CETESB

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL

DAMAR / GQAR

SUPERINTENDÊNCIA DE QUALIDADE AMBIENTAL

DIRETORIA DE ENGENHARIA

ABRIL / 1985

CETESB - CIA. DE TÉC[illegible]ENTO AMBIENTAL
BIF [illegible] A
AV PROF. FREDERICO [illegible] 05459 - PINHEIROS
SÃO PAULO - BRASIL

ANÁLISE DE FORMALDEÍDO NA ATMOSFERA

MÉTODO DO ÁCIDO CROMOTRÓPICO

CLASS.	8207
AUTOR	AL 72 an
TOMBO	17000

SÚMULA DE RELATÓRIO EXPEDIDO PELA DENG

Nº 035/85

TÍTULO: ANÁLISE DE FORMALDEÍDO NA ATMOSFERA - MÉTODO DO ÁCIDO CROMOTRÓPICO

RELATÓRIO ORIGINAL ENCONTRA-SE NA: DIVISÃO DE AMOSTRAGEM E ANÁLISE DO AR

RESUMO

Dentre as diversas atividades programadas a serem executadas em 1985 no projeto "Avaliação da Qualidade do Ar na Região Metropolitana da Grande São Paulo", encontra-se a avaliação de formaldeído na atmosfera de São Paulo. Dado que não se possuia metodologia já implantada para o desenvolvimento dessa atividade, o projeto "Desenvolvimento de Metodologia de Avaliação de Qualidade do Ar" previu tal implantação que é objeto deste relatório.

O método aqui descrito baseia-se na coleta do formaldeído em solução de bissulfito de sódio e posterior determinação do material coletado via espectrofotométrica com desenvolvimento de cor baseado na reação de formaldeído com ácido cromotrópico. Este método se mostra adequado às condições de amostragem por períodos de 2 horas, com o limite de detecção de 0,005 ppm compatível com os níveis esperados em atmosferas urbanas.

Este relatório contém 12 páginas.

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL
BIBLIOTECA

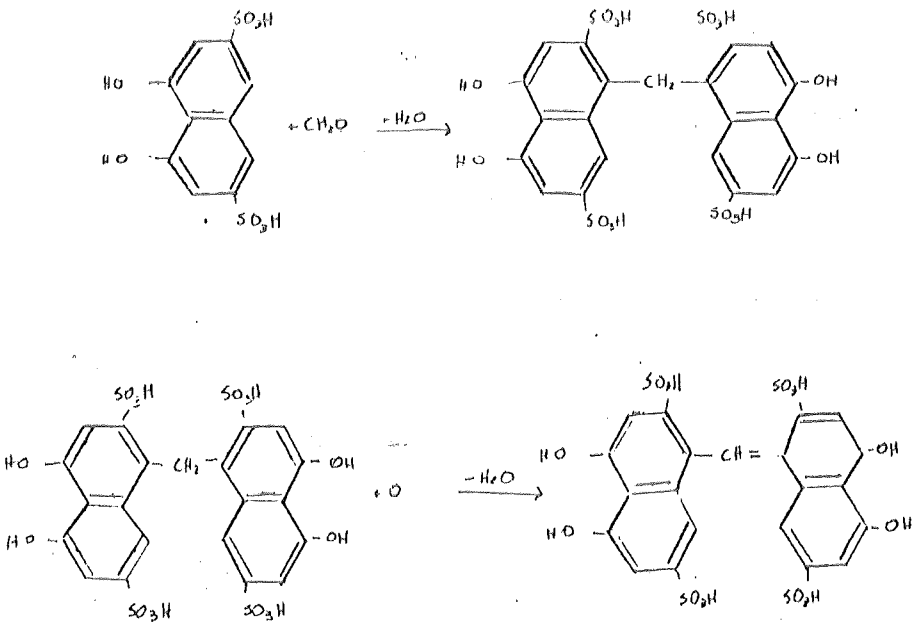
ANÁLISE DE FORMALDEÍDO NA ATMOSFERA - MÉTODO DO ÁCIDO CROMOTRÓPICO

1. PRINCÍPIO DO MÉTODO

Formaldeído reage com uma solução de ácido cromotrópico/ácido sulfúrico para formar uma substância púrpura.

A absorbância da solução é lida a 580 nm e é proporcional a quantidade de formaldeido na solução.

A reação de formação da substância colorida não é conhecida, mas é proposta a seguinte reação:



CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL
BIBLIOTECA

2. FAIXA DE CONCENTRAÇÃO E SENSIBILIDADE

2.1. Podem ser medidas concentrações compreendidas entre: 0,05 µg/ml e 5 µg/ml de formaldeído na solução de amostragem.

2.2. O limite inferior do método é 0,05 µg/ml, (0,03 de absorbância em relação ao branco) o que equivale a 0,005 ppm numa amostra de 120 litros de ar.

3. INTERFERÊNCIAS

3.1. O método sofre pouca interferência de outros aldeídos e cetonas. Aldeídos saturados dão uma interferência positiva menor do que 0,01%, e aldeídos insaturados como acroleína causam uma interferência positiva pequena. Álcoois de alto peso molecular e olefinas causam interferências negativas. Entretanto como a concentra- de álcoois de alto peso molecular no ar é geralmente muito menor do que a de formaldeído, não ocorrem problemas significativos.

A interferência de olefinas pode ser eliminada usando-se vazões de coleta maiores que 1 ℓpm. (1).

3.2. Fenóis resultam numa interferência negativa de ordem de 10 a 20% quando presentes num excesso de 8:1 em relação ao formaldeído. Como as quantidades de fenóis no ar são muitos menores que as de formaldeído também não há interferências significativas destes.

3.3. Etileno e propileno em excesso de 10:1 em relação ao formaldeído resultam numa interferência negativa de 5 a 10%; 2-metil-1,3-butadieno em excesso de 15:1 em relação ao formaldeído apresenta 15% de interferência negativa.

A presença de hidrocarbonetos aromáticos também resulta em interferência negativa. Ciclohexano causa enfraquecimento da cor final. Esta interferência é grandemente reduzida quando a coleta é feita em meio aquoso (1).

3.4. Existe certa controvérsia na literatura quanto a interferência de etanol. Testes efetuados (anexo) não indicam interferência deste.

4..PRECISÃO E EXATIDÃO

Padrões conhecidos podem ser determinados com erro de ± 5%

em relação ao valor real.

5. APARELHAGEM

5.1. AMOSTRAGEM (FIGURA I)

5.1.1. Borbulhadores tipo Midget.

5.1.2. Bomba de vácuo capaz de manter uma pressão diferencial maior que 0,7 atm à vazão desejada.

5.1.3. Orifício crítico. Pode ser uma agulha hipodérmica calibrada que mantenha vazão aproximada de 2 ℓpm. A agulha deve ser protegida por um filtro membrana colocado entre um filtro de gasolina e a agulha.

Periodicamente o orifício deve ser calibrado.

5.2. ANÁLISE

5.2.1. Espectrofotômetro capaz de medir absorbância da solução a 580 nm.

5.2.2. Celas com caminho ótico de 5 cm.

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL
BIBLIOTECA

6. REAGENTES

6.1. ÁCIDO CROMOTRÓPICO

Dissolver 0,1 g de sal dissódico de ácido, 4,5-dihidróxi, 2,7-naftalenodissulfônico, em água e diluir a 10 ml. Filtrar se necessário. Esta solução é estável por uma semana se mantida na geladeira em frasco escuro.

6.2. Ácido sulfúrico concentrado PA

6.3. SOLUÇÃO ESTOQUE DE FORMALDEÍDO PADRÃO (1 mg/ml)

Diluir 2,7 ml de solução de formalina, 37% para um litro com água destilada. A solução deve ser padronizada como descrito em "Análise de Aldeído na Atmosfera - método de MBTH/DAMAR".

A solução é estável pelo menos três meses.

6.4. SOLUÇÃO DE TRABALHO DE FORMALDEÍDO PADRÃO (10 µg/ml)

Diluir 1 ml da solução padrão estoque (6.3.), para 100ml com solução de $NaHSO_3$. Fazer diariamente.

6.5. SOLUÇÃO DE BISSULFITO DE SÓDIO 1%

Dissolver 0,93g de $Na_2S_2O_5$ (Merck) em 100ml de água. Preparar esta solução semanalmente.

7. PROCEDIMENTO

7.1. AMOSTRAGEM

7.1.1. A amostra é coletada a uma vazão de 2 lpm durante 2 horas em 15 ml de solução de bissulfito de sódio 1% (6.5.)

A eficiência de coleta usando-se 1 borbulhador é 90%.

7.1.2. Durante o transporte o frasco usado para amostragem deve ser vedado com Parafilme e nunca com tampas de borracha.

7.2. ANÁLISE

7.2.1. O volume das amostras deve ser completado para 15 ml com solução de bissulfito de sódio 1%.

7.2.2. <u>Determinação</u>

Para cada série de amostras deve ser feito um branco com Na HSO_3 1%, não amostrado.

Transferir uma aliquota de 5 ml de cada borbulhador para um balão de 25 ml. Adicionar 0,25 ml de ácido cromotrópico. Adicionar vagarosamente (mantenha o balão em banho de água) 12,5 ml de ácido sulfúrico concentrado. Misturar bem,

transferir para banho-maria com água fervendo e aquecer por 15 minutos. Esfriar a amostra e completar o volume a 25 ml com água destilada. Agitar. Esfriar e novamente completar o volume. Ler a absorbância a 570 nm, fenda 0,5 usando cela de 5 cm. Não há mudança na absorbância durante um período de 2 horas após desenvolvimento de cor.

Determine a concentração de formaldeído a partir de curva previamente levantada.

É necessário levantar uma curva de calibração cada vez que as medidas fórem efetuadas.

7.3. LAVAGEM DO MATERIAL

O material deve ser previamente lavado com água, e então imerso por 1 hora com uma mistura 1:1 de ácido nítrico/ácido sulfúrico. Deve depois ser cuidadosamente lavado com água deionizada.

Este procedimento é necessário para eliminar materiais orgânicos que podem ser carbonizados pelo ácido sulfúrico.

8. CALIBRAÇÃO

8.1. PREPARAÇÃO DE CURVA DE CALIBRAÇÃO

8.1.1. Pipetar 0,5 - 1,0 - 2,0 - 5,0 - 10,0 - 15,0 ml de solução de trabalho de formaldeído em balões de 100 ml e diluir com solução de $NaHSO_3$ 1%. Calcular a concentração em cada ponto conforme ítem 9.1.2..

8.1.2. Desenvolva a cor conforme descrito em 7.2.2..

8.1.3. Traçar a curva absorbância X µg/ml de formaldeído, calculando a melhor reta através de regressão linear.

9. CÁLCULOS

9.1. CÁLCULO DAS CONCENTRAÇÕES DAS SOLUÇÕES DE FORMALDEÍDO (µg/ml)

9.1.1. <u>Concentração da solução de trabalho</u>

Ctr = (µg/ml) = Ces (mg/ml) X 10

Ces = concentração da solução estoque (6.3.)

Ctr = concentração da solução de trabalho (6.4.)

9.1.2. Concentrações utilizadas na curva de calibração

Para calcular as concentrações obtidas em cada ponto da curva de calibração (8.1.1.) utilizar a seguinte expressão:

$$Cpc = \frac{ml \times Ctr}{100}$$

onde: Cpc = concentração no ponto da curva (µg/ml)

ml = mililitros da solução de trabalho

Ctr = concentração da solução de trabalho (µg/ml).

9.2. CÁLCULO DA CONCENTRAÇÃO ATMOSFÉRICA DE FORMALDEÍDO (µg/m)

$$C(\mu g/m\ ) = \frac{(A - Ao) - b}{a} \times \frac{16666,7}{Q \times t}$$

onde: A = absorbância da amostra

Ao = absorbância do branco

b = coeficiente linear obtido na regressão

a = coeficiente angular obtido na regressão

q = vazão de amostragem (lpm)

t = tempo de amostragem (min.)

Obs.: O fator 16666,7 é obtido de:

$$16666,7 = \frac{15 \times 1000}{0,9}$$ onde:

15 = volume da solução de amostragem

1000 = fator de conversão de ℓ para m^3

0,9 = eficiência de coleta

BIBLIOTECA

EQUIPE DE TRABALHO

Claudio Darwin Alonso

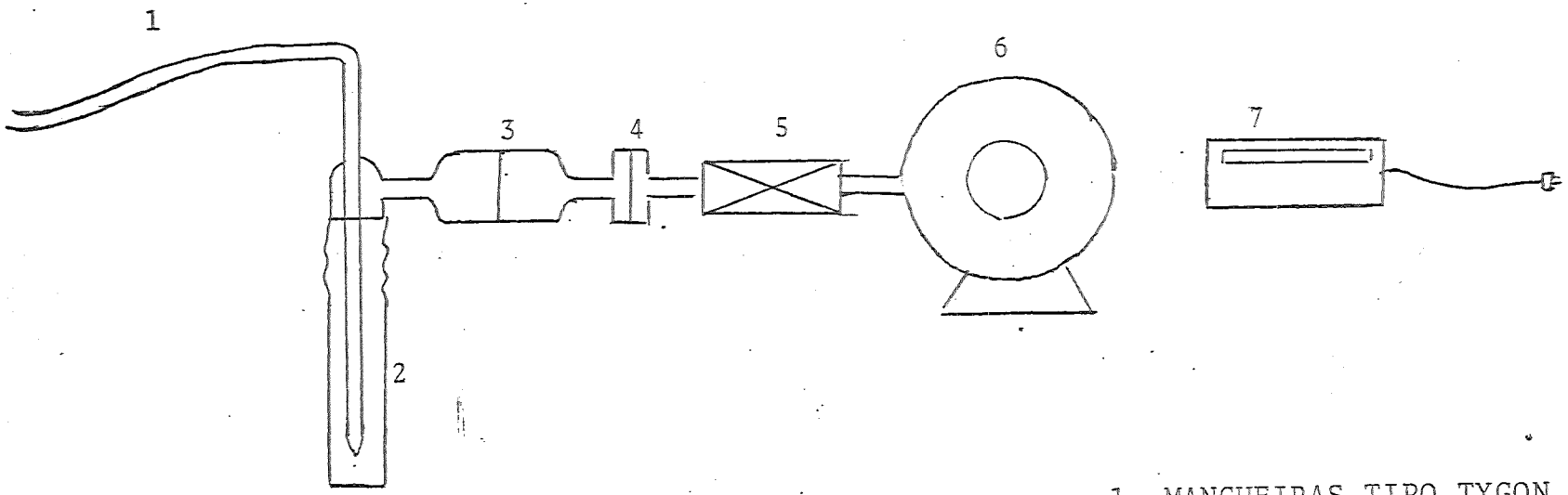
Hilton Barbosa Filho

Maria Helena Ribeiro de Barros Martins

Relatório elaborado por: Maria Helena Ribeiro de B. Martins e Claudio Darwin Alonso

CETESB - CIA. DE TECNOLOGIA E SANEAMENTO AMBIENTAL
BIBLIOTECA

SISTEMA DE AMOSTRAGEM



1. MANGUEIRAS TIPO TYGON
2. BORBULHADOR TIPO MIDGET
3. FILTRO DE GASOLINA
4. PORTA FILTRO COM FILTRO MEMBRANA
5. ORIFÍCIO CRÍTICO
6. BOMBA DE VÁCUO
7. HORÂMETRO

FIGURA I

CETESB

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

01. ALTSHULLER, A.P., MILLER, D.L., SLEVA, S.F.. "Determination of Formaldehyde in Gas Mixtures by the Chomotropic Acid Method". Anal.Chem. 33, (4), 623, (1961).

02. ALTSHULLER, A.P., McPHERSON, S.P.. "Spectrophotometric Analysis of Aldehydes in the Los Angeles Atmosphere" J. Air Pollution Control Assoc. 13,(3), 109, (1963).

03. LEVAGGE, D.A., FELDSTEIN, M. "The Determination of Formaldehyde, Acrolein and Low Molecular Weight Aldehydes in Industrial Emissions on a Single Collection Sample". J. Air Pollution Control Assoc. 20 (5), 312, (1970).

04. FERRACINI, V.L., FRANÇA M.C.P.. "Aldeidos em Exaustão de Motores a Etanol"

05. "Rapid Spectrophotometric Method for Formaldehyde Detection" Anal. Chem. 38 (10), 1421, (1966).

06. NIOSH - Manual of Analitycal Methods. Second Edition Vol. 1, pg. 125. U.S. Department of Health, Education and Welfare.

07. Methods of Air Sampling and Analysis. Second Edition Morris Kartz pg. 300-303.

Data Aquis.:
Indic.: DAMAR
Livraria: 14 pag
Preço: CR$
Data Tomba: 30-9-84

BIBLIOTECA

DEVOLVER EM	DEVOLVER EM
27.05.89	
25-06-89	

COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE
SANEAMENTO AMBIENTAL
BIBLIOTECA

Se este livro não for devolvido dentro do prazo regulamentar, o leitor ficará sujeito às penalidades do regulamento da biblioteca.

O prazo poderá ser prorrogado se não houver pedido para este livro.