâmetros como pH, condutividade, oxigênio dissolvido e potencial redox alguns equipamentos que estão listados no QUADRO 7.

QUADRO 7 - EQUIPAMENTOS UTILIZADOS PARA LEITURA DE PARÂMETROS COMPLEMENTARES

Parâmetro	Equipamento
pH	WTW - pH 340i

Condutividade	WTW - Cond 3110
Oxigênio Dissolvido	WTW - FDO 925
Potencial Redox	WTW - SenTix ORP T 9000 Ag/AgCl 3KCl mol/L Au

FONTE: O autor (2019).

Foi utilizado um agitador magnético da marca IKA LABORTECHNIK modelo Mini MR1 basic com uma barra magnética para a mistura da solução e leitura simultânea de parâmetros como pH e condutividade.

Para aumentar a transmissão das luzes UV para a solução a ser tratada, foram usados 5 tipos de placas de vidro (100 mm x 100 mm x 5 mm) , chamadas de: Bosil; Bosil F60; Bosil F100; UltraClean; UltraClean 300 ppi bs, cujas características são descritas a seguir:

Bosil: produzida de boro silicato, totalmente translúcida (FIGURA 9-A).

Bosil F60: produzida de boro silicato, translúcida somente em seu interior e laterais, superfície porosa nos dois lados de maior área (FIGURA 9-B).

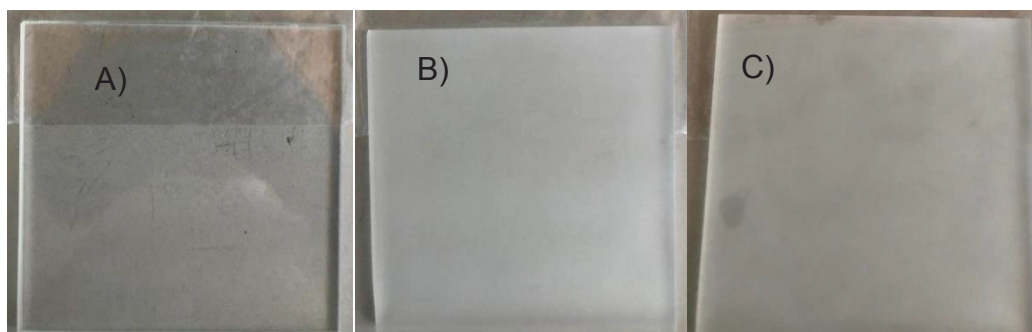
Bosil F100: produzida de boro silicato, translúcida somente em seu interior e laterais, superfície mais porosa que o Bosil F60, nos dois lados de maior área (FIGURA 9-C).

UltraClean: produzida com silicato comum, totalmente translúcida (FIGURA 10-A).

UltraClean 300 ppi bs: produzida com silicato comum, translúcida em seu interior e laterais, possui quadrados com 300 ppi em sua superfície no dois lados de maior área (FIGURA 10-B).

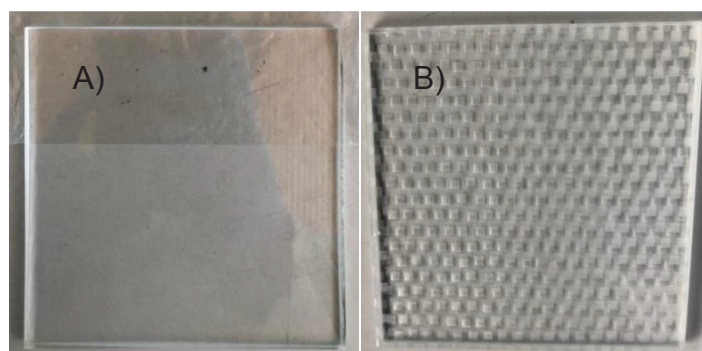
As FIGURAS 9 e 10 mostram, respectivamente, o aspecto das placas Bosil e UltraClean.

FIGURA 9 - PLACAS DE VIDRO COM BOROSILICATO: A) BOSIL; B) BOSIL F60; C) BOSIL F100



FONTE: Adaptado de PATIÑO, (2019a, 2019b, 2019c).

FIGURA 10- PLACAS DE VIDRO: A) ULTRACLEAN B) ULTRACLEAN 300 PPI BS



FONTE: Adaptado de PATIÑO, (2019d, 2019e).

Para a verificação de peróxido de hidrogênio na solução, foram utilizadas fitas de teste de peróxido de hidrogênio (método colorimétrico). Realizou-se testes de concentrações diferentes, de 0,5 a 25 mg/L de  $H_2O_2$  e outro de 1 a 100 mg/L de  $H_2O_2$ , ambos da marca MERK.

Em todas as análises foi utilizado um espectrofotômetro da marca HACH, modelo DR5000. Foram utilizados os equipamentos a seguir: Micropipeta automática da marca EPPENDORF modelo Reference com volume variável de 10 a 100  $\mu$ l, micropipeta automática da marca eppendorf modelo Research plus de volume variável de 0,50 a 5,0 ml e micropipeta automática da marca BRAND modelo Transferpette S de volume variável de 1,0 a 10,0 mL. Pipetas volumétricas (5, 10, 25, 50 mL) e balões volumétricos (20, 25, 50, 100 e 1000 mL). E uma balança semi-analítica da marca SARTÓRIUS e modelo BP 410S. Utilizou-se formaldeído de concentração 37%, da marca ROTH em galão de 2,5 litros.

### 3.2.2 Reagentes

Os reagentes para a fotoxidação do formaldeído são os mesmos do método analítico utilizando ácido cromotrópico, já descrito.

Adicionalmente foi utilizado o peróxido de hidrogênio que possui peso molecular 34,01 g/mol, sua formula linear é  $H_2O_2$  da marca BERND KRAFT com concentração de 35 %.

### 3.2.3 Metodologia da fotoxidação

### 3.2.3.1 Preparação

Com a bomba energizada e o reator instalado, foi necessário fazer as ligações das mangueiras de nylon, para ligar o vaso da sucção da bomba com solução a ser fotoxidada no reator, com sistema de quebra sifão para manter o fluxo constante, a um fluxo de 60 mililitros por minuto, verificado com auxílio de um cronometro e uma proveta. Após verificado o fluxo com água desmineralizada e corrigido, se necessário, a velocidade da bomba, foi instalada a placa com as lâmpadas e Led, e assim todo o sistema de fotoxidação foi testado e deixado pronto para a utilização.

Após o sistema estar funcionando, foi preparada uma solução de limpeza e o sistema foi deixado funcionando por aproximadamente 1 hora para garantir que não houvesse interferência de outros reagentes usados.

### 3.2.3.2 Fotoxidação Ultravioleta

Após ligar o espectrofotômetro DR 5000, aguardou-se alguns minutos até equipamento ficar aquecido. Em seguida, o espectro foi zerado com a matriz (água desmineralizada).

Foram preparadas as soluções-padrão de formaldeído nas concentrações 1000 mg/L e 20 mg/L e solução de ácido cromotrópico 5% (5 g em cada 100 mL). Em seguida foi preparado o branco analítico, conforme descrito a seguir.

Preparo do branco analítico: 1 mL de água desmineralizada foi transferido para um balão volumétrico de 20 mL. Em seguida, adicionou-se 0,14 mL da solução de ácido cromotrópico (5 % peso/volume), 3,66 mL de água deionizada, e sob forte agitação adicionou-se 5,2 mL de ácido sulfúrico (98%) o mais rápido possível. A mistura adquiriu a coloração púrpura. Após 15 minutos em repouso para resfriamento, colocou-se em água corrente de 15 a 30 segundos. Em seguida a solução resultante foi analisada no espectrofotômetro HACH – DR5000, zerando assim o equipamento com o branco do método analítico.

O reator foi montado, colocando-se as mangueiras acopladas na bomba e no reator. A placa foi posicionada com o conjunto de LED dentro do reator. Em seguida, a bomba foi energizada, adicionou-se 310 mL da solução de formaldeído de 20 mg/L dentro do vaso de sucção da bomba, para o qual o líquido da saída do reator

retorna, tornando-se um fluxo fechado. Após adicionado o formaldeído, a bomba foi ligada e a vazão foi testada, utilizando-se um cronômetro e uma proveta. A vazão deve ficar com o valor de 60 mL/min.

Em seguida, a mangueira de saída da bomba foi conectada à entrada do reator, com auxílio de um distribuidor de fluxo de inox com 4 saídas (furos) e duas entradas, como demonstrado na FIGURA 7. A bomba foi ligada e o sistema foi preenchido, o que demorou de 5 a 10 minutos. Após esse tempo foi coletada a primeira amostra de 1 mL (que será a referência inicial da fotoxidação) e transferida para um balão volumétrico de 20 mL identificado.

Em seguida, foi realizada a leitura de pH e condutividade dentro do vaso de sucção da bomba, para então retirar-se uma segunda amostra de 1 mL do vaso de sucção da bomba e transferir para um balão volumétrico de 20 mL identificado. Em seguida, o LED foi ligado para que se iniciasse o processo de fotoxidação.

Nos balões volumétricos de 20 mL com amostras de 1 mL coletadas do vaso de sucção, adicionou-se 0,14 mL de ácido cromotrópico (5 % peso/volume), 3,66 mL de água deionizada, e sob forte agitação adicionou-se 5,2 mL de ácido sulfúrico (98%) rapidamente, e a solução tornou-se púrpura. A solução foi deixada em repouso por 15 minutos e em seguida foi resfriada em água corrente por 15 a 30 segundos. A solução resfriada foi analisada no espectrofotômetro HACH – DR5000, transferindo-se um pequeno volume para a cubeta de 10 mm de quartzo. Foi realizada a varredura de 200 a 800 nm, sendo registrado o valor da absorbância no comprimento de onda 574 nm e de sua integral (fornecida pelo equipamento). Cada leitura foi repetida três vezes.

Foram coletadas amostras do vaso de sucção da bomba a cada 15 min, e o procedimento de análise no espectrofotômetro descrito foi repetido, assim como a análise dos valores de pH e condutividade. A coleta das amostras foi realizada completar o tempo total de 5 horas de fotoxidação, e por fim realizou-se a limpeza do reator.

### 3.2.3.3 Fotoxidação Ultravioleta com peróxido de hidrogênio

A fotoxidação de UV com utilização de  $H_2O_2$  segue procedimento de fotoxidação UV, porém, com uma modificação para aumentar a eficiência do método, descrita abaixo.

A bomba foi ligada e o sistema foi preenchido, deixando o sistema de quebra de sifão na altura adequada, depois de 5 a 10 minutos. Em seguida foi coletada a primeira amostra de 1 mL (que será a condição inicial da fotoxidação, devido à reação rápida com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e transferida para um balão volumétrico de 20 mL identificado. Realizou-se a leitura de pH e condutividade dentro do vazo de sucção da bomba.

Em seguida adiciona-se 2,2 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  com concentração de 1000 mg/L na entrada do reator, e após 1 minuto com a bomba ligada, adicionou-se mais 2,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no vazo de sucção da bomba. Após mais 1 minuto e adicionou-se mais 2,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  na entrada do reator. Após a adição de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , esperou-se 1 minuto e retirou-se uma amostra de 1 mL do vazo de sucção da bomba e transferiu-se para um balão volumétrico de 20 mL identificado. Em seguida o LED foi ligado para ser iniciado o processo de fotoxidação.

As demais etapas foram realizadas da mesma maneira descrita na Fotoxidação UV.

#### 3.2.3.4 Fotoxidação Ultravioleta com peróxido de hidrogênio e pH abaixo de 2,5

A fotoxidação de UV +  $\text{H}_2\text{O}_2$  + pH abaixo de 2,5 segue o procedimento de fotoxidação UV, porém, com modificações para aumentar a eficiência do método, como descrito a seguir.

A bomba foi ligada e o sistema foi preenchido, deixando o sistema de quebra de sifão na altura adequada, depois de 5 a 10 minutos. Em seguida foi coletada a primeira amostra de 1 mL e transferida para um balão volumétrico de 20 mL identificado. Realizou-se a leitura de pH e condutividade dentro do vazo de sucção da bomba.

Em seguida adicionou-se 0,02 mL de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) concentrado e esperou-se 5 minutos. Foi realizada verificação do pH, que deve estar abaixo de 2,5. Caso não estivesse, foi corrigido adicionando-se mais ácido. Em seguida foi coletada a segunda amostra de 1 mL (que será a condição inicial da fotoxidação, devido a reação rápida com  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) e transferida para um balão volumétrico de 20 mL identificado. Foi realizada a leitura de pH e condutividade dentro do vazo de sucção da bomba.

As demais etapas foram realizadas da mesma maneira descrita na Fotoxidação UV + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### 3.2.3.5 Limpeza do sistema de fotoxidação

A limpeza do sistema de fotoxidação foi realizada após o término das 5 horas de oxidação, conforme descrito a seguir.

Todo o volume do sistema foi escoado (reator, mangueiras e vaso de sucção da bomba), e descartado de forma adequada. O vaso de sucção da bomba foi substituído por um frasco contendo aproximadamente 1 litro de água desmineralizada. A água utilizada foi descartada em local adequado. Após passar 1 litro de água pelo sistema, foram adicionados aproximadamente 300 mL de água nesse frasco, volume circulado em sistema fechado por mais 30 minutos. As peças do sistema (placas, lâmpadas de LED e acessórios) foram retiradas e lavadas com água desmineralizada e em seguida colocadas em uma solução de peróxido de hidrogênio para limpeza. A solução de limpeza foi preparada da seguinte maneira: 1 mL da solução de peróxido a 35% foi transferido para um balão volumétrico de 1000 mL, avolumou-se para 1 litro. A solução foi agitada e transferida para um frasco identificado.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE FORMALDEÍDO

Foram avaliados para testes três métodos analíticos para determinar a quantidade de formaldeído, primeiramente através da literatura e posteriormente testados para a confirmação de sua efetividade na sequência os processos fotoxidativos foram realizados. No qual serão descritos os resultados apresentados por cada um dos métodos analíticos testados.

Os três métodos escolhidos tinham como exigência mínima ser realizado em um espectrofotômetro. Pois as análises espectrofotométricas tem um custo menor e fácil de reproduzir. Nesse estudo foi utilizado um espectrofotômetro HACH DR5000.

#### 4.1.1 Método analítico utilizando 3-metil 2 benzotiazolinona hidrocloreto de hidrazona

Para a metodologia analítica de MBTH foi adaptado de Lipscher; Deuber, (s.d.); Velikonja et al., (1995), para a quantificação de formaldeído utilizando um espectrofotômetro. E seguindo a metodologia descrita, foi montada a curva de calibração deste método. Foi realizada uma varredura para determinação do comprimento de onda ótimo para leitura de absorbância. A literatura sugere como comprimento de onda 632 nm. Em seguida foi construída uma curva analítica para determinação de formaldeído.

As concentrações que apresentaram um comportamento linear foram entre 0,001 a 0,1 mg/L de formaldeído (TABELA 4). A diferença apresentada é que quanto maior o tamanho da cubeta, maior o caminho óptico, e o resultado disso é um maior valor observado na absorbância resultante.

TABELA 4 – CONCENTRAÇÃO E RESPECTIVAS LEITURAS DE ABSORBÂNCIA NO MÉTODO DE MBTH NOS DIFERENTES TAMANHOS DE CUBETA DE QUARTZO

Concentração (mg/L)	Absorbância		
	Cubeta 50 mm	Cubeta 10 mm	Cubeta 2 mm
0,0001	0,0040	0,0040	0,0037
0,001	0,0037	0,0037	0,0037
0,01	0,0123	0,0123	0,0113

0,05	0,0543	0,0530	0,0490
0,1	0,1003	0,0970	0,0900
0,5	0,2133	0,2067	0,1907
1	0,2110	0,2040	0,1880
5	0,0817	0,0793	0,0733
10	0,0493	0,0477	0,0447
20	0,0230	0,0225	0,0210
40	0,0117	0,0110	0,0107

Fonte: O autor (2019).

As absorvâncias obtidas em cada cubeta, foram plotadas em função da concentração (FIGURA 12) e obtiveram uma coeficiente de correlação (R) de cubeta de 50 mm - 0,99949; cubeta de 10 mm - 0,99945; e cubeta de 2 mm - 0,99955. Isso significa que, a curva tem uma ótima correlação entre a absorvância e a concentração.

Para a montagem dos gráficos da curva de calibração desse método foram utilizados os padrões de 0,0001 a 20 mg/L (FIGURA 11). Os números nos frascos representam a ordem dos padrões, no qual o frasco número um, possui a menor concentração e o número 11 possui a maior concentração.

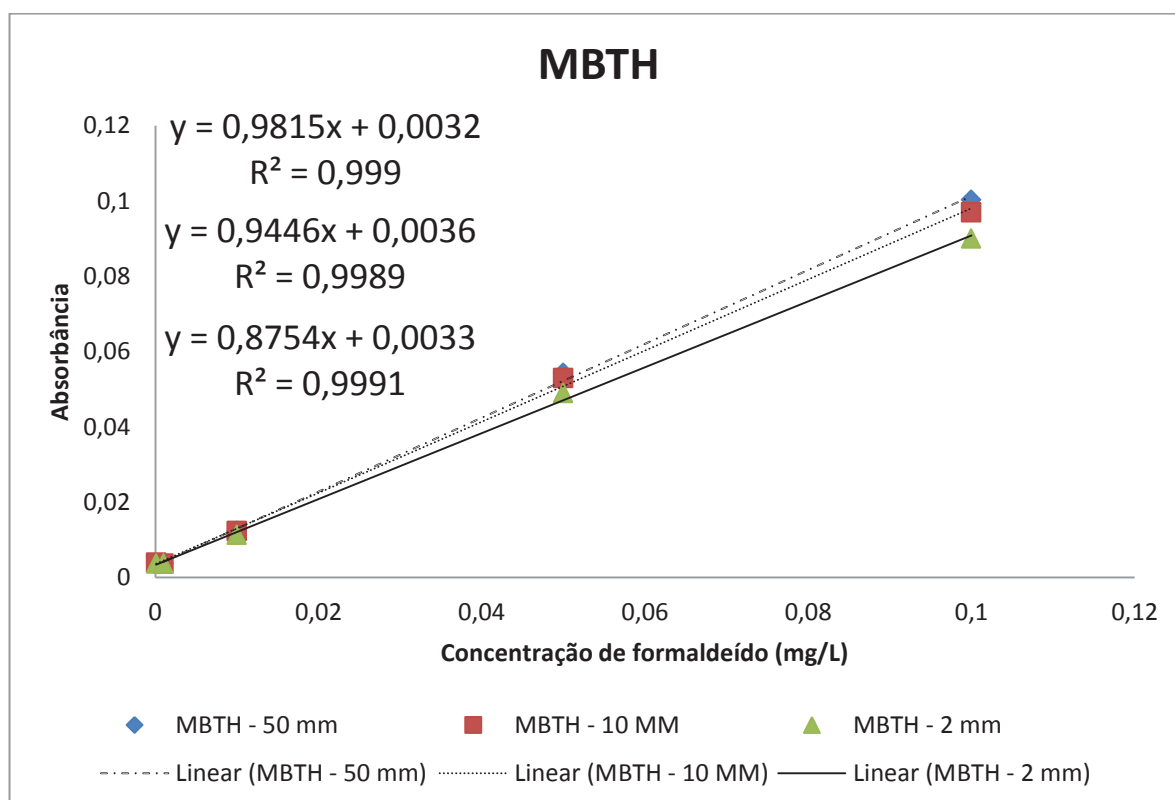
Porém, as concentrações que apresentaram um perfil linear, foram somente de 0,001 á 0,1, conforme o FIGURA 11. Mesmo seguindo a metodologia descrita por Velikonja et al., (1995), não foi possível atingir a concentração máxima de 4 mg/L que o autor menciona em seu trabalho. Pois a coloração azul que apareceu demonstra que a reação foi completada, apareceu somente até a concentração de 1,0 mg/L, e o valor desse padrão era inferior a concentração do padrão de 0,5 mg/L.

FIGURA 11 - PREPARAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO MÉTODO MBTH



Fonte: O autor (2019).

FIGURA 12 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DO MÉTODO MBTH COM CUBETAS DE 50 MM; 10 MM; E 2 MM;



Fonte: O autor (2019).

Esse método apresentou uma relação linear em uma faixa de concentração muito baixa para a caracterização da concentração de formaldeído desejada.

Os resultados desse trabalho na utilização do método MBTH foram comparados com Velikonja et al., (1995) (TABELA 5) e foi observado que a regressão linear de todas as cubetas ficaram acima da literatura, e os dados da equação de regressão linear, ficou muito diferente da literatura. Outro fator importante é o desvio padrão (S), que neste trabalho foi muito inferior ao apresentado pela literatura.

TABELA 5 - Comparação entre resultados do método MBTH

Fonte	Cubeta	a	b	r	$S_{y,x}$
Velikonja et al., (1995)	-	0,0004	0,1912	0,9998	0,004000
Este trabalho	50 mm	0,9815	0,0032	0,99949	0,000577
Este trabalho	10 mm	0,9989	0,0036	0,99945	0,000346
Este trabalho	2 mm	0,8754	0,0033	0,99955	0,000462

Fonte: O autor (2019).

A melhor curva nesse método foi executada com a cubeta de 50 mm pois apresenta uma maior absorvância, sendo mais significativo para a análise quantitativa do resultado.

Porém, para utilizar esse método seria necessário fazer a diluição das amostras de formaldeído, e isso, poderia trazer interferência para a análise. A maior limitação desse método é a distância que ele apresentou em relação a concentração testada neste trabalho. Pois segundo Velikonja et al., (1995), a faixa de concentração atingida pelo método seria de 0,06 até 20 mg/L de formaldeído. No entanto, neste trabalho só foi achado uma regressão linear entre 0,001 á 0,1 mg/L.

Considerando esses fatores, essa metodologia de avaliação de formaldeído foi descartada por não atingir a concentração de formaldeído necessária para avaliação deste trabalho.

#### 4.1.2 Método com 4-Amino 3-penten 2-ona

O método de 4-Amino 3-penten 2-ona (Fluoral P) foi adaptado de Loh; Chong; Ahmad, (2007); Pinheiro et al., (2004); Teixeira et al., (2004) para a quantificação de formaldeído por espectrofotômetro. Foi executado o procedimento descrito da curva de calibração, adicionalmente foram feitas as leituras em três cubetas de quartzo diferentes (2 mm, 10 mm e 50 mm) (TABELA 6).

A curva com a cubeta de 2 mm não apresentou uma correlação linear. Pois devido ao caminho óptico ser muito pequeno (2 mm), normalmente utilizado para altas concentrações, a absorvância foi muito baixa ficando abaixo do esperado para a leitura no espectrofotômetro, resultando na não linearização dessa curva. Para tanto, essa curva de 2 mm foi desprezada.

TABELA 6 - CONCENTRAÇÃO E RESPECTIVAS LEITURAS DE ABSORBÂNCIA NO MÉTODO DE FLUORAL-P NOS DIFERENTES TAMANHOS DE CUBETA DE QUARTZO

Concentração (mg/L)	Absorbância		
	Cubeta 50 mm	Cubeta 10 mm	Cubeta 2 mm
0,0001	0,0010	0,0000	0,0010
0,001	0,0070	0,0003	0,0000
0,01	0,0000	0,0010	0,0000
0,05	0,0013	0,0010	0,0000
0,1	0,0007	0,0000	0,0000
0,5	0,0003	0,0000	0,0010
1	0,0020	0,0017	0,0020

5	0,0070	0,0030	0,0020
10	0,0113	0,0050	0,0020
20	0,0310	0,0070	0,0010
40	-	0,0110	0,0013

Fonte: O autor (2019).

As absorvâncias obtidas em cada cubeta, foram plotadas em função da concentração (GRÁFICO 2) e obtiveram uma coeficiente de correlação (R) de A) 0,9731; B) 0,9801; e C) 0,7262. Isso significa que, as curvas A e B tem uma ótima correlação entre a absorvância e a concentração. O que não ocorreu com a curva C.

Para a montagem dos gráficos da curva de calibração desse método foram utilizados os padrões de 0,0001 a 20 mg/L (FIGURA 13). A numeração dos frascos corresponde às concentrações apresentadas na metodologia deste método (QUADRO 5). Portanto, foi acrescentado uma nova concentração de 40 mg/L na curva de calibração das cubetas de 2 e 10 mm, para verificar se o método responderia de forma satisfatória, representado na FIGURA 13 como o balão volumétrico número 11. Essa inclusão de concentração apresentou uma melhora significativa na regressão linear da cubeta de 10 mm. A utilização da concentração de 40 mg/L não trouxe o mesmo resultado que na cubeta de 10 mm. Observou-se na cubeta de 50 mm que o ponto apresentou uma saturação, devido ao grande volume de solução, mantendo o valor muito próximo a absorvância da concentração anterior (20 mg/L), sendo assim descartado.

FIGURA 13 – PREPARAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO MÉTODO FLUORAL-P

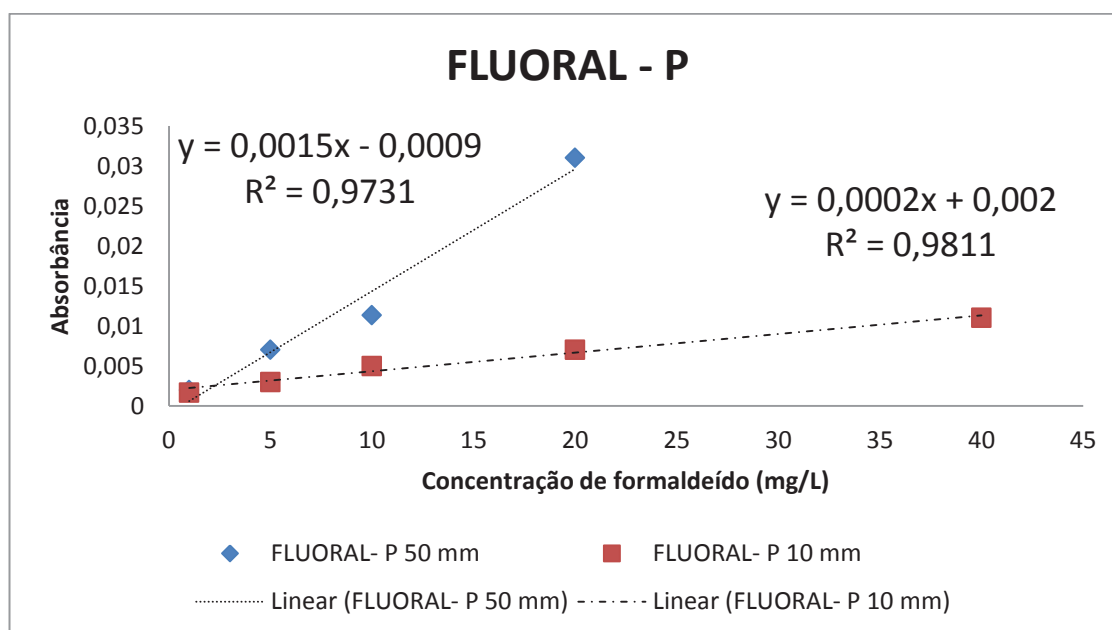


Fonte: O autor (2019).

Os resultados apresentados por Loh; Chong; Ahmad (2007), demonstram que uma faixa de 0,00 até 3,60 mg/L e que poderiam ser estendidos até 20 mg/L. A diferença entre as absorvâncias desde trabalho e do trabalho de Loh; Chong; Ahmad (2007) demonstram uma grande diferença. Isso é devido ao reagente Fluoral-P pois na literatura ele foi preparado por meio de reações no próprio laboratório, e neste trabalho ele foi comprado pronto. E isso enfraqueceu o reagente, pois até a chegada ao laboratório ele não foi mantido sob refrigeração.

A coloração de formação do complexo de Fluoral-P com formaldeído é verde-amarelado. E conforme pode ser observado na FIGURA 13, essa coloração não apareceu. Causado pela baixa concentração e também pelo enfraquecimento do reagente pelo transporte.

FIGURA 14 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DO MÉTODO FLUORAL - P COM AS CUBETAS DE 50 MM; 10 MM;



Fonte: O autor (2019).

As concentrações abaixo de 1,0 mg/L de formaldeído, apresentaram valores incompatíveis com sua concentração, demonstrando problemas com a baixa concentração e consequentemente baixa absorvância. Desta forma, somente os valores que apresentavam uma regressão linear foram plotados. Com isso, esse método analítico apresentou uma boa correlação linear (curvas de calibração com cubeta de 50 mm e 10 mm), e na faixa de concentração de formaldeído necessária

no estudo. A curva de calibração com cubeta de 2 mm, não seguiu uma regressão linear.

Esse método apresentou uma baixa absorvância em resposta da concentração de formaldeído, essa baixa absorvância poderia ser mascarada por algum interferente desse método, interferindo na quantificação do formaldeído. Pois esse método foi uma adaptação do método de fluorescência. Essa adaptação não obteve-se o resultado esperado, porém, foi melhor que o esperado, sendo utilizado em equipamento diferente do descrito por Loh; Chong; Ahmad, (2007); Pinheiro et al., (2004); Teixeira et al., (2004). Outro fator importante foi a não correção do pH da solução, a média do pH da água utilizada foi de 5,0. E como descreve Loh; Chong; Ahmad (2007) o melhor potencial para o método seria com pH 7,0.

Em consideração com os problemas já mencionados, esse método foi descartado para a avaliação de formaldeído e subsequente suas oxidações.

#### 4.1.3 Método utilizando Ácido Cromotrópico

O método utilizando ácido cromotrópico foi adaptado de Shariati-Rad; Irandoust; Mozaffarinia (2016). Assim como os outros dois métodos foram seguidas as mesmas concentrações de padrões para a comparação de qual método seria escolhido para a quantificação de formaldeído. A metodologia descrita por Gigante et al. (2004), necessitaria de uma aparelho de micro-ondas, isso inviabilizou os testes com esse método.

As concentrações utilizadas foram de 0,0001 mg/L até 20 mg/L de formaldeído (TABELA 6). Foram utilizados três cubetas diferentes (50 mm, 10 mm e 2 mm). Em relação as três cubetas, quanto maior o tamanho da cubeta, menor o alcance de concentrações foi observado, ou seja, a absorvância aumenta com o tamanho da cubeta ou seja, aumenta a quantidade de substância a ser analisada, e em alguns casos a capacidade de leitura do espectrofotômetro foi excedida. Por exemplo, a concentração máxima na curva com a cubeta de 50 mm foi de 1 mg/L, a concentração máxima da curva com a de 10 mm foi de 5 mg/L, e a de 2 mm a máxima observada foi de 20 mg/L. Para esse método, a melhor resposta foi observada com a cubeta de 10 mm.

A maior absorvância para a reação entre o ácido cromotrópico e formaldeído já registrada foi 572 nm (VELIKONJA et al., 1995), 574 nm (SHARIATI-RAD;

IRANDOUST; MOZAFFARINIA, 2016) e 578 nm (SAWICKI; HAUSER; MCPHERSON, 1962). Nas varreduras efetuadas experimentalmente foi observado que a maioria dos picos estava em 574 nm.

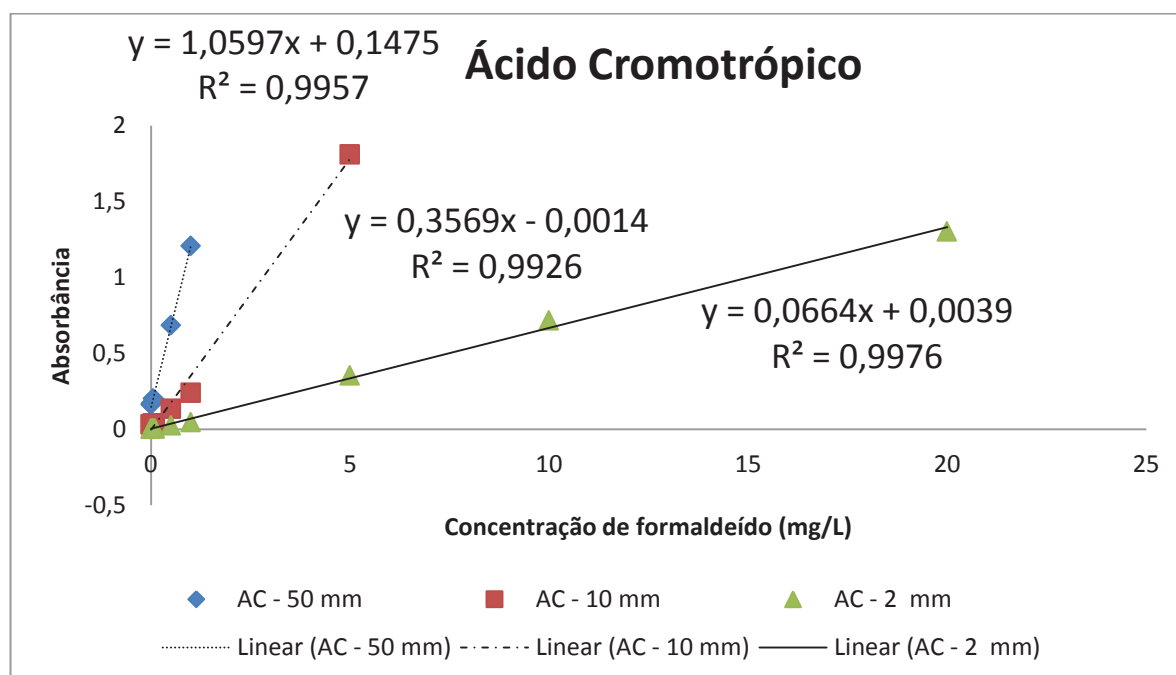
TABELA 7 - CONCENTRAÇÃO E RESPECTIVAS LEITURAS DE ABSORBÂNCIA NO MÉTODO DE ÁCIDO CROMOTRÓPICO NOS DIFERENTES TAMANHOS DE CUBETA DE QUARTZO

Concentração (mg/L)	Absorbância		
	Cubeta 50 mm	Cubeta 10 mm	Cubeta 2 mm
0,0001	0,1650	0,0330	0,0040
0,001	0,1637	0,0337	0,0030
0,01	0,1730	0,0347	0,0050
0,05	0,2023	0,0400	0,0067
0,1	0,1950	0,0387	0,0050
0,5	0,6850	0,1360	0,0260
1	1,2090	0,2403	0,0480
5	-	1,8100	0,3540
10	-	-	0,7173
20	-	-	1,3037

Fonte: O autor (2019).

As absorbâncias obtidas em cada cubeta, foram plotadas em função da concentração (FIGURA 15) e obtiveram um coeficiente de correlação (R) de A) 0,9957; B) 0,9926; e C) 0,9976. Dos métodos testados, esse método apresentou a melhor correlação linear (R). As curvas de calibração obtidas nas três cubetas de tamanhos diferentes, foram obtidas seguindo as concentrações da TABELA 6. Nos intervalos, o qual foram observados linearidade, foram retirados. Essa diferença de concentração linear é causada pelo volume de amostra que a irradiação UV necessita atravessar.

FIGURA 15 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DO MÉTODO ÁCIDO CROMOTRÓPICO COM CUBETAS DE 50 MM; 10 MM; E 2 MM;



FONTE: O autor (2019).

Considerando o como fatorcomparador o método com ácido cromotrópico foi o método com as melhores respostas. Podendo citar a correlação linear (R), que foi a melhor entre os métodos. Utilizando a cubeta de 50 mm foi possível analisar 0,0001 - 1 mg/L, com a cubeta de 10 mm foi possível de 0,001 - 5 mg/L e a de 2 mm de 0,001 - 20 mg/L.

O coeficiente de absorvidade molar ( $\epsilon$ ) (Equação 20), pode ser usado para comparar entre os diferentes tipos de cubetas estudados. Foi utilizado como exemplo a concentração de 0,5 mg/L da cubeta de 50 mm (Equação 21).

$$\epsilon = \frac{A}{c \cdot l} = \frac{L}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \quad [20]$$

$$\epsilon = \frac{0,685}{1,665 \cdot 10^{-5} \cdot 5,0} = 8228,2 \frac{L}{\text{mol} \cdot \text{cm}} \quad [21]$$

Onde o  $\epsilon$  é coeficiente de absorvidade molar (L / mol · cm), A é absorbância, c é a concentração molar da espécie e l é o comprimento atravessado pelo feixe de radiação (caminho óptico).

Como pode ser observado os coeficientes de absorvidade molar que estão em azul (TABELA 7), demonstram similaridade entre os diferentes tamanhos de

cubetas. Com essa similaridade é possível afirmar que a Lei de Beer é seguida. E a metodologia analítica com ácido cromotrópico foi à única que apresentou correlação similar entre as curvas.

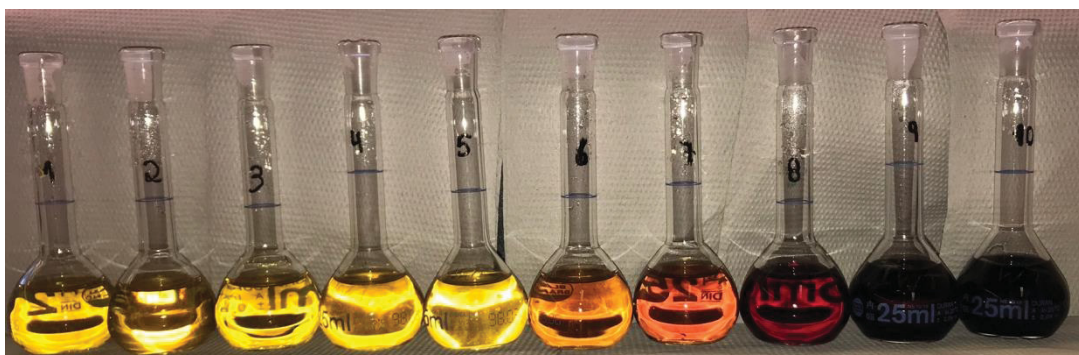
TABELA 8 - COEFICIENTE DE ABSORTIVIDADE MOLAR DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DE ÁC. CROMOTRÓPICO

Numero do Frasco	Concentração (mg/L)	Concentração Molar (mol/L)	Absortividade Molar ( $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ )		
			Cubeta 50 mm	Cubeta 10 mm	Cubeta 2 mm
1	0,0001	3,33E-09	9909900,0	9909900,0	6006000,0
2	0,001	3,33E-08	982982,0	1011010,0	450450,0
3	0,01	3,33E-07	103903,8	104104,0	75075,0
4	0,05	1,665E-06	24304,3	24024,0	20020,0
5	0,1	3,33E-06	11711,7	11611,6	7507,5
6	0,5	1,665E-05	8228,2	8168,2	7807,8
7	1	3,33E-05	7261,3	7217,2	7207,2
8	5	0,0001665	-	10870,9	10630,6
9	10	0,000333	-	-	10770,8
10	20	0,000666001	-	-	9787,3

FONTE: O autor (2019).

Para a montagem dos gráficos da curva de calibração desse método foram utilizados os padrões de 0,0001 a 20 mg/L (FIGURA 16). A coloração tem tons purpuras nas concentrações mais altas, indicando um possível problema de contaminação, que será tratado separadamente.

FIGURA 16 - PREPARAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO MÉTODO ÁC. CROMOTRÓPICO



FONTE: O autor (2019).

Levando em consideração os ótimos resultados pelo método de ácido cromotrópico foram realizadas duas novas curvas para atender os limites de

concentração que seriam utilizados para a decomposição de formaldeído (TABELA 9), e visando a concentração utilizada para os testes, foi mudada a curva de calibração para atender as concentrações similares para uma melhor resposta da análise quantitativa.

TABELA 9 - CONCENTRAÇÃO E RESPECTIVAS LEITURAS DE ABSORBÂNCIA PARA A CURVA E CALIBRAÇÃO DO MÉTODO DE ÁCIDO CROMOTRÓPICO

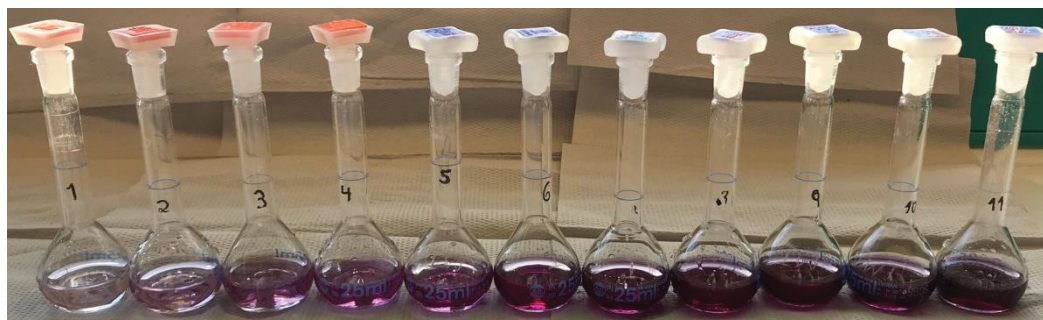
Concentração (mg/L)	Absorbância (Cubeta 10 mm)			Desvio Padrão
	Curva 11.03.19	Curva 09.04.19	Curva Calibração	
0,1	0,0750	0,0550	0,0650	0,011
0,25	0,1700	0,1600	0,1650	0,005
0,5	0,3400	0,3473	0,3440	0,004
0,75	0,4950	0,5150	0,5050	0,011
1	0,6610	0,6500	0,6560	0,006
2	1,2560	1,3053	1,2810	0,027
4	2,2260	2,2597	2,2430	0,019

FONTE: O autor (2019).

Diferente do que apareceu na primeira curva de calibração desse método, a coloração púrpura apareceu em todos os padrões. Isso comprova a completa reação de ácido cromotrópico com formaldeído em meio ácido um dibenzoxantilium mocêntrico de cor púrpura (FIGURA 17) é formado (SAWICKI; HAUSER; MCPHERSON, 1962; SHARIATI-RAD; IRANDOUST; MOZAFFARINIA, 2016). No qual essa reação segue a lei de Beer-Lambert.

O desvio padrão dessa curva de calibração foi baixo, demonstrando que o método tem como resposta valores próximos a sua média. Indicando que o método tem resultados muito próximos dos resultados esperados.

FIGURA 17 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DO MÉTODO ÁC. CROMOTRÓPICO



FONTE: O autor (2019).

Os frascos para a leitura da curva de calibração foram enumerados em ordem crescente, e suas concentrações vão de 0,10 mg/L de formaldeído até 8,00 mg/L (QUADRO 8). As curvas tiveram problemas com concentrações acima de 5,00 mg/L, ficaram muito próximo de extrapolar o limite do equipamento, por esse motivo essas concentrações foram excluídas das curvas de calibrações, pois, iriam alterar negativamente as curvas, prejudicando os resultados dos testes.

QUADRO 8 - CONCENTRAÇÃO DE FORMALDEÍDO PARA ELABORAÇÃO DA CURVA DE CALIBRAÇÃO DO ÁCIDO CROMOTRÓPICO

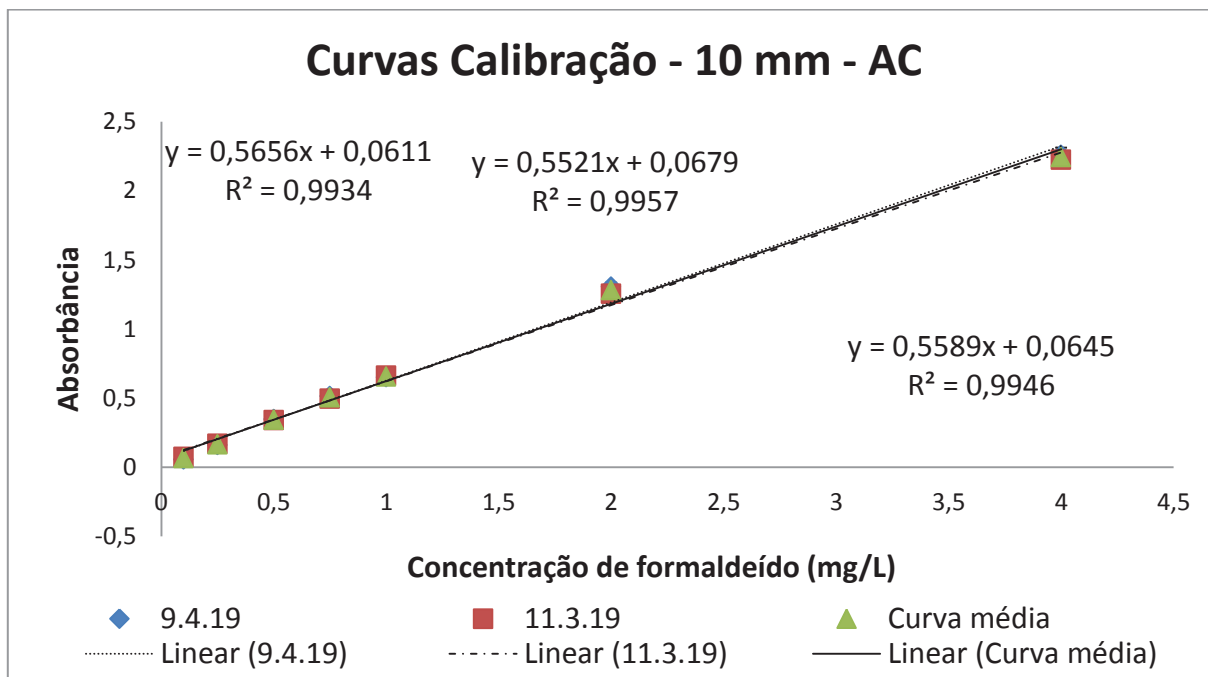
Nº do frasco	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Concentração (mg/L)	0,10	0,25	0,50	0,75	1,00	2,00	4,00	5,00	6,00	7,00	8,00

FONTE: O autor (2019).

As novas curvas de calibração foram elaboradas com concentrações de 0,1 mg/L á 4 mg/L de formaldeído (FIGURA 18). As concentrações escolhidas foram baseadas no método analítico, pois, a solução a ser analisada já diluída dez vezes, e com isso, a concentração da solução de trabalho que era de 20 mg/L passam a ser 2 mg/L no momento da preparação para a análise. Para isso foi construído uma nova curva de calibração que conseguisse acompanhar toda a decomposição com concentração inicial de 0,1 mg/L até 4 mg/L. Em consideração que a contração máxima, nessa metodologia, que seria de 2 mg/L o ponto máximo da curva foi de 4 mg/L, para comprovar a linearidade da curva, demonstrado na primeira curva de calibração testada, e confirmado na segunda curva de calibração, corroborada pelo Shariati-Rad; Irandoust; Mozaffarinia, (2016), que chegou a uma concetração máxima de 7 mg/L.

Foi obtido uma coeficiente de correlação (R) do dia 11.03 - 0,9978; dia 09.04 - 0,9967; e curva média - 0,9973. Isso significa que, as curvas A e B tem uma alta correlação entre a absorbância e a concentração. Quanto mais o R está próximo de 1,0000, mais próximo da concentração real estará, seguindo os métodos. A curva C é a junção das duas curvas de calibração do método.

FIGURA 18 - CURVA DE CALIBRAÇÃO DO MÉTODO ÁCIDO CROMOTRÓPICO: CURVA – 10 MM - 11.3.19; CURVA – 10 MM - 9.4.19; CURVA DE CALIBRAÇÃO MÉDIA – 10 MM

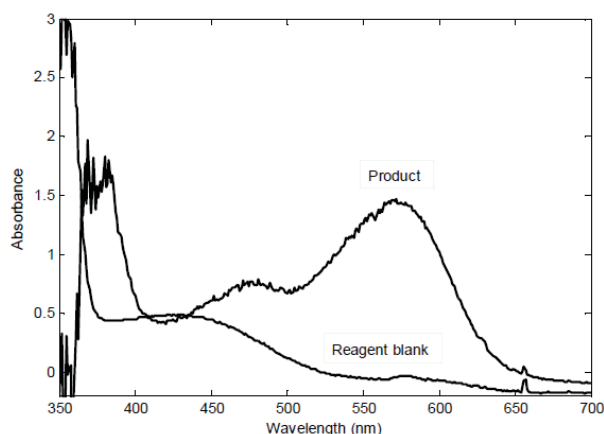


FONTE: O autor (2019).

As curvas foram feitas em dias diferentes, uma no dia 11/03/19 e a outra em 09/04/19, mostrando que mesmo em dias diferentes (mantendo-se o analista e os reagentes – soluções novas, preparadas todos os dias) o método apresentou em duas curvas em dias diferentes um resultado muito próximo.

Para comprovar que os resultados estão dentro do esperado, há uma comparação de uma amostra de formaldeído analisado por Shariati-Rad; Irandoust; Mozaffarinia (2016) (FIGURA 19) mostrando o comportamento do reagente branco (todos os reagentes para a análise são utilizados, porém o volume da solução de formaldeído é substituído por água, para tirar qualquer ruído ou interferência que possa atrapalhar a análise) e o produto é a curva com uma a reação dos reagentes com formaldeído em uma solução de 3 mg/L., e a representação da curva de calibração feita no dia 09/04/19 (FIGURA 20).

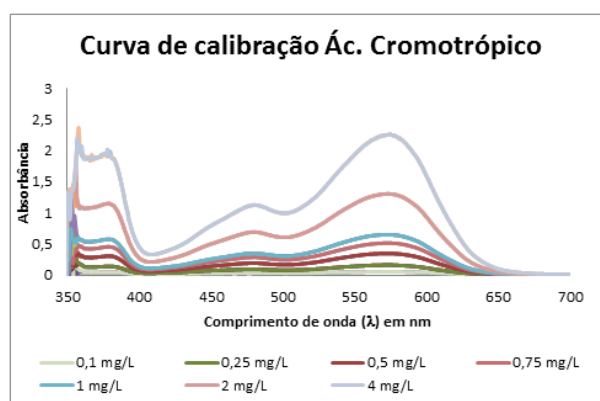
FIGURA 19 – ESPECTROGRAMA DE UMA SOLUÇÃO DE FORMALDEÍDO COM ÁCIDO CROMOTRÓPICO



FONTE: SHARIATI-RAD; IRANDOUST; MOZAFFARINIA (2016).

Há pequenas diferenças devido ao fato de ser uma adaptação do método, porém, seu princípio de funcionamento assim como a otimização do método obtido por Shariati-Rad; Irandoust; Mozaffarinia (2016), foram mantidas e novas otimizações foram feitas para obter o melhor resultado.

FIGURA 20 – ESPECTROGRAMA DE UMA CURVA DE CALIBRAÇÃO DE ÁCIDO CROMOTRÓPICO



FONTE: O autor (2019).

Os dados em resumo da elaboração da curva analítica podem ser observados na TABELA 10, onde se apresentam o alcance do método utilizados nesse trabalho, com o método de ácido cromotrópico com uma cubeta de 10 mm de caminho óptico, comparativamente com os obtidos por Shariati-Rad; Irandoust; Mozaffarinia (2016). Os limites de detecção (LD) e limites de quantificação (LQ) dentre outras informações importantes. Os da metodologia de Shariati-Rad; Irandoust; Mozaffarinia (2016) apresentaram uma maior faixa de abrangência de concentração

de formaldeído se comparado com este trabalho, assim como, menor limite de detecção e quantificação. Porém, no mesmo comprimento de onda foi observado uma melhor coeficiente de correlação (r) que a literatura.

TABELA 10 - DADOS COMPARATIVOS DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Parâmetros	Este Trabalho	Shariati-Rad; Irandoust; Mozaffarinia, (2016)
	Resultados	Resultados
Alcance Linear (mg/L)	0,5 – 4,0	0,003 – 7,0
Limite de detecção (LD) (mg/L)	0,126	0,0050
Limite de quantificação (LQ) (mg/L)	0,382	0,0162
Coeficiente angular	0,5589	0,3990
Coeficiente linear	0,0645	0,0020
Coeficiente de correlação (r)	0,9973	0,9810
$\lambda_{\max}$ (nm)	574	574

FONTE: O autor (2019).

Na decomposição foi utilizado o padrão de 20 mg/L de formaldeído, porém, como na análise foi retirado de 1 mL e esse volume foi transferido para uma balão volumétrico de 10 mL e avoluma-lo, constitui o fato que foi diluido as amostras em dez vezes, ou seja, a concentração que estava sendo analisada era de apenas 2 mg/L. Isso foi determinante para a utilização desse método e desta curva. Estando no melhor ponto de avaliação do método apresentado.

#### 4.1.3.1 Limite de detecção

O limite de detecção (LD) é determinado utilizando um procedimento experimental, e é definido com a menor porção de uma substância que pode ser identificada, porém, não é necessário quantificar essa substância (ICH, 2005; INMETRO, 2018).

Dentre as três possibilidades (método visual, método da relação sinal-ruído e método baseado em parâmetros da curva analítica) de calcular o LD (ICH, 2005; INMETRO, 2018; RIBANI et al., 2004), o método escolhido foi método baseado em parâmetros da curva analítica, pois era o mais viável para se obter o LD . O limite de

detecção pode ser expresso pela Equação 21 (ICH, 2005; INMETRO, 2018; RIBANI et al., 2004):

$$LD = 3,3 \frac{\sigma}{S} \quad [22]$$

$$LD = 3,3 \frac{0,0214}{0,5889} = 0,126 \text{ mg/L} \quad [23]$$

Onde o  $\sigma$  é o desvio padrão do branco (TABELA 11) e o S é o coeficiente angular da curva de calibração (TABELA 10). Com base na equação 23 pode - se obter o valor de 0,126 mg/L.

Os cálculos de LD e LQ foram baseados nos resultados amostrais do método, dados dos brancos das curvas de calibrações já demonstrados nesse trabalho (TABELA 10).

TABELA 11 – RESULTADOS DOS BRANCOS UTILIZADOS PARA O CÁLCULO DO LIMITE DE DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO

Resultados dos brancos das curvas de calibração		Unidade
Branco 1 - 11.3	0,012	mg/L
Branco 2 - 11.3	0,011	mg/L
Branco 3 - 11.3	0,011	mg/L
Branco 1 - 09.4	0,051	mg/L
Branco 2 - 09.4	0,05	mg/L
Branco 3 - 09.4	0,05	mg/L
<b>Média</b>	<b>0,0308</b>	mg/L
<b>Desvio Padrão</b>	<b>0,0214</b>	mg/L

FONTE: O autor (2019).

#### 4.1.3.2 Limites de quantificação

O limite de quantificação (LQ) representa a menor concentração de uma substância que pode ser medida em uma exame (ICH, 2005; INMETRO, 2018).

Assim como o LD, o LQ pode ser obtido através de três métodos (método visual, método da relação sinal-ruído e método baseado em parâmetros da curva analítica). Novamente o método escolhido foi o método baseado em parâmetros da curva analítica. Ele foi escolhido pois apresenta todos os dados da curva que foi elaborada experimentalmente, por isso se encaixa melhor no método experimental

tal, qual a curva de calibração. O limite de quantificação pode ser expresso pela Equação 24 (ICH, 2005; INMETRO, 2018; RIBANI et al., 2004):

$$LQ = 10 \frac{\sigma}{S} \quad [24]$$

$$LQ = 10 \frac{0,0214}{0,5589} = 0,382 \text{ mg/L} \quad [25]$$

Onde o  $\sigma$  é o desvio padrão do branco (TABELA 11) e o S é o coeficiente angular da curva de calibração (TABELA 10). Com base na equação 25 pode se obter o valor de 0,382 mg/L.

Segundo Shariati-Rad; Irandoust; Mozaffarinia (2016) o limite máximo é de 7 mg/L, o que foi comprovado pelos resultados apresentados, porém, o que foi observado por esse trabalho foi que o limite máximo de quantificação foi ainda menor, apenas 4 mg/L de formaldeído pelas limitações do equipamento com a cubeta de 10 mm. Pois ao utilizar a concentração de 5 mg/L já extrapolava a absorbância máxima do equipamento, causando um valor de resposta igual as concentrações de 6, 7 e 8 mg/L. Caso seja necessário uma avaliação com maiores concentrações deve ser utilizado o a cubeta de 2 mm, ou menores concentrações pode ser utilizado a cubeta de 50 mm. Pois trocando a cubeta, se tem mais flexibilidade e bons resultados em ambos caminhos opticos.

#### 4.1.3.3 Estudo de Interferentes

Para a minimização dos problemas em relação à quantificação ou problemas de interferentes na análise, o ácido sulfúrico utilizado nesse trabalho foi o mesmo que para análise de nitrito e nitrato, que possui em sua composição compostos citados na TABELA 12. Porém, os valores apresentados na composição do ácido eram valores muito inferiores as concentrações que causariam problemas para a quantificação de formaldeído.

TABELA 12 CONCENTRAÇÕES MÁXIMAS PERMITIDAS PARA EVITAR INTERFERÊNCIA NA DETERMINAÇÃO DE FORMALDEÍDO

<b>Interferentes</b>	<b>Limite de tolerância (mg/L)</b>	<b>Limite interferentes no ácido sulfúrico (máximos) (mg/L)</b>
Fe <sup>3+</sup>	1	0,10
Fe <sup>2+</sup>	50	0,10

Mg <sup>2+</sup>	100	0,05
Ca <sup>2+</sup>	50	0,10
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	20	0,2
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	5	-
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	5	-
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	100	-
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1	-
CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	50	-
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	200	-
CH <sub>3</sub> COOH	> 2000	-
CH <sub>3</sub> CHO	50	-

FONTE: Adaptado de SHARIATI-RAD; IRANDOUST; MOZAFFARINIA (2016).

A problemática de o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ser considerada um interferente do método apresentado por Shariati-Rad; Irandoust; Mozaffarinia, (2016), deixou em xeque a utilização do método. Porém, foram testados dois produtos (sulfato de sódio - Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e ácido ascórbico - vitamina C) para a eliminação de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> antes de sua quantificação.

O Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por possuir grande quantidade de sulfato, apresentou interferência relevante, e o resultado foi a modificação da coloração, que por sua vez altera a absorvância desse método. Foram testados concentrações acima e abaixo da quantidade necessária para a eliminação total de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. O mesmo efeito foi verificado para o ácido ascórbico (vitamina C), porém, não foi causado pelo sulfato.

Como teste de interferência de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, foi executado um teste com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, e o resultado foi similar a absorvância normal observada nas curvas de calibração, demonstrando que não houve interferência significativa para a quantificação da formaldeído. No trabalho de Guimarães et al. (2012), pode foi observado que no início do processo de decomposição a concentração estava em um dado valor, e após a adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> houve uma queda brusca da concentração nos primeiros minutos. Comparativamente neste trabalho teve o mesmo efeito, considerando que não houve interferência do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, pois em um trabalho similar com outro método analítico apresentou o mesmo efeito.

Para verificar os reagentes, o primeiro item a ser testado foi o ácido sulfúrico, pois os primeiros testes com a metodologia foram feitos com ácido concentrado (98%) no qual foi obtidos bons resultados, e na sequência foi fornecido ácido sulfúrico diluído (50%), que apresentou diferença na absorvância, para verificar a

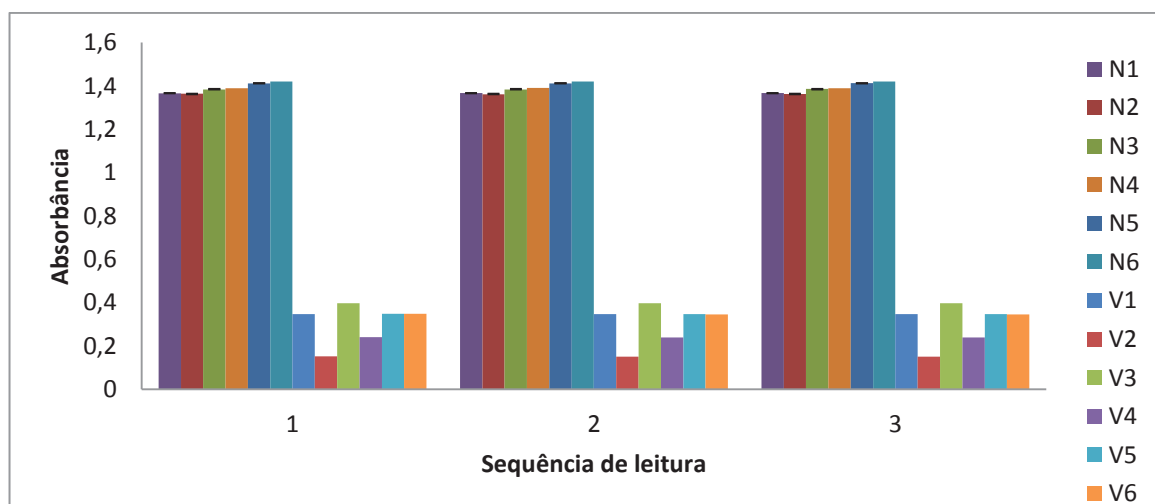
sua eficiência de ambos. O resultado pode ser visto na FIGURA 21. O teste quantitativo (FIGURA 22) demonstrou que com o ácido diluído, além de ter maior variação entre as amostras não apresentou a absorbância esperada, uma vez que ficou muito abaixo se comparada com o resultado do ácido sulfúrico concentrado.

FIGURA 21 - COMPARAÇÃO DE REAÇÕES COM ÁC. SULFÚRICO (98%) EM TONS PURPURA E DILUÍDO (50%) EM TONS ACASTANHADO



FONTE: O autor (2019).

FIGURA 22 - COMPARAÇÃO ENTRE ÁCIDO SULFURICO 98% (N) e 50% (V)



FONTE: O autor (2019).

Esse teste foi elaborado com preparação de seis amostras com ácido concentrado e seis com ácido diluído. Foram feitas três leituras de cada amostra, isso totalizou 18 leituras um cada ácido.

Segundo Shariati-Rad; Irandoust; Mozaffarinia, (2016) é necessário a utilização de ácido forte como o ácido sulfúrico concentrado (98%) para obter a coloração púrpura característica da reação entre formaldeído e ácido cromotrópico.

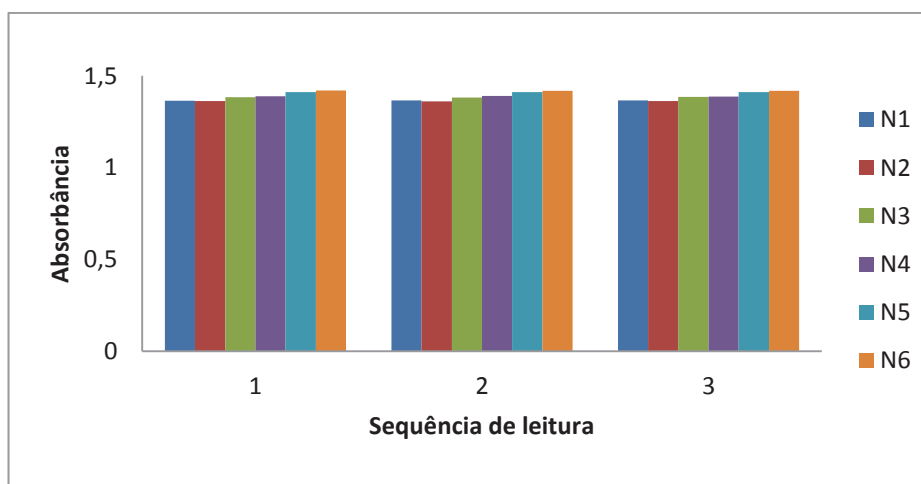
Por esse motivo foi observado a diferença de absorvância entre o ácido concentrado e o diluído no GRAFICO 5.

#### 4.1.3.4 Precisão

A precisão pode ser esclarecida como dispersão de resultados entre diferentes ensaios não inter-relacionados, repetidos de uma amostra que tenha critérios e condições definidas, uma mesma amostra ou amostra similares (ICH, 1995; RIBANI et al., 2004).

Para testar a precisão do método foi testado sua repetibilidade com seis padrões de 20 mg/L de formaldeído, sendo que foram feitos três leituras de cada amostra (FIGURA 23). Nessa comparação pode se observar que houve uma proximidade muito grande entre os resultados.

FIGURA 23 - TESTE DE PRECISÃO DO MÉTODO DE ÁCIDO CROMOTRÓPICO COM 20 MG/L



FONTE: O autor (2019).

Para demonstrar a eficiência do método proposto foram testados os resultados, assim como, suas médias, desvios padrões e medianas (TABELA 13). E como pode ser observado, os desvios padrões bem baixos, medianas próximos as médias. Com esse fatores comprovam a eficiência do método proposto.

TABELA 13 – DADOS DO TESTE DE PRECISÃO DO MÉTODO DE ÁCIDO CROMOTRÓPICO COM 20 MG/L

Amostra	Primeira medição	Segunda medição	Terceira medição	Absorbância Média	Desvio padrão	Mediana	Coefficiente de variação
N1	1,364	1,366	1,366	1,365	0,0012	1,366	8,64%
N2	1,363	1,361	1,362	1,362	0,001	1,362	7,20%
N3	1,383	1,382	1,385	1,383	0,0015	1,383	10,81%
N4	1,389	1,39	1,388	1,389	0,001	1,389	7,20%
N5	1,411	1,411	1,412	1,411	0,0006	1,411	4,32%
N6	1,42	1,419	1,419	1,419	0,0006	1,419	4,32%

FONTE: O autor (2019).

Para um melhor entendimento a variação das absorbâncias ficou em 2,2 %, e a sua média das absorbâncias apresentada com o padrão de 20 mg/L preparado no dia 07.03.19 ficou em 1,388 e o seu coeficiente de variação médio ficou em 7,08 % (QUADRO 9).

QUADRO 9 - VALORES DE MÉDIA, DESVIO PADRÃO E A VARIAÇÃO ENCONTRADA NO MÉTODO

Média	1,388
Desvio Padrão	0,0010
Máxima Absorbância	1,420
Mínima Absorbância	1,361
Variação das Absorbâncias	2,2 %
Coefficiente de Variação	7,08 %

FONTE: O autor (2019).

O calculo da variação da absorbância (Abs) foi utilizando o valor médio obtido da medição da amostra dividido por a média de todas as medições (equação 26).

$$\text{Variação das Abs} = \left( \frac{\text{valor média da Abs da amostra}}{\text{média de todas as Abs das amostras}} \right) - 1 \quad [26]$$

$$\text{Variação das Abs} = \left( \frac{1,419}{1,388} \right) - 1 = 0,022 = 2,2\% \quad [27]$$

Esses resultados demonstram uma pequena variação no método, porém aceitável com erro menor que 5%.

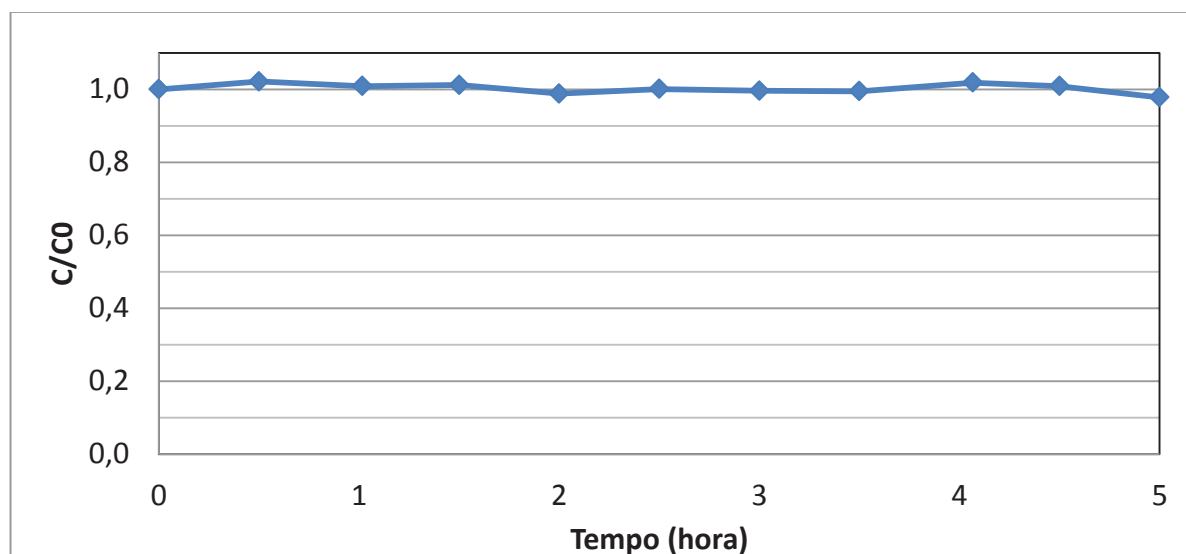
## 4.2 MÉTODOS DE FOTOXIDAÇÃO

Foram seguidos os procedimentos descritos anteriormente utilizando concentração inicial de formaldeído de 20 mg/L e no final de cinco horas de fotoxidação os resultados foram plotados em gráficos para demonstrar o ocorrido durante esse tempo. Foi escolhido para o primeiro método fotoxidativo somente (irradiação UV), na sequência foi utilizado peróxido de hidrogênio com UV e para finalizar foi utilizado peróxido de hidrogênio com UV e pH abaixo de 2,5. Nos três métodos foram feitos um teste sem a irradiação de UV para a verificação da efetividade da irradiação na decomposição de formaldeído. Os experimentos foram executados uma vez para cada método. Os métodos com os melhores resultados foram replicados para a confirmação dos resultados.

### 4.2.1 Fotoxidação Ultravioleta

No primeiro teste foi usado todo o sistema de oxidação (bombas, reator - o reator estava vazio para o teste) e verificou-se qual o comportamento sem a utilização da irradiação UV, para verificar se durante as 5 horas que o formaldeído ficasse exposto (ao ar ambiente, fluxo da bomba), haveria alguma decomposição. O que ocorreu nesse primeiro teste (FIGURA 24) foi que não houve alteração, e as pequenas variações, são resultantes da variação do método de análise. Esse resultado foi obtido também por Guimarães et al., (2012).

FIGURA 24 - DECOMPOSIÇÃO DE FORMALDEÍDO SEM IRRADIAÇÃO UV



FONTE: O autor (2019).

O segundo processo foi utilizado à placa Bosil e irradiação UV (FIGURA 25), e nessa fotoxidação é possível observar que houve uma degradação de aproximadamente 7% (ou seja 0,07) nos primeiros minutos de teste, devido a variação do método e a amostragem com menor volume ocasionaram na terceira amostra uma queda de quase 15%, porém, na próxima coleta esse problema de menor volume (devido a bolha dentro da pipeta) que foi causado pela saída do ar da bomba do sistema de recirculação, sendo constatado e corrigido. No decorrer do tempo foi ocorrendo uma degradação lenta até obter o valor de final 14% de degradação de formaldeído em cinco horas. Essa degradação somente com a irradiação de UV de forma geral ela não tem resultados muito bons, conforme relatado por Guimarães et al., (2012); Kajitvichyanukul et al., (2006), porém, nesse trabalho obteve-se conseguiu atingir valores bem superiores, demonstrando que a utilização da placa de boro silicato (Bosil) auxiliou na decomposição de formaldeído.

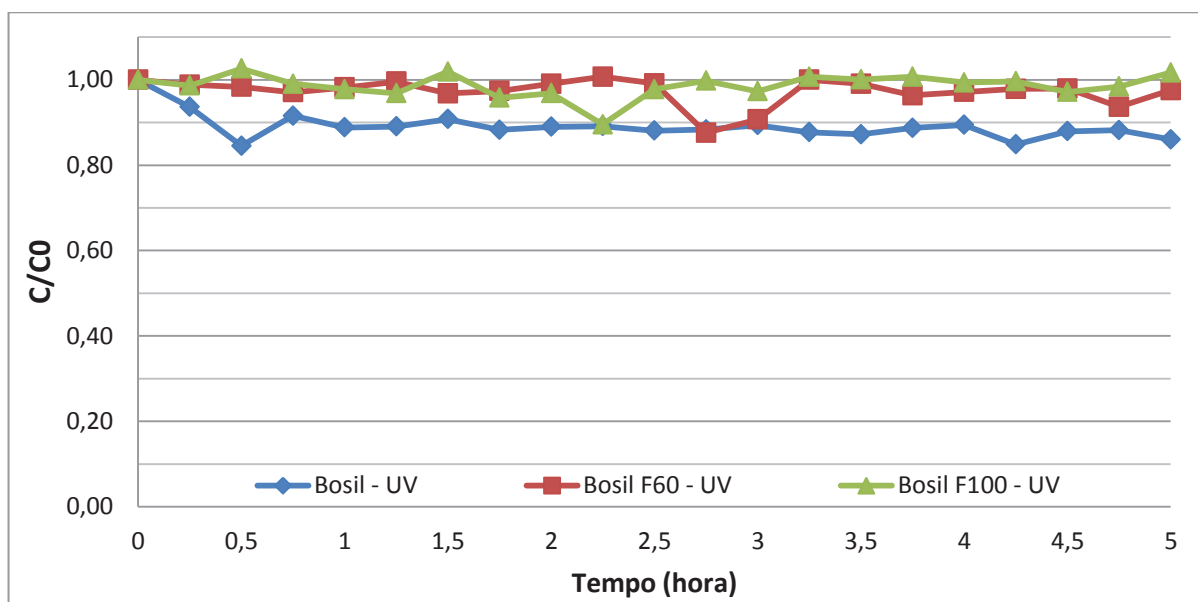
Seguindo as decomposições, a placa Bosil F60 foi utilizada combinado com UV (FIGURA 25), e pode ser observada uma pequena variação na metade do experimento. Essa variação foi devido a problemas na retirada de amostra do sistema, possivelmente por causa de bolhas dentro da ponteira da pipeta. Sendo normalizado na sequencia, como há um tempo médio de 17 minutos para a obter o resultado de uma amostragem, isso acabou prejudicando duas coletas até sua

correção. E no final da fotoxidação não apresentou oxidação relevante, ficando em aproximadamente em 2,5%, valores já previstos em literatura.

Na decomposição da placa Bosil F100 com UV (FIGURA 25) apresentou uma pequena variação no início, em relação à variação do próprio método. Porém, próximo à segunda hora, observou-se uma variação acima das anteriores, e essa, possivelmente foi causada por problema no volume dessa amostra, uma amostra menor que o 1 mL, com a formação de bolha na ponta da pipeta. E no final não foi observado oxidação.

Os resultados obtidos com as placas Bosil F60 e F100 são compatíveis com a degradação de baixo valor utilizando a irradiação UV (GUIMARÃES et al., 2012; KAJITVICHYANUKUL et al., 2006). Porém, a placa Bosil obteve um resultado muito acima do esperado, uma vez que a utilização da placa de boro silicato (translúcida) que é utilizada para melhor aproveitamento da irradiação UV, apresentou o melhor resultado para placas de mesma composição.

FIGURA 25 - DECOMPOSIÇÃO DE FORMALDEÍDO COM PLACA BOSIL, BOSIL F60 E BOSIL F100 E UV



FONTE: O autor (2019).

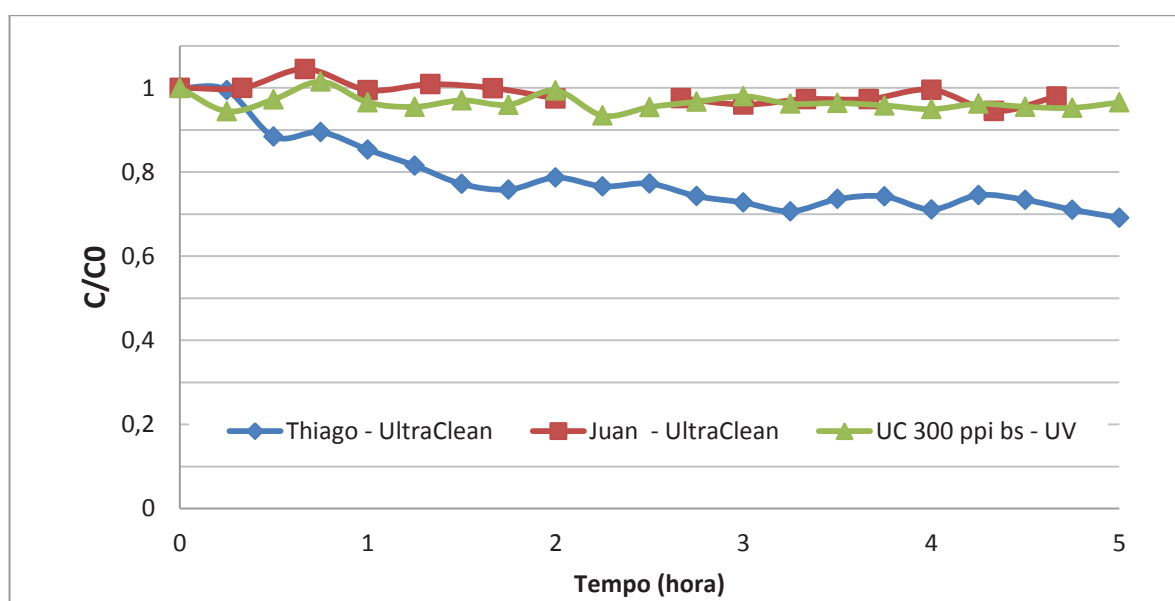
A decomposição foi realizada com a placa Ultraclean e irradiação UV (FIGURA 26), essa decomposição apresentou um resultado inesperado, pois era previsto uma pequena degradação ou ainda não haver degradação, devido ao resultado da placa anterior. Como não houve variação na metodologia ou nos

reagente utilizados, a explicação para essa a oxidação chegar a incríveis 31% de oxidação de formaldeído foi que a limpeza da placa não foi feita de modo adequado. E como essa placa era utilizada em outros experimentos, ela contaminou e degradou o formaldeído, ocasionando uma decomposição acima do esperado. Foi elaborada uma solução de limpeza com  $H_2O_2$  (10 mL para cada 1L) para deixar de molho por algumas horas. Após essa limpeza, o fato não ocorreu novamente. Esse procedimento de limpeza foi executado após cada utilização das placas e dos materiais. Porém, foi feita uma repetição por outro analista (Juan) e ele obteve um resultado diferente, mais próximo ao esperado, comprovando que a contaminação da amostra ocorreu, uma remoção no final de cinco horas de aproximadamente de 3%.

Com a placa de Ultraclean 300 ppi bs com UV (FIGURA 26) houve pequenas variações relativas ao método analítico e no final teve uma pequena oxidação com valor aproximado de 3,5%.

Essa diferença entre os resultados, são devidos a utilização das placas de silicato para ampliar a emissão da irradiação UV em contato com a solução. Pois utilizando uma método de fotoxidação parecido, porém, sem as placas, foi obtido somente 2% de remoção de formaldeído (KAJITVICHYANUKUL et al., 2006). Comprovando a eficiência das placas para a fotoxidação de formaldeído.

FIGURA 26 - DECOMPOSIÇÃO DE FORMALDEÍDO COM PLACA ULTRACLEAN E ULTRACLEAN 300 PPI BS E UV

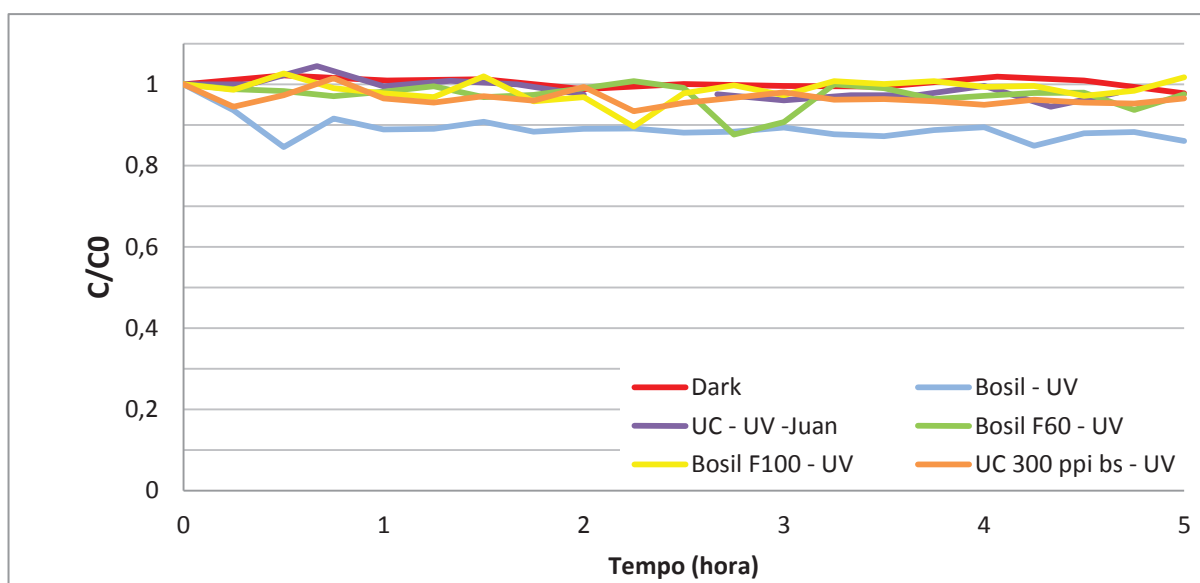


FONTE: Adaptado de PATIÑO (2019f); O autor (2019).

O melhor resultado da aplicação de irradiação UV foi observado com a placa Bosil (FIGURA 27), chegando a incríveis 14% de remoção de formaldeído. Pois segundo Guimarães et al., (2012); Kajitvichyanukul et al., (2006), não foi encontrado uma remoção significativa formaldeído somente com irradiação UV, sendo de aproximadamente 2% de remoção com irradiação direta. Isso demonstra que a utilização da placa trás um ganho significativo na fotoxidação de formaldeído.

As outras placas não obtiveram um resultado siginificativo de remoção, ficando em torno de 3% de remoção de formaldeído. Ficando próximo da decomposição esperada (GUIMARÃES et al., 2012; KAJITVICHYANUKUL et al., 2006).

FIGURA 27 - DECOMPOSIÇÃO DE FORMALDEÍDO UTILIZANDO IRRADIAÇÃO UV



FONTE: O autor (2019).

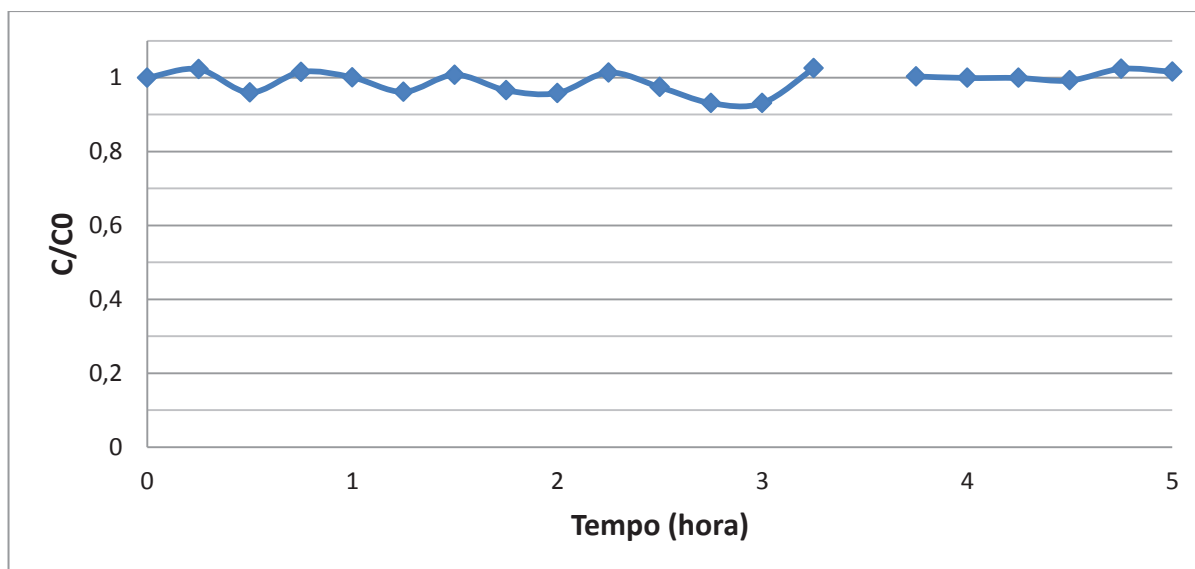
#### 4.2.2 Fotoxidação Ultravioleta com peróxido de hidrogênio

Como houve uma remoção de 14% somente com irradiação UV, foi introduzido um produto químico, para verificar se é possível aumentar a eficiência de decomposição de formaldeído encontrado pelo experimento anterior.

Foi iniciado o processo com peróxido de hidrogênio sem irradiação UV (FIGURA 28), para verificar qual o comportamento do peróxido com o formaldeído. O

que foi observado foi uma pequena variação, proveniente da metodologia analítica. E no final do processo foi observado que não houve alteração.

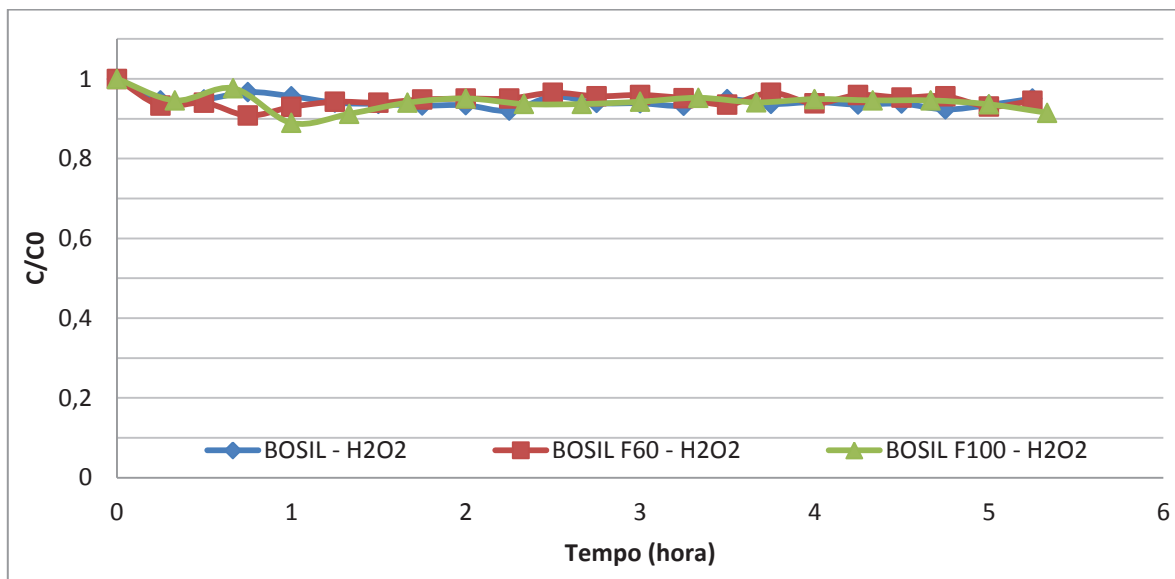
FIGURA 28 - DECOMPOSIÇÃO DE FORMALDEÍDO SEM IRRADIAÇÃO UV E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO



FONTE: O autor (2019).

A placa Bosil foi utilizada para verificar sua eficiência para a decomposição de formaldeído (FIGURA 29). Foi observado pequenas variações, porém, nada significativo. No final das cinco horas obteve uma pequena eficiência de remoção de formaldeído de aproximadamente 5%. Com a placa Bosil F60 com UV e combinado com peróxido de hidrogênio o resultado de remoção foi aproximadamente 7%. Sendo a placa que mais removeu com a combinação de UV com  $H_2O_2$ . Mesmo com o melhor resultado, ficou abaixo do esperado. Com a placa Bosil F100 com UV e peróxido de hidrogênio, foi observado uma pequena diferença entre as placas antecessoras, apresentou queda gradativa até a primeira hora de decomposição, que se estabilizou até o final. Com isso obteve-se aproximadamente 6,4% de remoção de formaldeído. A segunda melhor remoção de formaldeído na combinação de UV com  $H_2O_2$ .

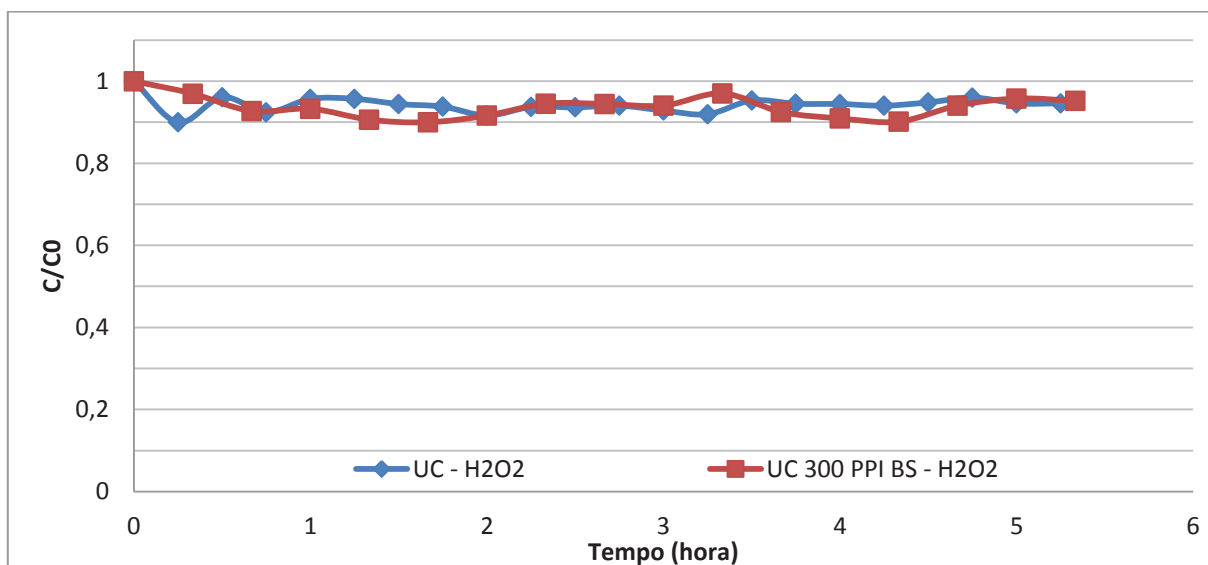
FIGURA 29 - DECOMPOSIÇÃO DE FORMALDEÍDO COM PLACA BOSIL, BOSIL F60 e BOSIL F100, UV E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO



FONTE: O autor (2019).

Com a placa Ultraclean com UV e peróxido de hidrogênio (FIGURA 30) foi observado um pequena queda na segunda amostra, isso se deve a homogeneização de  $H_2O_2$ , pois na terceira amostra já foi possível verificar o sistema de normalizar. Houve pequenas variações, devido ao método analítico. No final da decomposição de formaldeído obteve-se aproximadamente 5,5% de remoção. Com a placa Ultraclean 300 ppi bs com UV e peróxido de hidrogênio apresentou uma característica parecida com a placa Bosil F100, teve um começo de degradação suave, porém, durante a degradação apresentou pequena variação e no final alcançou uma degradação aproximada de 5%.

FIGURA 30 - DECOMPOSIÇÃO DE FORMALDEÍDO COM PLACA ULTRACLEAN E ULTRACLEAN 300 PPI BS, UV E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO



FONTE: O autor (2019).

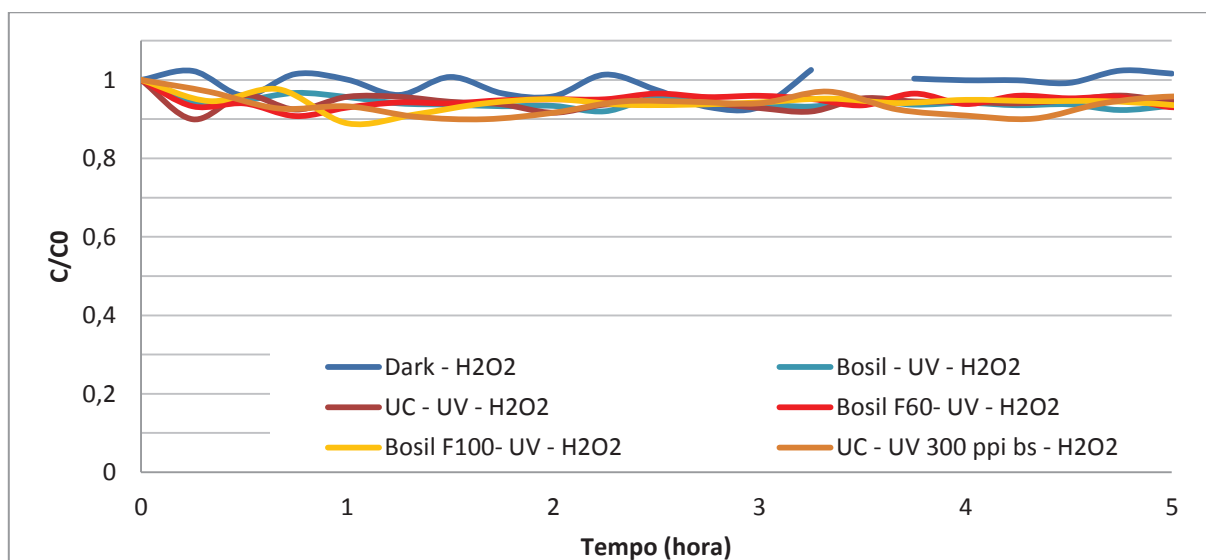
Comparando com a literatura, para se obter uma melhor oxidação de formaldeído, deveria ser usado uma razão de 1 mg/L de formaldeído para 2,27 mg/L de peróxido de hidrogênio (GUIMARÃES et al., 2012). Foi observado que com a razão de 1mg/L de formaldeído para 1 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não foi suficiente para obter uma oxidação maior que 10%. Para concentrações de 400 mg/L de formaldeído, utilizando a razão 1: 2,27, foi obtido uma taxa de oxidação de formaldeído de 94 % em apenas 100 minutos (GUIMARÃES et al., 2012).

Este trabalho não utilizou a razão de 1mg/L de formaldeído para 2,27 mg/L de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> devido a dois fatores: o primeiro, e mais importante, foi para a preservação das placas utilizados no estudo, pois a concentração muito alta de oxidante poderia ocasionar algum dano na propagação da luz, prejudicando a sequência dos estudos; e a segunda devido a conseguir a maior oxidação com a menor quantidade de produto oxidante.

A combinação de UV com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> não trouxe uma boa remoção (FIGURA 30). O melhor resultado apresentou uma remoção de 7% com a placa Bosil F60. Esse fato não era esperado, pois com irradiação UV obteve-se um valor de 14% de remoção, esperava-se um valor maior. Mesmo não podendo comparar de forma direta com a literatura, por ter alguns parâmetros divergentes, a tendência era aumentar a remoção. Mostrando que esse método apresentou problema.

Devido à rápida oxidação do formaldeído causado pelo peróxido no início, demonstra-se que é necessária uma maior quantidade de peróxido para conseguir melhores resultados, conforme demonstrado por Guimarães et al. (2012).

FIGURA 31 - DECOMPOSIÇÃO DE FORMALDEÍDO UTILIZANDO IRRADIAÇÃO UV COMBINADO COM H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



FONTE: O autor (2019).

#### 4.2.3 Fotoxidação Ultravioleta com peróxido de hidrogênio e pH abaixo de 2,5

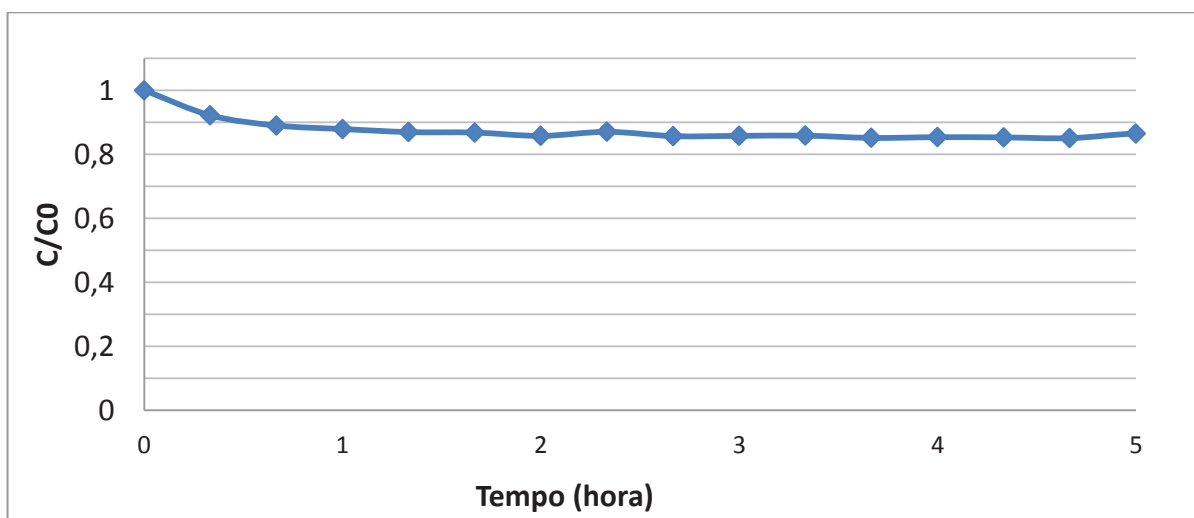
Segundo uma pesquisa da USP Technologies (2019), a alteração do pH, potencializa a degradação de formaldeído combinados com a fotoxidação UV e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Para completa conversão de formaldeído é necessário 2,3 partes de peróxido para 1 parte de formaldeído (USP TECHNOLOGIES, 2019).

Em todos os ensaios de irradiação UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e pH baixo, o pH demonstrou uma suave subida, e em relação a condutividade ocorreu o contrário, quanto mais a oxidação acontecia, mais baixa ficava a condutividade.

Já no primeiro ensaio, o ensaio no qual não se utiliza UV (FIGURA 32), já apresentou uma remoção de aproximadamente 14%. Demonstrando que com a utilização de pH baixo (por meio do ácido sulfúrico) trouxe melhores resultados do que somente UV e a combinação de UV com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. A degradação nos primeiros 40 minutos é mais acentuada (KAJITVICHYANUKUL et al., 2006), neste método foi observado uma remoção de início maior que os métodos anteriores nesse mesmo

tempo, chegando em 11%, isso ocorre pois o peróxido de hidrogênio reage fortemente nos primeiros minutos com o formaldeído. Com o passar do tempo foi degradando mais lentamente chegando ao valor de aproximadamente 15 %, pois a reação de oxidação com UV combinado com peróxido de hidrogênio continua acontecendo, porém, com a diminuição da concentração do peróxido de hidrogênio, essa velocidade também cai.

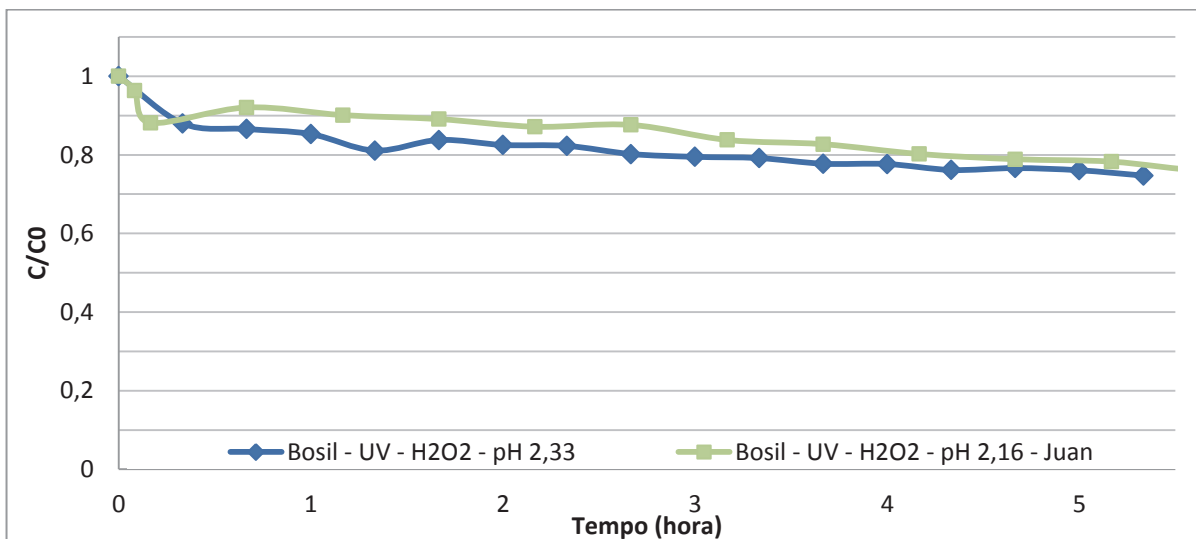
FIGURA 32 - DECOMPOSIÇÃO DE FORMALDEÍDO SEM IRRADIAÇÃO UV, PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E PH DE 2,12



FONTE: O autor (2019).

Quando comparando a placa Bosil com irradiação UV com  $H_2O_2$  e pH baixo (FIGURA 33), com o ensaio sem a irradiação de UV (FIGURA 32), no tempo de 40 minutos já se encontra com o valor de 14% contra 11% do ensaio sem UV. E no final obteve aproximadamente 24% de remoção de formaldeído contra os 15%. Para a verificação se este método estava correto foi repetido por outro analista, no qual a sua remoção no final do processo foi de aproximadamente 24% de remoção de formaldeído. Comprovando a eficiência desse processo de fotoxidação.

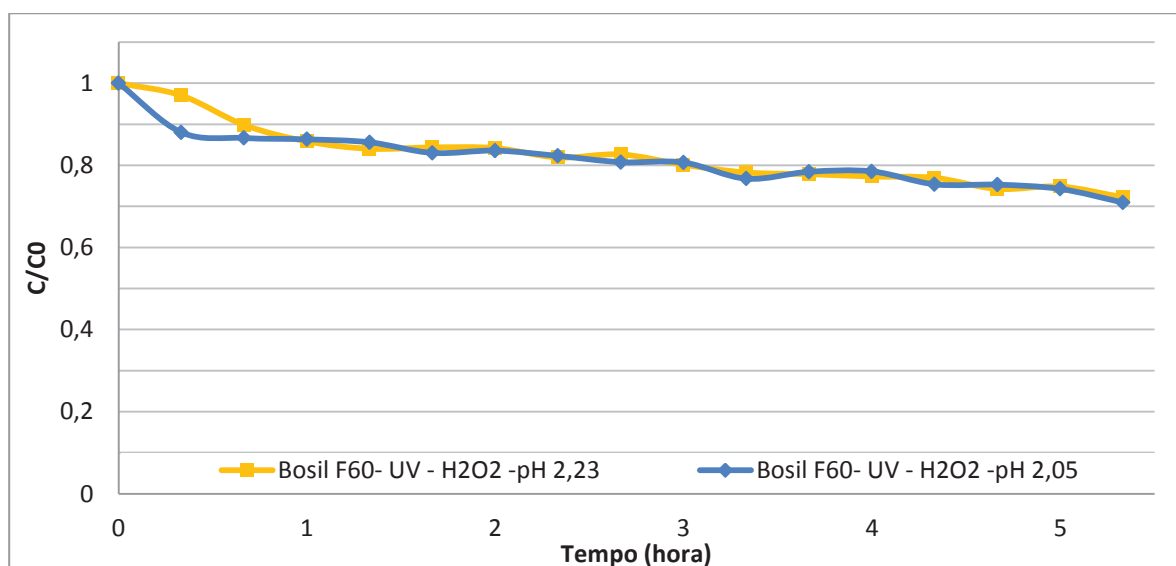
FIGURA 33 - DECOMPOSIÇÃO DE FORMALDEÍDO COM PLACA BOSIL, UV, PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E PH ÁCIDO



FONTE: O autor (2019).

Para a placa Bosil F60 (FIGURA 34) houve uma oxidação acima dos 27 % de remoção de formaldeído. Devido a eficiência da placa Bosil F60 ela foi repetida, e o resultado foi de remoção de aproximadamente 29%. Esse foi o melhor resultados desse tipo de placa, somado com a combinação de irradiação UV com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e pH ácido. Comprovando que o estudo da USP Technologies (2019), baixando o pH, haveria um aumento da remoção de formaldeído.

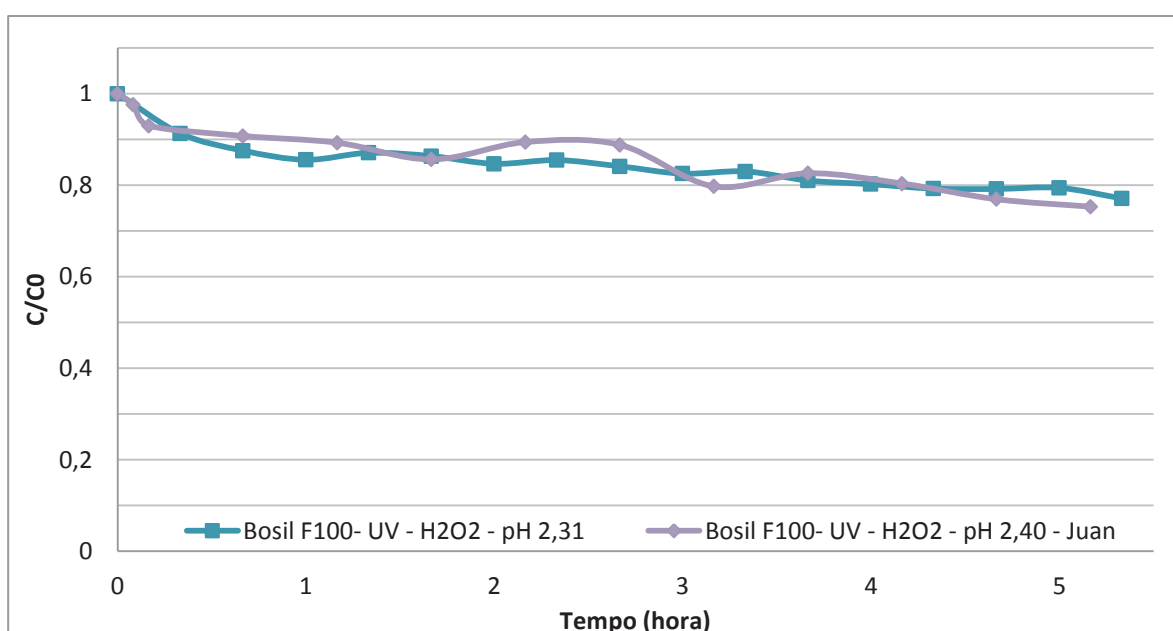
FIGURA 34 - DECOMPOSIÇÃO DE FORMALDEÍDO COM PLACA BOSIL F60, UV, PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E PH COM PH ÁCIDO



FONTE: O autor (2019).

Já para a placa Bosil F100 (GRÁFICO 25), a decomposição chegou em seu final a aproximadamente 23% de remoção de formaldeído. Devido a sua eficiência esse processo repetido para a confirmação do resultado, e o seu resultado na repetição foi de aproximadamente de 25%. Um pouco maior que o primeiro teste, sendo justificado pela variação do método. Atingindo o segundo melhor resultado das placas de Bosil.

FIGURA 35 – REPETIÇÃO DA DECOMPOSIÇÃO DE FORMALDEÍDO COM PLACA BOSIL F100, UV, PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO E PH DE 2,40

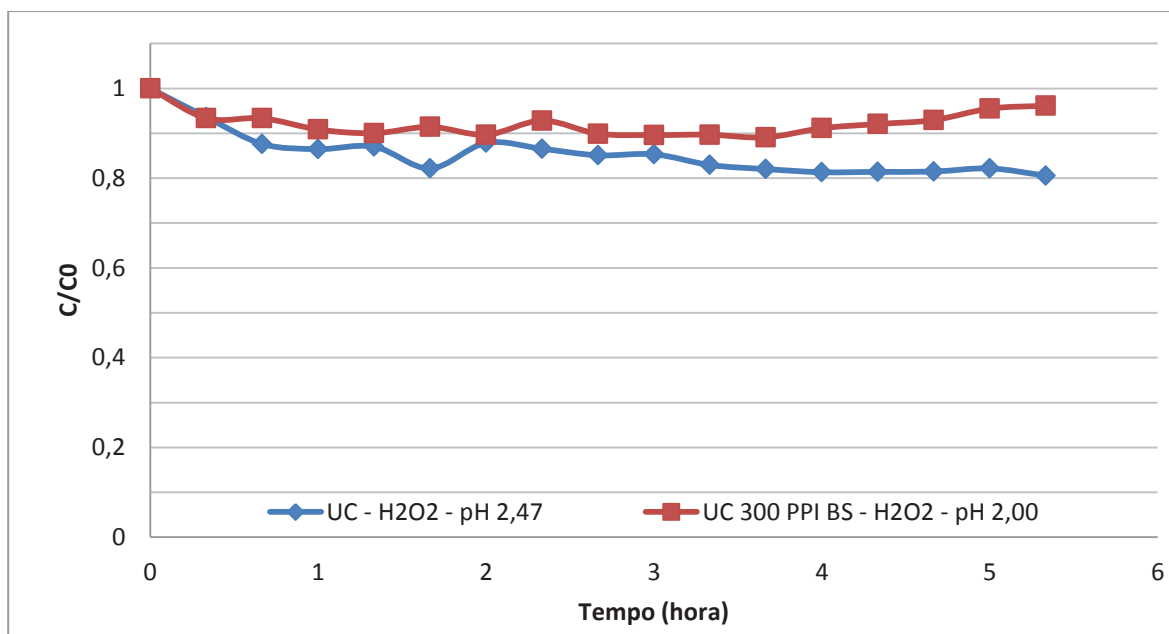


FONTE: O autor (2019).

Para a placa UC (FIGURA 36) foi obtido uma remoção total de aproximadamente 19%. Ficando com uma porcentagem abaixo da placa Bosil e um pouco acima do procedimento sem irradiação UV. Para o método de oxidação de formaldeído as placas UltraClean não obtiveram bons resultados quando comparados com as placas Bosil. E a placa UC 300 ppi bs, apresentou um resultado diferente dos demais Chegando ao máximo de 11% e no final da decomposição retornou ao valor de 5%. Como a metodologia foi mantida, e a única diferença foi o pH que para essa placa especificamente não surtiu o efeito esperado. Na placa Bosil F60 teve um pH próximo, e o resultado foi dentro do

esperado. De forma geral as placas de UltraClean não tiveram uma boa performance para esse método.

FIGURA 36 - DECOMPOSIÇÃO DE FORMALDEÍDO COM PLACA UC - PH DE 2,47 E UC 300 PPI BS - PH 2,00, COMBINADO COM UV E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

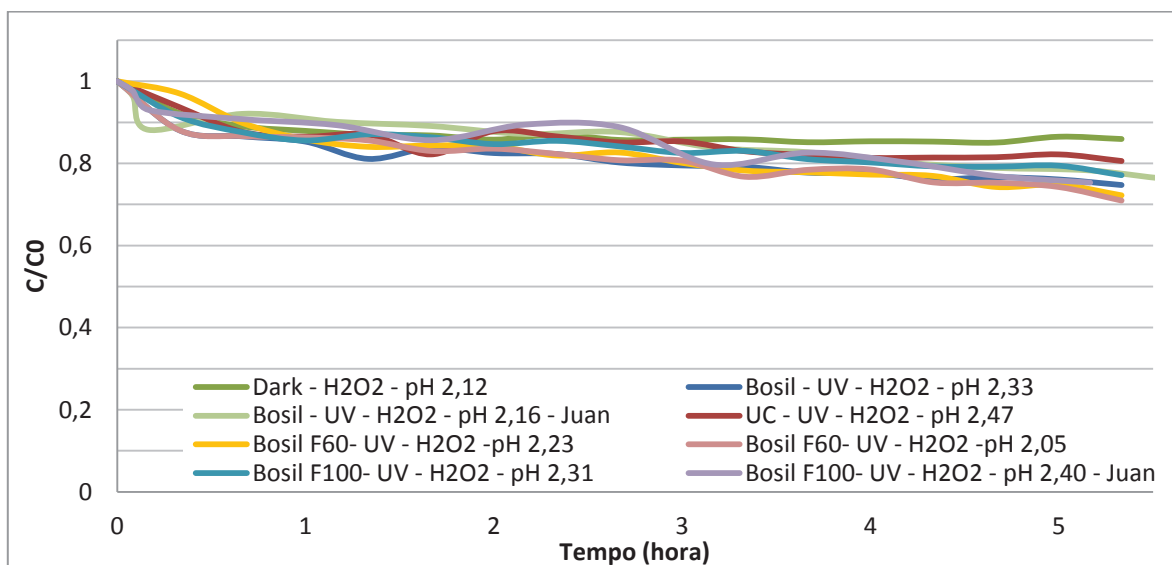


FONTE: O autor (2019).

A aplicação de outro analista, obtendo resultados similares, aponta que não há problemas de reprodutibilidade do método.

Para avaliar o método de fotoxidação com irradiação UV combinado com  $H_2O_2$  e com pH abaixo de 2,5, todos os resultados apresentados nesse estudo foram colocados juntos (FIGURA 37), menos a placa UC 300 ppi bs que teve um comportamento diferente dos demais. As placas Bosil foram as que obtiveram os melhores resultados passando dos 20 % de remoção de formaldeído.

FIGURA 37 - DECOMPOSIÇÃO DE FORMALDEÍDO UTILIZANDO IRRADIAÇÃO UV COMBINADO COM PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO COM PH ÁCIDO



FONTE: O autor (2019).

Este trabalho demonstrou que foi possível obter bons resultados de degradação com uma relação de 1 mg/L de formaldeído para 1 mg/L de peróxido de hidrogênio. Quando comparamos com Guimarães et al. (2012), que obteve uma remoção de 94% de formaldeído pode ser considerado baixo os resultados desse trabalho. Porém, ele usou uma relação de 2,27 mg/L de peróxido de hidrogênio para oxidar 1 mg/L de formaldeído. Segundo Kajitvichyanukul et al. (2006), é possível obter uma remoção crescente de formaldeído, conforme aumenta a dosagem de peróxido de hidrogênio (TABELA 14). Os parâmetros usados por eles foram irradiação UV combinada com peróxido de hidrogênio com pH ajustado em 2,6. Valores muito parecidos com os utilizados por este trabalho.

TABELA 14 - COMPARAÇÃO ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> COM REMOÇÃO DE FORMALDEÍDO

Experimentos	Concentração H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mol/L)	Remoção Formaldeído (%)	Concentração inicial formaldeído (mol/L)
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,165	34,88	0,333
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,333	58,42	0,333
UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0,666	78,8	0,333

FONTE: Adaptado de KAJITVICHYANUKUL et al. (2006).

Com a dosagem de peróxido de hidrogênio com 0,165 mol/L ele obteve uma remoção de 34,88%, e a concentração inicial de formaldeído era quase o dobro da de peróxido. Com a mesma concentração, a remoção foi de quase 59%. Neste trabalho a relação de dosagem era de 1 mg/L de peróxido de hidrogênio para 1 mg/L de formaldeído, que em seria de  $3,333 \cdot 10^{-5}$  mol/L de formaldeído para  $2,941 \cdot 10^{-5}$ . Ficando próximo ao resultado em que a concentração de peróxido de hidrogênio é menor que a concentração de formaldeído.

## 5 CONCLUSÃO

A metodologia utilizando ácido cromotrópico em espectrofotômetro pode ser utilizada para analisar formaldeído em água desmineralizada, trazendo uma análise confiável e rápida. Foram testados três métodos (MBTH, Fluoral-P e ácido cromotrópico), o método que apresentou melhor resposta para a concentração foi o método de ácido cromotrópico. Esse método tem ótima regressão linear, foi estável, apresentou 2,2 % de erro analítico, teve limites de detecção e quantificação bons para métodos espectrométricos. O método pode ser utilizado entre 0,001 e 20 mg/L de formaldeído, mas com passos óticos variáveis. Com o método deste trabalho de cromotrópico ácido por se diluir a amostra dez vezes, o range utilizado foi de 0,1 a 4 mg/L de formaldeído deve ser aplicada cubeta de 10 mm, de 0,001 a 1,0 mg/L cubeta de 50 mm e de 1,0 a 20 mg/L cubeta de 2 mm. O efeito de componentes de matrizes reais deve ser avaliado para verificação de interferentes, como é o caso de água bruta (antes do tratamento convencional) e efluente sanitário.

Três métodos de fotooxidação de formaldeído em água foram avaliados, tratamento com UV, tratamento com UV combinado com peróxido de hidrogênio e tratamento com UV combinado com peróxido de hidrogênio e pH mais baixo. Os três métodos foram ainda testados com cinco placas diferentes (UltraClean, Ultraclean 300 ppi bs, Bosil, Bosil F60 e Bosil F100). O tratamento da solução com formaldeído com UV combinado com peróxido de hidrogênio e pH baixo apresentou os melhores índices de sua remoção. A melhor combinação de placas para a fotooxidação foram as placas Bosil que são feitas com boro-silicato. Para a obtenção de melhores resultados recomenda-se o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio. Apesar de maior remoção, esse método apresenta algumas dificuldades práticas, pois todo o efluente a ser tratado deve ter o seu pH reduzido. Isso impacta nos custos de operação pela adição do agente redutor de pH. Ainda, posteriormente o pH deve ser elevado para permitir o lançamento do efluente tratado no meio ambiente, trazendo um custo adicionais. Porém, esse custo é muito inferior se comparado com processos como fotofenton que necessita uma unidade operacional a mais para produzir o processo Fenton, para ser combinado com a irradiação UV.

Para tratamentos de fotooxidação de modo geral, se tem um alto custo de investimento das lâmpadas e manutenção da irradiação UV. O mesmo se aplica a tratamentos que utilizam somente produtos químicos.

Dentro deste contexto, pode ser afirmado que é possível realizar a fotoxidação de formaldeído com uso de processos fotoxidativos avançados com a combinação de UV com peróxido de hidrogênio. No entanto, necessário que o pH esteja abaixo de 2,5 para que seja obtido uma eficiência maior. Sendo a mesma concentração de peróxido de hidrogênio e de formaldeído (razão 1:1). apresentou uma remoção de aproximadamente 30% com a placa Bosil F60 e aproximadamente 25% com a placa Bosil F100.

Tornando esse método de fotoxidação competitivo com outros métodos fotoxidativos avançados como fotofenton e fotocátalise. Devido a pouca estrutura necessária para aplicação da metodologia.

A contribuição deste trabalho foi à utilização da placa de boro-silicato, que demonstrou um acréscimo na eficiência da fotoxidação de formaldeído.

## 6 RECOMENDAÇÕES FINAIS

A influência exata da temperatura deve ser esclarecida, pois o aumento da temperatura de 40 e 60°C, pode aumentar ainda mais a decomposição.

O efeito de aumento de escala deve ser realizado para verificar se há dependência ou não.

Outros agentes químicos oxidantes devem ser estudados para estudos comparativos desse componente.

Estudos com matrizes reais (água bruta e efluentes) devem ser também contemplados.

## REFERÊNCIAS

- ALLARD, S.; TAN, J.; JOLL, C. A.; VON GUNTEN, U. Mechanistic Study on the Formation of Cl-/Br-/I-Trihalomethanes during Chlorination/Chloramination Combined with a Theoretical Cytotoxicity Evaluation. **Environmental Science & Technology**, v. 49, n. 18, p. 11105–11114, 15 set. 2015.
- ANDREOZZI, R.; CAPRIO, V.; INSOLA, A.; MAROTTA, R. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. **Catalysis Today**, v. 53, n. 1, p. 51–59, 1999.
- AVÓ, J. Formaldehyde. **Synlett**, v. 2, n. 2, p. 285–286, 2011.
- BANDALA, E. R.; PELÁEZ, M. A.; GARCÍA-LÓPEZ, A. J.; SALGADO, M. DE J.; MOELLER, G. Photocatalytic decolourisation of synthetic and real textile wastewater containing benzidine-based azo dyes. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 47, n. 2, p. 169–176, 2008.
- BAXENDALE, J. H.; WILSON, J. A. the Photolysis of Hydrogen Peroxide At High. **Transactions of the Faraday Society**, v. 53, p. 344–356, 1957.
- BESSAIRE, T.; SAVOY, M. C.; TARRES, A.; MUJAHID, C.; GOLDMANN, T.; PERRIN, I.; MOTTIER, P. Artefact formation of formaldehyde in milk powders: Impact of analytical conditions. **Food Control**, v. 93, n. March, p. 23–31, 2018.
- BUXTON, G. V.; GREENSTOCK, C. L.; HELMAN, W. P.; ROSS, A. B. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}$ -in Aqueous Solution. **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, v. 17, n. 2, p. 513–886, 1988.
- CHONG, M. N.; JIN, B.; CHOW, C. W. K.; SAINT, C. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. **Water Research**, v. 44, n. 10, p. 2997–3027, 2010.
- COSTA, S.; COELHO, P.; COSTA, C.; SILVA, S.; MAYAN, O.; SANTOS, L. S.; GASPAS, J.; TEIXEIRA, J. P. Genotoxic damage in pathology anatomy laboratory workers exposed to formaldehyde. **Toxicology**, v. 252, n. 1–3, p. 40–48, 2008.
- DALPONTE, I. .; MATHIAS, A. L. .; WEINSCHUTZ, R. .; JORGE, R. M. M. Remoção de Poluentes utilizando Processos Oxidativos Avançados. In: KOLICHESKI, M. B.; FEILSTRECKER, M.; ERBE, M. L.; DO AMARAL, K. J.; NEUFFER, D.; KAWANO, M. (Ed.). . **MEIO AMBIENTE URBANO E INDUSTRIAL - Soluções, Tecnologias e Estratégias Aplicadas à Gestão**. 1ª ed. Curitiba: Tecnoloia, 2016. p. 15–35 .
- DAS, K.; DUMAIS, J.; BASIAGA, S.; KRZYZANOWSKI, G. D. Carbon-13 nuclear magnetic resonance analysis of formaldehyde free preservatives. **Acta Histochemica**, v. 115, n. 5, p. 481–486, 2013.
- DE ARAÚJO, K. S.; ANTONELLI, R.; GAYDECZKA, B.; GRANATO, A. C.; MALPASS, G. R. P. Processos oxidativos avançados: Uma revisão de fundamentos

e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente e Agua**, v. 11, n. 2, p. 387–401, 2014.

DE GOUW, J. A.; GILMAN, J. B.; KIM, S. W.; ALVAREZ, S. L.; DUSANTER, S.; GRAUS, M.; GRIFFITH, S. M.; ISAACMAN-VANWERTZ, G.; KUSTER, W. C.; LEFER, B. L.; LERNER, B. M.; MCDONALD, B. C.; RAPPENGLÜCK, B.; ROBERTS, J. M.; STEVENS, P. S.; STUTZ, J.; THALMAN, R.; VERES, P. R.; VOLKAMER, R.; WARNEKE, C.; WASHENFELDER, R. A.; YOUNG, C. J. Chemistry of Volatile Organic Compounds in the Los Angeles Basin: Formation of Oxygenated Compounds and Determination of Emission Ratios. **Journal of Geophysical Research: Atmospheres**, v. 123, n. 4, p. 2298–2319, 2018.

DELIKHOON, M.; FAZLZADEH, M.; SOROOSHIAN, A.; BAGHANI, A. N.; GOLAKI, M.; ASHOURNEJAD, Q.; BARKHORDARI, A. Characteristics and health effects of formaldehyde and acetaldehyde in an urban area in Iran. **Environmental Pollution**, v. 242, p. 938–951, 2018.

DING, H. X.; ZHU, A. M.; YANG, X. F.; LI, C. H.; XU, Y. Removal of formaldehyde from gas streams via packed-bed dielectric barrier discharge plasmas. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 38, n. 23, p. 4160–4167, 2005.

DUAN, J.; KANG, J.; QIM, W.; DENG, T.; LIU, H.; LI, B.; YU, W.; GONG, S.; YANG, X.; CHEN, M. Exposure to formaldehyde and diisobutyl phthalate exacerbate neuroinflammation through NF- $\kappa$ B activation in a mouse asthma model. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 163, p. 356–364, 2018.

FAGNANI, E.; MELIOS, C. B.; PEZZA, L.; PEZZA, H. R. Chromotropic acid Á formaldehyde reaction in strongly acidic media . The role of dissolved oxygen and replacement of concentrated sulphuric acid. v. 60, p. 171–176, 2003.

FANG, L.; ZHANG, G.; WISTHALER, A. Desiccant wheels as gas-phase absorption (GPA) air cleaners: Evaluation by PTR-MS and sensory assessment. **Indoor Air**, v. 18, n. 5, p. 375–385, 2008.

FENTON, H. J. H. OXIDATION OF TARTARIC ACID IN PRESENCE OF IRON. **University Chemical Laboratory, Cambridge**, p. 899–910, 1894.

FERREIRA, I. V. L. **Fotocatálise heterogênea com TiO<sub>2</sub> aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário**. [s.l.] Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005, 2005.

GHANI, A.; ASHAARI, Z.; BAWON, P.; LEE, S. H. Reducing formaldehyde emission of urea formaldehyde-bonded particleboard by addition of amines as formaldehyde scavenger. **Building and Environment**, v. 142, n. June, p. 188–194, 2018.

GIGANTE, A. C.; GOTARDO, M. A.; TOGNOLLI, J. O.; PEZZA, L.; PEZZA, H. R. Spectrophotometric determination of formaldehyde with chromotropic acid in phosphoric acid medium assisted by microwave oven. **Microchemical Journal**, v. 77, n. 1, p. 47–51, 2004.

GONG, Y.; ZHOU, X.; MA, X.; CHEN, J. Sustainable removal of formaldehyde using controllable water hyacinth. **Journal of Cleaner Production**, v. 181, p. 1–7, abr. 2018.

GUAN, S.; LI, W.; MA, J.; LEI, Y.; ZHU, Y.; HUANG, Q.; DOU, X. A review of the preparation and applications of MnO<sub>2</sub> composites in formaldehyde oxidation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 66, p. 126–140, 2018.

GUIMARÃES, J. R.; TURATO FARAH, C. R.; MANIERO, M. G.; FADINI, P. S. Degradation of formaldehyde by advanced oxidation processes. **Journal of Environmental Management**, v. 107, p. 96–101, 2012.

GUPTA, V. K.; JAIN, R.; NAYAK, A.; AGARWAL, S.; SHRIVASTAVA, M. Removal of the hazardous dye-Tartrazine by photodegradation on titanium dioxide surface. **Materials Science and Engineering C**, v. 31, n. 5, p. 1062–1067, 2011.

HAISCH, T.; KUBANNEK, F.; HAISCH, C.; BAHNEMANN, D. W.; KREWER, U. Quantification of formaldehyde production during alkaline methanol electrooxidation. **Electrochemistry Communications**, v. 102, n. February, p. 57–62, 2019.

HONG, J.; ZHANG, W.; REN, J.; XU, R. Photocatalytic reduction of CO<sub>2</sub>: A brief review on product analysis and systematic methods. **Analytical Methods**, v. 5, n. 5, p. 1086–1097, 2013.

IARC. INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans Formaldehyde , 2-Butoxyethanol. v. 88, p. 497, 2006.

ICH. INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONIZATION. European Medicines Agency. **Validation of Analytical Procedures: Methodology**, v. Step 5, n. Q2b (CPMP/ICH/281/95), p. 1–15, 1995.

ICH. INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONIZATION. ICH HARMONISED TRIPARTITE GUIDELINE. **Validation of Analytical Procedures: Text and Methodology Q2 (R1)**, v. Step 4, n. Q2b (CPMP/ICH/281/05), p. 1–17, 2005.

INMETRO. INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL. ORIENTAÇÃO SOBRE VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS. **DOQ-CGCRE-008**, p. 1–28, 2018.

IRAWATY, W.; SOETAREDJO, F. E.; AYUCITRA, A. Understanding the Relationship between Organic Structure and Mineralization Rate of TiO<sub>2</sub>-mediated Photocatalysis. **Procedia Chemistry**, v. 9, p. 131–138, 2014.

JOHARI, M. A. M.; AL NOMAN, A.; ABDUL KHUDUS, M. I. M.; JALI, M. H.; YUSOF, H. H. M.; HARUN, S. W.; YASIN, M. Microbottle resonator for formaldehyde liquid sensing. **Optik**, v. 173, n. June, p. 180–184, 2018.

KAJITVICHYANUKUL, P.; LU, M. C.; LIAO, C. H.; WIROJANAGUD, W.; KOOTTATEP, T. Degradation and detoxification of formaline wastewater by advanced oxidation processes. **Journal of Hazardous Materials**, v. 135, n. 1–3, p. 337–343, 2006.

KAWANISHI, M.; MATSUDA, T.; YAGI, T. Genotoxicity of formaldehyde : molecular basis of DNA damage and mutation. v. 2, n. September, p. 1–8, 2014.

KIRCHNER, S.; DERBEZ, M.; DUBOUDIN, C.; ELIAS, P.; LUCAS, J.; PASQUIER, N.; RAMALHO, O.; KIRCHNER, S.; DERBEZ, M.; DUBOUDIN, C.; ELIAS, P.; GREGOIRE, A. Indoor air quality in French dwellings. **Atmospheric Environment**, v. 128, p. 82–91, 2016.

KONSTANTINOOU, I. K.; ALBANIS, T. A. TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations: A review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 49, n. 1, p. 1–14, 2004.

KUNZ, A.; PERALTA-ZAMORA, P.; DE MORAES, S. G.; DURÁN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 78–82, 2002.

LEGRINI, O.; OLIVEROS, E.; BRAUN, A. M. Photochemical processes for water treatment. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 2, p. 671–698, 1993.

LI, B.; CHENG, Z.; YAO, R.; WANG, H.; YU, W.; BU, Z.; XIONG, J.; ZHANG, T.; ESSAH, E.; LUO, Z.; SHAHRESTANI, M.; KIPEN, H. An investigation of formaldehyde concentration in residences and the development of a model for the prediction of its emission rates. **Building and Environment**, v. 147, n. October 2018, p. 540–550, 2018.

LIN, H. C.; WANG, G. S. Effects of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on NOM fractionation and corresponding DBPs formation. **Desalination**, v. 270, n. 1–3, p. 221–226, 2011.

LINSEBIGLER, A. L.; LU, G.; YATES, J. T. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 735–758, 1995.

LIPSCHER, J.; DEUBER, R. Nachweis von Formaldehyd. **Chemiepraktikum**, p. 1–12, [s.d.].

LOFRANO, G.; LIBRALATO, G.; CASABURI, A.; SICILIANO, A.; IANNECE, P.; GUIDA, M.; PUCCI, L.; DENTICE, E. F.; CAROTENUTO, M. Municipal wastewater spiramycin removal by conventional treatments and heterogeneous photocatalysis. **Science of the Total Environment**, v. 624, p. 461–469, 2018.

LOH, H. C.; CHONG, K. W.; AHMAD, M. Quantitative analysis of formaldehyde using UV-VIS spectrophotometer pattern recognition and artificial neural networks. **Analytical Letters**, v. 40, n. 2, p. 281–293, 2007.

LU, N.; PEI, J.; ZHAO, Y.; QI, R.; LIU, J. Performance of a biological degradation method for indoor formaldehyde removal. **Building and Environment**, v. 57, p. 253–258, 2012.

MA, W.; HU, Y.; WANG, H.; ZHAO, D. The effects of typical salts, acids and ionic liquids on the solubility of formaldehyde in aqueous solutions. **Fluid Phase Equilibria**, v. 460, p. 51–56, 2018.

MARSAL, A.; CUADROS, S.; MANICH, A. M.; IZQUIERDO, F.; FONT, J. Reduction of the formaldehyde content in leathers treated with formaldehyde resins by means of plant polyphenols. **Journal of Cleaner Production**, v. 148, p. 518–526, 2017.

MIAO, L.; WANG, J.; ZHANG, P. Review on manganese dioxide for catalytic oxidation of airborne formaldehyde. **Applied Surface Science**, v. 466, n. October 2018, p. 441–453, 2019.

MIKLOS, D. B.; REMY, C.; JEKEL, M.; LINDEN, K. G.; DREWES, J. E.; HÜBNER, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. **Water Research**, v. 139, p. 118–131, 2018.

MORAIS, J. L. D. E. **Josmaria lopes de morais**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2005.

MORRISON, R. T.; BOYD, R. N. **QUÍMICA ORGÂNICA**. 5ª Edição ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1972.

MURRAY, C. A.; GOSLAN, E. H.; PARSONS, S. A.  $\text{TiO}_2$  /UV: Single stage drinking water treatment for NOM removal? **Journal of Environmental Engineering and Science**, v. 6, n. 3, p. 311–317, 2007.

MURRAY, C. A.; PARSONS, S. A. Removal of NOM from drinking water: Fenton's and photo-Fenton's processes. **Chemosphere**, v. 54, n. 7, p. 1017–1023, 2004.

NIE, L.; YU, J.; LI, X.; CHENG, B.; LIU, G.; JARONIEC, M. Enhanced performance of NaOH-modified Pt/TiO<sub>2</sub> toward Room temperature selective oxidation of formaldehyde. **Environmental Science and Technology**, v. 47, n. 6, p. 2777–2783, 2013.

NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIM, W. F. A FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA E SUA APLICAÇÃO AMBIENTAL. **Química Nova**, v. 21, p. 62–72, 1997.

PATIÑO, J. P. D. **Bosil**. Stuttgart, 2019a.

PATIÑO, J. P. D. **Bosil F60**. Stuttgart, 2019b.

PATIÑO, J. P. D. **Bosil F100**. Stuttgart, 2019c.

PATIÑO, J. P. D. **UltraClean**. Stuttgart, 2019d.

PATIÑO, J. P. D. **UltraClean 300 ppi bs**. Stuttgart, 2019e.

PATIÑO, J. P. D. **Planilha com os resultado da fotoxidação**. Stuttgart, 2019f.

PEI, J.; ZHANG, J. S. On the performance and mechanisms of formaldehyde removal by chemi-sorbents. **Chemical Engineering Journal**, v. 167, n. 1, p. 59–66, 2011.

PINHEIRO, H. L. C.; DE ANDRADE, M. V.; PEREIRA, P. A. D. P.; DE ANDRADE, J. B. Spectrofluorimetric determination of formaldehyde in air after collection onto silica

cartridges coated with Fluoral P. **Microchemical Journal**, v. 78, n. 1, p. 15–20, 2004.

QI, H.; SUN, D.; CHI, G. Formaldehyde degradation by UV/TiO<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> process using continuous flow mode. **Journal of Environmental Sciences**, v. 19, n. 9, p. 1136–1140, 2007.

REINGRUBER, H.; PONTEL, L. B. Formaldehyde metabolism and its impact on human health. **Current Opinion in Toxicology**, v. 9, p. 28–34, 2018.

REUSS, G.; DISTELDORF, W.; GAMER, A. O.; HILT, A. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: Flavors and Fragrances. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, v. 15, p. 735–768, 2012.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F. Revisão. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 771–780, 2004.

SAWICKI, E.; HAUSER, T. R.; MCPHERSON, S. Spectrophotometric Determination of Formaldehyde and Formaldehyde-Releasing Compounds with Chromotropic Acid, 6-Amino-1-naphthol-3-sulfonic Acid (J Acid), and 6-Anilino-1-naphthol-3-sulfonic Acid (Phenyl J Acid). **Analytical Chemistry**, v. 34, n. 11, p. 1460–1464, 1962.

SHARIATI-RAD, M.; IRANDOUST, M.; MOZAFFARINIA, N. Response Surface Methodology in Spectrophotometric Determination of Formaldehyde Using Chromotropic Acid. **Analytical Bioanalytical Chemistry Research**, v. 3, n. 2, p. 149–157, 2016.

SILLANPÄÄ, M.; NCIBI, M. C.; MATILAINEN, A. Advanced oxidation processes for the removal of natural organic matter from drinking water sources: A comprehensive review. **Journal of Environmental Management**, v. 208, p. 56–76, 2018.

ŠÍMA, J.; HASAL, P. Photocatalytic Degradation of Textile Dyes in aTiO<sub>2</sub>/UV System. **Chemical Engineering Transactions**, v. 32, n. 1999, p. 79–84, 2013.

SOUTSAS, K.; KARAYANNIS, V.; POULIOS, I.; RIGA, A.; NTAMPEGLIOTIS, K.; SPILIOTIS, X.; PAPAPOLYMEROU, G. Decolorization and degradation of reactive azo dyes via heterogeneous photocatalytic processes. **Desalination**, v. 250, n. 1, p. 345–350, 2010.

SOUZA, B. M. DE. Summary for Policymakers. In: INTERGOVERNMENTAL PANEL ON CLIMATE CHANGE (Ed.). **Climate Change 2013 - The Physical Science Basis**. Cambridge: Cambridge University Press, 2010. v. 1p. 1–30 .

STINGELE, J.; BELLELLI, R.; BOULTON, S. J. Mechanisms of DNA – protein crosslink repair. **Nature Publishing Group**, v. 18, n. 9, p. 563–573, 2017.

TALAEIKHOZANI, A.; BAGHERI, M.; TALAEI, M. R.; JAAFARZADEH, N. An Overview on Production and Applications of Ferrate(VI) Amirreza. **Jundishapur J. Health Sci**, v. 8, n. 3, p. e34904, 2016a.

TALAEI, M. R.; SALARI, M.; TALAEI, M. R.; BAGHERI, M.; ESKANDARI, Z. Formaldehyde removal from wastewater and air by using UV, ferrate(VI) and UV/ferrate(VI). **Journal of Environmental Management**, v. 184, p. 204–209, 2016b.

TEIXEIRA, L. S. G.; LEÃO, E. S.; DANTAS, A. F.; PINHEIRO, H. L. C.; COSTA, A. C. S.; DE ANDRADE, J. B. Determination of formaldehyde in Brazilian alcohol fuels by flow-injection solid phase spectrophotometry. **Talanta**, v. 64, n. 3, p. 711–715, 2004.

TEXEIRA, C. P. A. B.; JARDIM, W. F. Processos Oxidativos Avançados: Conceitos Teóricos. Campinas: UNICAMP, 2004. v. 3. (Caderno Temático). **UNICAMP**, v. 03, 2004.

TRIVEDIJ, D.; CROSSE, J.; TANTI, J.; CASS, A. J.; TOGHILL, K. E. The electrochemical determination of formaldehyde in aqueous media using nickel modified electrodes. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 270, n. May, p. 298–303, 2018.

(USP TECHNOLOGIES). **H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Formaldehyde Oxidation**. Disponível em: <<http://www.h2o2.com/industrial/applications.aspx?pid=109&name=Formaldehyde-Oxidation>>.

VELIKONJA, Š.; JARC, I.; ZUPANČIČ-KRALJ, L.; MARSEL, J. Comparison of gas chromatographic and spectrophotometric techniques for the determination of formaldehyde in water. **Journal of Chromatography A**, v. 704, n. 2, p. 449–454, 1995.

WOLS, B. A.; HOFMAN-CARIS, C. H. M.; HARMSEN, D. J. H.; BEERENDONK, E. F. Degradation of 40 selected pharmaceuticals by UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. **Water Research**, v. 47, n. 15, p. 5876–5888, 2013.

WU, C. Facile one-step synthesis of N-doped ZnO micropolyhedrons for efficient photocatalytic degradation of formaldehyde under visible-light irradiation. **Applied Surface Science**, v. 319, n. 1, p. 237–243, 2014.

YASMINA, M.; MOURAD, K.; MOHAMMED, S. H.; KHAOULA, C. Treatment heterogeneous photocatalysis; Factors influencing the photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub>. **Energy Procedia**, v. 50, p. 559–566, 2014.

YE, J.; LIU, J.; LI, C.; ZHOU, P.; WU, S.; OU, H. Heterogeneous photocatalysis of tris(2-chloroethyl) phosphate by UV/TiO<sub>2</sub>: Degradation products and impacts on bacterial proteome. **Water Research**, v. 124, p. 29–38, 2017.

YU, H.; LI, J.; LI, Z.; TIAN, Y.; YANG, Z. Enhanced formaldehyde sensing performance based on Ag@WO<sub>3</sub> 2D nanocomposite. **Powder Technology**, v. 343, p. 1–10, 2019.

YUAN, D.; TIAN, L.; GU, D.; SHEN, X.; ZHU, L.; WU, H.; WANG, B. Fast and efficient oxidation of formaldehyde in wastewater via the Solar Thermal Electrochemical Process tuned by thermo-electrochemistry. **Journal of Cleaner Production**, v. 156, p. 310–316, 2017.

ZHAO, G.; LU, X.; ZHOU, Y.; GU, Q. Simultaneous humic acid removal and bromate control by O<sub>3</sub> and UV/O<sub>3</sub> processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 232, p. 74–80, 2013.