

RESSALVA

Atendendo solicitação do autor, o texto completo desta dissertação será disponibilizado somente a partir de 30/01/2026.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP

Instituto de Química - campus de Araraquara

Gabriel Baroffaldi Piassalonga

**Desenvolvimento de sistemas de baixo custo utilizando impressão 3D para
determinação de formaldeído em amostras de leite e cosméticos**

Araraquara

2025

GABRIEL BAROFFALDI PIASSALONGA

**Desenvolvimento de sistemas de baixo custo utilizando impressão 3D para
determinação de formaldeído em amostras de leite e cosméticos**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Clairmont Feitosa de Lima Gomes

Araraquara

2025

P581d Piassalonga, Gabriel Baroffaldi
Desenvolvimento de sistemas de baixo custo utilizando
impressão 3D para determinação de formaldeído em amostras
de leite e cosméticos / Gabriel Baroffaldi Piassalonga. --
Araraquara, 2025
110 f. : il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista
(UNESP), Instituto de Química, Araraquara
Orientador: Paulo Clairmont Feitosa de Lima Gomes

1. Formaldeído. 2. Baixo custo. 3. Microextração por difusão
gasosa. 4. Leite. 5. Cosméticos. I. Título.

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

O baixo custo associado ao fotômetro e sua fácil customização permitem seu uso nos laboratórios de ensino em química. Quando alimentado por baterias, o fotômetro possui a portabilidade necessária para análises químicas em locais sem energia elétrica.

A grande possibilidade de customização das GDMEs produzidas por impressão 3D permite a otimização dos dispositivos para diferentes tipos de amostras.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

The low cost associated with the photometer and its easy customization allow its use in teaching laboratories in chemistry. When powered by batteries, the photometer has the necessary portability for chemical analyses in places without electricity.

The great possibility of customization of GDMEs produced by 3D printing allows the optimization of devices for different types of samples.

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO: "Desenvolvimento de sistemas de baixo custo utilizando impressão 3D para determinação de formaldeído em amostras de leite e cosméticos"

AUTOR: GABRIEL BAROFFALDI PIASSALONGA

ORIENTADOR: PAULO CLAIRMONT FEITOSA DE LIMA GOMES

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Química, pela Comissão Examinadora:



Prof. Dr. PAULO CLAIRMONT FEITOSA DE LIMA GOMES (Participação Presencial)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. JOSE ANCHIETA GOMES NETO (Participação Presencial)
Departamento de Química Analítica, Físico-Química e Inorgânica / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Prof. Dr. JOSIAS DE OLIVEIRA MERIB (Participação Virtual)
Departamento de Farmacociências / Universidade Federal de Ciências da Saúde de Porto Alegre - UFCSPA - Porto Alegre

Araraquara, 30 de janeiro de 2025

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO	
	Gabriel Baroffaldi Piassalonga 10/03/1995
Nacionalidade	Brasileira
Nome em citações bibliográficas	Piassalonga, Gabriel Baroffaldi Piassalonga, G. B.
Currículo Lattes	http://lattes.cnpq.br/1681229435460081
ORCID	https://orcid.org/0009-0003-4129-9555
FORMAÇÃO ACADÊMICA	
2015/2022	Bacharelado em Química Instituto de Química - Unesp
PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA	
Nespeca, M. G., Piassalonga, G.B., de Oliveira, J.E. Infrared spectroscopy and multivariate methods as a tool for identification and quantification of fuels and lubricant oils in soil, 2018	
PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS CIENTÍFICOS	
Reunião Anual SBQ, 47., 2024, (Águas de Lindóia). Determination of formaldehyde in milk samples using gas-diffusion microextraction and lab-made 3D-printed photometer (Painel). I WORKSHOP DE IMPRESSÃO 3D (IWS3D), 2024, (São Carlos). Workshop de Espectroscopia Molecular, 2024, (Araraquara). Sustenta & Habilidade - "Ações e Inovações em Química em Busca dos ODS", 2024, (São José do Rio Preto). Determinação de ureia a partir de um fotômetro impresso 3D e imagem digital (Minicurso).	

Agradecimentos

À minha família, por todo o apoio e paciência.

Ao Prof. Dr. Paulo Clairmont F. de Lima Gomes, pela oportunidade de fazer parte do seu grupo de pesquisa.

Aos amigos do grupo de pesquisa: Saidy, Karen, Juliana, Nathalia, Letícia e Thiago.

Aos técnicos do laboratório: João Pedro e Eduardo.

Aos docentes Prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso, Prof^a. Dra. Juliana Ferreira de Brito, e Prof^a. Dra. Maria Valnice Boldrin pelo uso de seus equipamentos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Brasil. Processo nº 2022/02991-3

“O que prevemos raramente ocorre; o que menos esperamos geralmente acontece.”
(Benjamin Disraeli)

Resumo

Formaldeído é uma substância enquadrada no grupo de substâncias carcinogênicas em humanos (Grupo 1) da Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC), sendo utilizado em tintas, colas, vernizes, madeira prensada, cosméticos, alimentos, entre outros produtos. Os métodos oficiais de análise recomendados pelas agências regulatórias nacionais (ANVISA e MAPA) utilizam solventes não-verdes e geram grande quantidade de resíduos. A proposta desta pesquisa inclui a criação de um fotômetro e dispositivos de microextração por difusão gasosa (GDME) impressos em 3D que possuam baixo custo. Foram propostos dois modelos de GDME para serem produzidos por impressoras do tipo FDM e SLA. O fotômetro desenvolvido foi capaz de analisar formaldeído numa faixa linear entre $0,250 \text{ mg L}^{-1}$ e $5,00 \text{ mg L}^{-1}$ por meio de sua reação com acetilacetona, com limites de quantificação e detecção de $0,122 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,0403 \text{ mg L}^{-1}$. Quando determinado em amostras de esmalte infantil, foi observado concentração de 0,00122% para a GDME impressa em FDM. Em amostras comerciais de creme alisante foi determinado formaldeído em concentrações de 0,124% quando utilizado a GDME impresso e 0,160% para o método HS-GC-MS. Foram otimizadas variáveis, utilizando o planejamento fatorial Box-Behnken na determinação de formaldeído em diferentes amostras de leite (integral, semidesnatado, desnatado). Ao final deste estudo, foi obtido um fotômetro de baixo custo capaz de realizar determinação de formaldeído; Os dispositivos de GDME impressos foram capazes de quantificar formaldeído, gerando menor impacto ambiental.

Palavras-chave: Formaldeído. Baixo Custo. Microextração por Difusão Gasosa. Leite. Cosméticos.

Abstract

Formaldehyde is a substance classified as carcinogenic to humans (Group 1 by the IARC), used in products such as paints, adhesives, varnishes, pressed wood, cosmetics, and food. Official analysis methods recommended by national regulatory agencies (ANVISA and MAPA) use non-green solvents and generate a significant amount of waste. The proposal of this research includes creating a photometer and gas diffusion microextraction devices (GDME) printed in 3D, which are low-cost. Two GDME models were proposed to be produced by FDM and SLA printers. The developed photometer was capable of analyzing formaldehyde in a linear range between 0.250 mg L^{-1} and 5.00 mg L^{-1} through its reaction with acetylacetone, with quantification and detection limits of 0.122 mg/L and 0.0403 mg/L , respectively. When determined in samples of children's nail polish, a concentration of 0.00122% was observed for the GDME printed in FDM. In commercial samples of hair straightening cream, formaldehyde was determined in concentrations of 0.124% when using the printed GDME and 0.160% for the HS-GC-MS method. Variables were optimized using the Box-Behnken factorial design in the determination of formaldehyde in different milk samples (whole, semi-skimmed, skimmed). At the end of this study, a low-cost photometer capable of determining formaldehyde was obtained; the printed GDME devices were able to quantify formaldehyde, generating less environmental impact.

Keywords: Formaldehyde. Low Cost. Gas Diffusion Microextraction. Milk. Cosmetics.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Representação da molécula de Quaternium-15. Fonte: Hairui Chemical.	23
Figura 2 – Representação da molécula de DMDM hidratoína.	23
Figura 3 – Mecanismo da Condensação de Knoevenagel da reação do formaldeído [1].	26
Figura 4 – Mecanismo de formação da enamina [1].	26
Figura 5 – Mecanismo de formação do DDL [1].	27
Figura 6 – Reação entre o formaldeído e ácido cromotrópico. Adaptado de [2]. . .	27
Figura 7 – Reação entre o formaldeído e 2,4-DNPH. Adaptado de [3].	28
Figura 8 – Evolução do número de publicações relacionadas aos microssistemas analíticos entre 1990 e 2024. Pesquisa realizada na “Web of Science” com as seguintes palavras-chave: “lab on a chip, total analysis system, microchannels, fluidic microdevices, microfluidic devices, minaturized system, electrophoresis microchip, electrophoresis, planar chips e micro-machined systems”. Adaptado de [4].	30
Figura 9 – LEDs com diferentes comprimentos de onda disponíveis no mercado [5].	31
Figura 10 – Exemplo de GDME aplicado na extração de compostos carbonílicos em cortiça. Adaptado de Determinação de Compostos Carbonílicos em Aglomerados de Cortiça por GDME-HPLC-UV: Identificação dos Compostos Extraídos por HPLC-MS/MS [6].	34
Figura 11 – Representação geométrica do planejamento Box-Behnken para 3 fatores [7].	37
Figura 12 – Projeto CAD do fotômetro construído para análises de formaldeído. . .	41
Figura 13 – Circuito elétrico desenvolvido para o fotômetro.	42
Figura 14 – Ilustração CAD da GDME utilizada nas amostras de leite e suas dimensões.	44
Figura 15 – Processo de montagem da GDME utilizando fita PTFE.	45
Figura 16 – Projeto CAD da GDME impressa em impressora tipo FDM.	46
Figura 17 – Projeto CAD da GDME impressa em impressora tipo SLA.	47
Figura 18 – Curvas analíticas de formaldeído na ausência (a) e presença (b) de luz.	51
Figura 19 – Análise da cinética de reação entre o formaldeído e a acetilacetona em meio aquoso, pH 6,5.	52
Figura 20 – Espectro do produto de reação entre formaldeído e acetilacetona em meio aquoso.	52
Figura 21 – Imagem do fotômetro construído. A esquerda, o local em que a cubeta é inserida, o circuito amplificador, e as chaves para os diferentes modos de operação. A direita, o fotômetro finalizado e ligado ao Arduino Uno.	52
Figura 22 – Sensibilidade espectral relativa do BPW34 [8].	53

Figura 23 – Curva analítica comparando o espectrofotômetro e o fotômetro impresso 3D.	54
Figura 24 – Diagrama de Pareto gerado para planejamento 2^4 , utilizando GDME preparada com filtro Mitex.	57
Figura 25 – Diagrama de Pareto gerado para planejamento 2^4 , utilizando GDME preparada com fita PTFE.	57
Figura 26 – Diagrama de Pareto gerado para planejamento 2^4 , utilizando GDME preparada com fita PTFE em ambiente ventilado.	57
Figura 27 – Gráfico de resíduos gerados da extração utilizando filtro Mitex.	58
Figura 28 – Gráfico de resíduos gerados da extração utilizando fita PTFE.	58
Figura 29 – Gráfico de resíduos gerados da extração utilizando fita PTFE em ambiente ventilado.	58
Figura 30 – Extração de formaldeído em diferentes preparos das amostras de leite na extração de formaldeído.	59
Figura 31 – Pareto gerado do planejamento 2^{5-1} em leite integral.	61
Figura 32 – Pareto gerado do planejamento 2^{5-1} em leite semidesnatado.	61
Figura 33 – Pareto gerado do planejamento 2^{5-1} em leite desnatado.	61
Figura 34 – Gráfico de resíduos do planejamento 2^{5-1} em leite integral.	62
Figura 35 – Gráfico de resíduos do planejamento 2^{5-1} em leite semidesnatado.	62
Figura 36 – Gráfico de resíduos do planejamento 2^{5-1} em leite desnatado.	62
Figura 37 – Pareto de refinamento em leite desnatado.	63
Figura 38 – Modelo de refinamento gerado em leite desnatado.	64
Figura 39 – Gráfico de resíduos do modelo de refinamento em leite desnatado.	64
Figura 40 – Curva analítica leite integral comparando os dados do espectrofotômetro e fotômetro impresso.	66
Figura 41 – Curva analítica em leite semidesnatado comparando os dados do espectrofotômetro e do fotômetro impresso.	66
Figura 42 – Curva analítica leite desnatado comparando os dados do espectrofotômetro e do fotômetro impresso.	67
Figura 43 – Imagem da GDME produzida por FDM e montada no tubo Falcon.	68
Figura 44 – Imagem da GDME produzida por SLA.	69
Figura 45 – Curva Analítica comparando as GDMEs em PTFE, e as impressas em FDM e SLA.	70
Figura 46 – Curva analítica por adição de padrão em amostra de esmalte infantil utilizando espectrofotômetro.	71
Figura 47 – Curva analítica por adição de padrão em amostra de esmalte infantil utilizando o fotômetro impresso.	72
Figura 48 – Curva analítica por adição de padrão em amostra de creme alisante utilizando espectrofotômetro.	76

Figura 49 – Curva analítica por adição de padrão em amostra de creme alisante utilizando o fotômetro impresso.	76
Figura 50 – Curva analítica por adição de padrão em amostra de creme alisante utilizando HS-GC-MS.	80
Figura 51 – Métrica verde calculada para análise de formaldeído em leite utilizando o método oficial.	82
Figura 52 – Métrica verde calculada para análise de formaldeído em leite utilizando GDME.	83
Figura 53 – Métrica verde calculada para análise de formaldeído em cosméticos utilizando o método oficial.	83
Figura 54 – Métrica verde calculada para análise de formaldeído em esmalte infantil utilizando GDME.	83
Figura 55 – Métrica verde calculada para análise de formaldeído em em creme alisante utilizando GDME.	84
Figura 56 – Gráfico de superfície do planejamento 2^4 para GDME preparada com filtro Mitex em leite.	99
Figura 57 – Gráfico de superfície do planejamento 2^4 para GDME preparada com fita PTFE em leite.	99
Figura 58 – Gráfico de superfície do planejamento 2^4 para GDME preparada com fita PTFE e ventilação.	100
Figura 59 – Gráfico de superfície do planejamento 2^{5-1} em leite integral.	100
Figura 60 – Gráfico de superfície do planejamento 2^{5-1} em leite semidesnatado. . .	101
Figura 61 – Gráfico de superfície do planejamento 2^{5-1} em leite desnatado.	101
Figura 62 – Gráfico de superfície para o modelo de refinamento em leite desnatado.	102

Lista de tabelas

Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do formaldeído.	19
Tabela 2 – Valores tabelados de formaldeído encontrado naturalmente em alimentos. Adaptado de [9, 10].	22
Tabela 3 – Tipo de cosméticos e conservantes que liberam formaldeído. Adaptado de [11]	23
Tabela 4 – Legislação brasileira para o uso de formaldeído e paraformaldeído em cosméticos - RDC N° 15, de 26 de março de 2013 [12].	24
Tabela 5 – Informações nutricionais para uma porção de 100 mL de leite integral, semidesnatado e desnatado.	36
Tabela 6 – Matriz de três fatores para os experimentos realizados no planejamento Box-Behnken [7].	36
Tabela 7 – Níveis utilizados no planejamento 2^4 para avaliação dos parâmetros de extração do leite usando GDME.	43
Tabela 8 – Níveis utilizados no planejamento 2^{5-1}	45
Tabela 9 – Níveis utilizados no planejamento Box-Behnken.	45
Tabela 10 – Dados da curva analítica em que a solução ficou em repouso na ausência de luz.	50
Tabela 11 – Dados da curva analítica em que a solução ficou em repouso na presença de luz.	50
Tabela 12 – Teste de comparação entre as curvas analíticas produzidas na presença e ausência de radiação.	51
Tabela 13 – Dados da curva analítica de formaldeído em meio aquoso, pH 6,5, utilizando espectrofotômetro.	53
Tabela 14 – Dados da curva analítica de formaldeído em meio aquoso, pH 6,5, utilizando o fotômetro impresso.	53
Tabela 15 – Lista de materiais e custo do fotômetro.	55
Tabela 16 – Tabela com as condições experimentais para extração do formaldeído por GDME.	56
Tabela 17 – Valores de absorbância registrados utilizando filtro Mitex (Abs_{Filtro}), fita PTFE (Abs_{Fita}), e fita PTFE em ambiente ventilado (Abs_{FitaV}) no planejamento fatorial 2^4 em leite integral.	56
Tabela 18 – Tabela de absorbância nos diferentes métodos de preparo das amostras de leite integral para a extração de formaldeído.	59
Tabela 19 – Condições experimentais do planejamento 2^{5-1}	60
Tabela 20 – Absorbâncias registradas no planejamento 2^{5-1} para o leite integral, semidesnatado e desnatado.	60

Tabela 21 – Experimentos realizados para a otimização da extração de formaldeído em leite desnatado.	63
Tabela 22 – Resumo dos valores críticos para o planejamento Box-Behnken em leite desnatado e os valores utilizados nas extrações das curvas analíticas.	64
Tabela 23 – Dados da curva analítica em leite integral usando a extração por GDME nas condições otimizadas em espectrofotômetro.	65
Tabela 24 – Dados da curva analítica em leite integral usando a extração por GDME nas condições otimizadas utilizando o fotômetro impresso.	65
Tabela 25 – Dados da curva analítica em leite semidesnatado usando a extração por GDME nas condições otimizadas em espectrofotômetro.	65
Tabela 26 – Dados da curva analítica em leite semidesnatado usando a extração por GDME nas condições otimizadas utilizando o fotômetro impresso.	65
Tabela 27 – Dados da curva analítica em leite desnatado usando a extração por GDME nas condições otimizadas em espectrofotômetro.	66
Tabela 28 – Dados da curva analítica em leite desnatado usando a extração por GDME nas condições otimizadas utilizando o fotômetro impresso.	66
Tabela 29 – Teste de comparação de curva analítica de leite integral entre o espectrofotômetro e fotômetro impresso.	67
Tabela 30 – Teste de comparação de curva analítica de leite semidesnatado entre o espectrofotômetro e fotômetro impresso.	67
Tabela 31 – Teste de comparação de curva analítica de leite desnatado entre o espectrofotômetro e fotômetro impresso.	67
Tabela 32 – Teste de comparação da curva analítica entre os diferentes tipos de leite no espectrofotômetro.	68
Tabela 33 – Teste de comparação da curva analítica entre os diferentes tipos de leite no fotômetro impresso.	68
Tabela 34 – Curva analítica de formaldeído em água utilizando GDME de PTFE e analisada no fotômetro impresso.	69
Tabela 35 – Curva analítica de formaldeído em água utilizando GDME produzida em FDM e analisada no fotômetro impresso.	69
Tabela 36 – Curva analítica de formaldeído em água utilizando GDME produzida em SLA e analisada no fotômetro impresso.	70
Tabela 37 – Dados da curva analítica por adição de padrão em amostra de esmalte infantil utilizando espectrofotômetro.	71
Tabela 38 – Dados da curva analítica por adição de padrão em amostra de esmalte infantil utilizando o fotômetro impresso.	71
Tabela 39 – Dados ANOVA para a primeira curva analítica por adição de padrão para amostra de esmalte infantil em espectrofotômetro.	72

Tabela 40 – Dados ANOVA para a segunda curva analítica por adição de padrão para amostra de esmalte infantil em espectrofotômetro.	72
Tabela 41 – Dados ANOVA para a terceira curva analítica por adição de padrão para amostra de esmalte infantil em espectrofotômetro.	72
Tabela 42 – Dados ANOVA para a primeira curva analítica por adição de padrão para amostra de esmalte infantil utilizando o fotômetro impresso. . . .	73
Tabela 43 – Dados ANOVA para a segunda curva analítica por adição de padrão para amostra de esmalte infantil utilizando o fotômetro impresso. . . .	73
Tabela 44 – Dados ANOVA para a terceira curva analítica por adição de padrão para amostra de esmalte infantil utilizando o fotômetro impresso. . . .	73
Tabela 45 – Equações de reta para as extrações de formaldeído em amostra de esmalte para a GDME impressa em FDM utilizando espectrofotômetro, e suas respectivas concentrações calculadas.	74
Tabela 46 – Equações de reta para as extrações de formaldeído em amostra de esmalte para a GDME impressa em FDM utilizando o fotômetro impresso, e suas respectivas concentrações calculadas.	74
Tabela 47 – Comparação entre diversos trabalhos de determinação de formaldeído presente em esmaltes.	74
Tabela 48 – Dados da curva analítica por adição de padrão em amostra de creme alisante utilizando espectrofotômetro.	75
Tabela 49 – Dados da curva analítica por adição de padrão em amostra de creme alisante utilizando o fotômetro impresso.	75
Tabela 50 – Dados ANOVA para a primeira curva analítica por adição de padrão para amostra de creme alisante em espectrofotômetro.	76
Tabela 51 – Dados ANOVA para a segunda curva analítica por adição de padrão para amostra de creme alisante em espectrofotômetro.	77
Tabela 52 – Dados ANOVA para a terceira curva analítica por adição de padrão para amostra de creme alisante em espectrofotômetro.	77
Tabela 53 – Dados ANOVA para a primeira curva analítica por adição de padrão para amostra de creme alisante utilizando o fotômetro impresso.	77
Tabela 54 – Dados ANOVA para a segunda curva analítica por adição de padrão para amostra de creme alisante utilizando o fotômetro impresso.	77
Tabela 55 – Dados ANOVA para a terceira curva analítica por adição de padrão para amostra de creme alisante utilizando o fotômetro impresso.	78
Tabela 56 – Equações de reta para as extrações de formaldeído em amostra de creme alisante para a GDME impressa em SLA utilizando espectrofotômetro, e suas respectivas concentrações calculadas.	78

Tabela 57 – Equações de reta para as extrações de formaldeído em amostra de creme alisante para a GDME impressa em SLA utilizando o fotômetro impresso, e suas respectivas concentrações calculadas.	79
Tabela 58 – Dados de curva analítica por adição de padrão em amostra de creme alisante utilizando HS-GC-MS.	79
Tabela 59 – Dados ANOVA para a primeira curva analítica por adição de padrão para amostra de creme alisante utilizando HS-GC-MS.	80
Tabela 60 – Dados ANOVA para a segunda curva analítica por adição de padrão para amostra de creme alisante utilizando HS-GC-MS.	80
Tabela 61 – Dados ANOVA para a terceira curva analítica por adição de padrão para amostra de creme alisante utilizando HS-GC-MS.	80
Tabela 62 – Equações de reta para as extrações de formaldeído em amostra de creme alisante para análise utilizando HS-GC-MS, e suas respectivas concentrações calculadas.	81
Tabela 63 – Comparação da concentração de formaldeído em amostra de creme alisante calculada por espectrofotômetro, fotômetro impresso e HS-GC-MS.	81
Tabela 64 – Concentração de formaldeído relatada por outros autores e as técnicas de detecção utilizadas.	82

Lista de abreviaturas e siglas

<i>2,4 – DNPH</i>	2,4-Dinitrofenilhidrazina
<i>ANVISA</i>	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
<i>CAD</i>	Desenho Assistido por Computador
<i>CI</i>	Circuito Integrado
<i>DDL</i>	3,5-diacetil-1,4-diidrolutidina
<i>DNA</i>	Ácido Desoxirribonucleico
<i>EPA</i>	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
<i>FDM</i>	Modelagem de Deposição Fundida
<i>GDME</i>	Microextração por Difusão Gasosa
<i>HPLC</i>	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
<i>HS – GC – MS</i>	Headspace - Cromatografia Gasosa - Espectrometria de Massa
<i>LC – UV/VIS</i>	Cromatografia Líquida com detecção no espectro ultravioleta/visível
<i>LED</i>	Diodo Emissor de Luz
<i>LOD</i>	Limite de Detecção
<i>LOQ</i>	Limite de Quantificação
<i>MAPA</i>	Ministério da Agricultura e Pecuária
<i>MDF</i>	Painel de fibra de média densidade
<i>MDP</i>	Aglomerado de Média Densidade
<i>OMS</i>	Organização Mundial de Saúde
<i>PDMS</i>	Dimetilpolissiloxano
<i>PF</i>	Resina Fenol-Formaldeído
<i>PTFE</i>	Politetrafluoretileno
<i>RDC</i>	Resolução da Diretoria Colegiada

<i>RNA</i>	Ácido Desoxirribonucleico
<i>SLA</i>	Estereolitografia
<i>SLS</i>	Sinterização a Laser Seletiva
<i>SMD</i>	Dispositivo de Montagem Superficial
<i>UF</i>	Resina Ureia-Formaldeído

Sumário

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	Formaldeído	19
1.2	Principais Usos	20
1.3	Locais de Exposição e Sintomas	20
1.4	Formaldeído em alimentos	21
1.5	Formaldeído em Cosméticos	23
1.6	Principais Métodos de Determinação do Formaldeído	25
1.6.1	Acetilacetona	25
1.6.2	Ácido cromotrópico	27
1.6.3	2,4-DNPH	27
1.6.4	Outros métodos	28
1.7	Espectrofotometria de Absorção Molecular	28
1.8	Dispositivos miniaturizados	29
1.8.1	Componentes eletrônicos	30
1.8.1.1	LEDs	30
1.8.1.2	Fotodiodos	31
1.8.1.3	Amplificador operacional	31
1.8.1.4	Arduino e Raspberry Pi	31
1.9	Impressão 3D	32
1.10	Microextração gasosa por camada difusa - GDME	33
1.11	Planejamentos Multivariados	35
2	OBJETIVOS	38
2.1	Objetivos Específicos	38
3	MATERIAIS E MÉTODOS	39
3.1	Reagentes e Amostras	39
3.2	Instrumentos	39
3.3	Estudo de Fotodegradação	39
3.4	Projeto do Fotômetro	40
3.5	Análise de Leite por GDME Convencional	42
3.6	Projetos das GDMEs Impressas	45
3.7	Análise de Formaldeído em Cosméticos	47
3.7.1	Esmalte Infantil	47
3.7.2	Creme alisante	48

4	RESULTADOS	50
4.1	Fotodegradação do DDL	50
4.2	Avaliação do Fotômetro	51
4.3	Análise de Leite por GDME Convencional	55
4.4	Avaliação das GDMEs Impressas	68
4.5	Análise de Formaldeído em Esmalte Infantil utilizando GDME Im- pressa por FDM	70
4.6	Análise de Formaldeído em Creme Alisante Utilizando GDME Im- pressa por SLA	75
4.7	Avaliação das Métricas em Química Verde	82
5	CONCLUSÃO	85
6	PERSPECTIVAS	86
	REFERÊNCIAS	87
	ANEXO A – PROGRAMAÇÃO DO ARDUINO	97
	ANEXO B – CURVAS DE SUPERFÍCIE	99
	ANEXO C – CURVAS DE SUPERFÍCIE	102
	ANEXO D – MÉTODOS OFICIAIS PARA ANÁLISE DE PRODU- TOS DE ORIGEM ANIMAL	103
	ANEXO E – AOAC 931.08 - FORMALDEÍDO EM ALIMENTOS .	104
	ANEXO F – GUIA DE CONTROLE DE QUALIDADE DE PRO- DUTOS COSMÉTICOS.	105
	ANEXO G – PARÂMETROS DE IMPRESSÃO.	108
	DADOS CURRICULARES	110

1 Introdução

1.1 Formaldeído

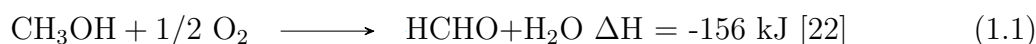
Formaldeído é uma molécula simples, contendo um átomo de carbono ligado a um átomo de oxigênio e dois átomos de hidrogênio. Apontado como uma das primeiras substâncias no universo [13], apareceu na literatura acadêmica pela primeira vez em 1859, durante o trabalho de Alexander M. Butlerov na síntese do metileno glicol [14]. Sua estrutura só foi elucidada em 1868 por August W. von Hofmann [15], percorrendo vapores de metanol sobre um fio de platina aquecido.

A Tabela 1 resume algumas das propriedades físico-químicas do formaldeído. Em temperatura ambiente é um gás e seus vapores são mais densos que o ar [16]. Normalmente comercializado em solução aquosa 37 a 50 % (m/v) com adição de metanol 6-12 % para evitar polimerização [17]. Quando puro, tende a se polimerizar exotermicamente podendo ocorrer ignição [18]. Sua decomposição é considerada lenta na ausência de catalisadores até 300 °C [19].

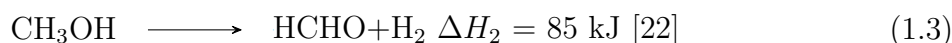
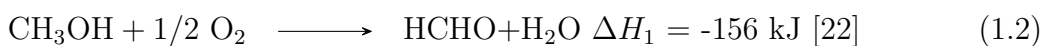
Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do formaldeído.

Principais características físico-químicas do formaldeído	
Ponto de fusão	-92 °C
Ponto de ebulição	-19,5 °C
Solúvel em	Etanol e clorofórmio
Solubilidade em água	$4,00 \times 10^5 \text{ mg L}^{-1}$ a 20 °C
Miscível em	Éter, acetona e benzeno
Pressão vapor	3,890 mm Hg a 25 °C
Temperatura de autoignição	430 °C
pKa	13.3 (em 25 °C)

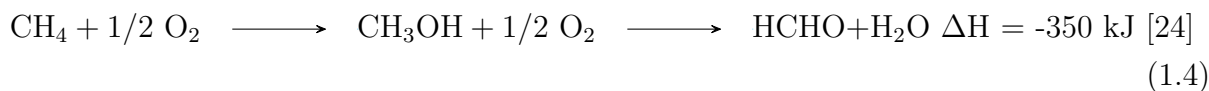
A produção de formaldeído é realizada a partir da oxidação catalítica do metanol desde 1889 [20]. Atualmente existem três vias de produção. O primeiro utiliza ar atmosférico e metanol na presença de óxido de molibdênio [21].



O segundo método utiliza catalizador de prata Ag(110) [23].



O terceiro método utiliza a oxidação parcial do metano, produzindo também metanol [24].



1.2 Principais Usos

As primeiras publicações utilizando formaldeído estavam relacionadas à desinfecção, tratamentos clínicos e conservação de alimentos. Em menor quantidade, eram publicados métodos de identificação e relatos a respeito de sua toxicidade. Devido à falta de conhecimento a respeito de sua toxicidade, foi testado no tratamento de acne rosácea [25], rinite atrófica [26] e laringite tubercular [27]. Suas propriedades antissépticas foram relatadas em 1886 por Loew [28] e 1889 por Fischer [29], outros pesquisadores que trabalharam com formaldeído neste mesmo período são citados por C. Slater [30]. Durante esse período, o principal uso era como agente de embalsamamento e conservante médico [13].

Em 1907, Leo H. Baekeland desenvolveu a primeira resina sintética, a baquelite (PF) [31]. Apelidado de "material de mil usos", a resina à base de formaldeído e fenol foi utilizada em cabos de facas, telefones, na indústria automotiva, rádios e outros produtos [32]. Porém, caiu em desuso no meio do século por preocupações de saúde e ambientais relacionadas aos seus precursores [33]. Outra resina de grande produção é ureia-formaldeído (UF). As primeiras pesquisas na reação de condensação entre ureia e formaldeído iniciaram em 1884 [34]. Carl Goldschmidt, em 1896, obteve um precipitado amorfo [35]. Até que Hanns John depositou sua patente em 1919 [36]. A melamina, substância derivada da ureia, gera uma resina muito utilizada em embalagens alimentícias e utensílios de cozinha [37], isolamento, retardante de chama, MDF e MDP [38].

Em 2023, a produção global de formaldeído foi de 49 milhões de toneladas [39], movimentando um mercado de aproximadamente 9 bilhões de dólares [40]. A maior aplicação do formaldeído é a produção das resinas PF e UF, responsáveis por quase 60 % do mercado global [41]. Sendo utilizadas como agente de secagem, em fibras, plastificantes, resinas e solventes, nos setores agrícola, automotivo, construção e edificação, produtos químicos, mobília, assistência médica, óleo e gás, têxtil, cuidados pessoais e cosméticos [40].

1.3 Locais de Exposição e Sintomas

Em 1900, surgiram os primeiros relatos de intoxicação [42], recomendando seu manuseio com cuidado e classificado como seguro. Em 1900, na cidade de Chicago, 1000 crianças

morreram por ingerir leite adulterado com formaldeído [43]. No ano seguinte, surge uma publicação que relata com maior precisão os reais efeitos do formaldeído na saúde humana [44]. Em 1905, M. H. Fischer faz a primeira referência ao formaldeído como veneno e estabelece a dose letal de $8,0 \text{ mg kg}^{-1}$ em ratos [45].

Os locais de exposição mais comuns são ambientes internos [46], em que o formaldeído é liberado de colas, resinas, vernizes, tintas, produtos de madeira prensada (MDF, MDP e compensado), fumaça de tabaco, lareira e exaustão de veículos [47]. A exposição ao formaldeído pode causar irritação nos olhos, nariz e garganta, maiores doses podem causar tosse ou engasgo, e exposições severas podem causar morte [48]. Desde 1981 o formaldeído é listado como uma substância carcinogênica com base em estudos com animais [49]. Estão associados à exposição ao formaldeído os cânceres dos seios paranasais, cavidade nasal, nasofaringe e leucemia mieloide [50].

1.4 Formaldeído em alimentos

Nos alimentos de origem animal e vegetal, o formaldeído ocorre naturalmente pela oxidação do metanol [51]. Nos vegetais, a principal fonte de metanol é a pectina [52], e em menor quantidade é gerado pela desmetilação do DNA, RNA e proteínas [51]. Em animais (gado e aves), o metanol é produzido pela desmetilação do DNA, RNA, histona e também da pectina contida nos vegetais de sua alimentação [51]. O formaldeído pode ser gerado diretamente pela desaminação de metilamina, oxidação de glicina e sistema de clivagem da glicina [53]. Os níveis normais foram tabelados pela OMS e pelo Centro de Segurança Alimentar e são apresentados na Tabela 2, entre eles, shitake e pera são os alimentos que mais possuem formaldeído. Sua concentração varia entre 1 mg kg^{-1} presente no leite de cabra e camarão, até 406 mg kg^{-1} presente no shitake. O processamento de alimentos pela indústria pode gerar formaldeído usando carboidratos, lipídeos, ácido ascórbico e aminoácidos como precursores [51].

A adulteração de alimentos utilizando formaldeído deve-se à sua propriedade antimicrobiana, aumentando o prazo de validade ou tempo de prateleira. Em leite, o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) em seus métodos oficiais não permite a presença de formaldeído, exigindo: "reportar positivo caso seja detectada a presença de formaldeído na amostra e negativo em caso contrário"[54]. A adulteração é considerada crime contra a saúde pública, inserido nos artigos 272, 274 e 277 do código penal brasileiro [55].

Tabela 2 – Valores tabelados de formaldeído encontrado naturalmente em alimentos. Adaptado de [9, 10].

Tipo de Alimento	Concentração (mg kg ⁻¹)
>Maçã	6,3-22,3
Damasco	9,5
Banana	16,3
Beterraba	35
Vegetais de bulbo (ex. cebola)	11,0
Repolho	5,3
Cenoura	6,7-10
Couve-flor	26,9
Pepino	2,3-3,7
Uva	22,4
Cebolinha	13,3-26,3
Couve-rábano	31
Pera	38,7-60
Ameixa	11,2
Batata	19,5
Espinafre	3,3-7,3
Tomate	5,7-13,3
Melancia	9,2
Rabanete Branco	3,7-4,4
Shitake (seco)	100-406
Shitake	6-54,4
Carne de vaca	4,6
Porco	5,8-20
Ovelha	8
Frango	2,5-5,7
Produtos de carne processada (presunto e salsichas)	<20,7
Patê de fígado	<11,9
Leite de cabra	1
Leite de vaca	<3,3
Queijo	<3,3
Peixe carvão do pacífico	4,6-34
Camarão (cru)	1-2,4
Lula	1,8
Crustáceos	1-98
Bebidas alcoólicas	0,02-3,8
Refrigerantes	8,7
Café coado	3,4-4,5
Café instantâneo	10-16
Xarope	<1-1,54

1.5 Formaldeído em Cosméticos

A legislação brasileira, por meio da RDC Nº 15, de 26 de março de 2013, permite a utilização de formaldeído em produtos para higiene pessoal, conforme apresentado na Tabela 4 [12]. Em produtos de higiene, é permitido com a função de conservante, e em esmaltes possui a função de endurecer as unhas. O rótulo dos produtos deve conter formaldeído apenas em concentrações superiores a 0,05%, e proibido o uso em aerossóis e sprays. A indústria de cosméticos utiliza compostos liberadores de formaldeído para conservar seus produtos à base de água. A Tabela 3 apresenta os produtos e os ingredientes liberadores de formaldeído.

Tabela 3 – Tipo de cosméticos e conservantes que liberam formaldeído. Adaptado de [11]

Encontrado em:	Procurar no rótulo
Esmalte	Formaldeído
Cola para unhas	Quaternium-15
Cola para cílios	DMDM hidantoína
Gel de cabelo	Imidazolidinil ureia
Produtos para alisar o cabelo	Diazolidinil ureia
Xampu para bebê	Ureia de polioximetileno
Sabonete corporal	Hidroximetilglicinato de sódio
Body wash	2-bromo-2-nitropropano-1,3-diol (bronopol)
Cosméticos coloridos	Glioxal

A liberação de formaldeído é diferente para cada molécula. A molécula do Quaternium-15, representada na Figura 1, mostra que as moléculas de formaldeído estão ligadas aos átomos de nitrogênio, sua liberação ocorre através da reação de Delépine [56]. Já o DMDM hidratoína, representado na Figura 2, imidazolidinil ureia, diazolidinil ureia, hidroximetilglicinato de sódio, bronopol, e glioxal, liberam formaldeído ao se decomporem.

Figura 1 – Representação da molécula de Quaternium-15. Fonte: Hairui Chemical.

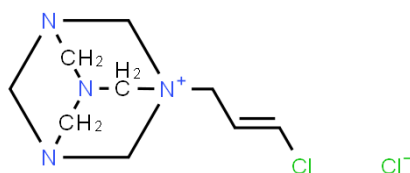


Figura 2 – Representação da molécula de DMDM hidratoína.

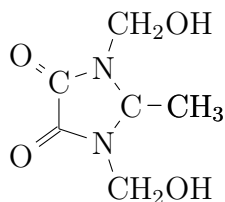


Tabela 4 – Legislação brasileira para o uso de formaldeído e paraformaldeído em cosméticos - RDC N° 15, de 26 de março de 2013 [12].

N° ORD	Substância	Campo de Aplicação e/ou Utilização	Concentração Máxima Autorizada no Produto Final
2	Formaldeído e paraformaldeído	Conservante	0,1% (em produtos de higiene oral) 0,2% (putros produtos não destinados à higiene oral) (expresso como formaldeído)
3	Formaldeído	Produtos para endurecer as unhas	5% calculados como formaldeído

Outras Limitações e Requerimentos	Condições de Uso e Advertências que Devem Constar no Rótulo
Proibido em sistemas pulverizáveis (como aerossóis e sprays)	Contém formaldeído (somente para concentrações superiores a 0,05% no produto final) 1) Proteger as cutículas com óleos 2) Contém formaldeído (somente para concentrações superiores a 0,05% no produto final)

1.6 Principais Métodos de Determinação do Formaldeído

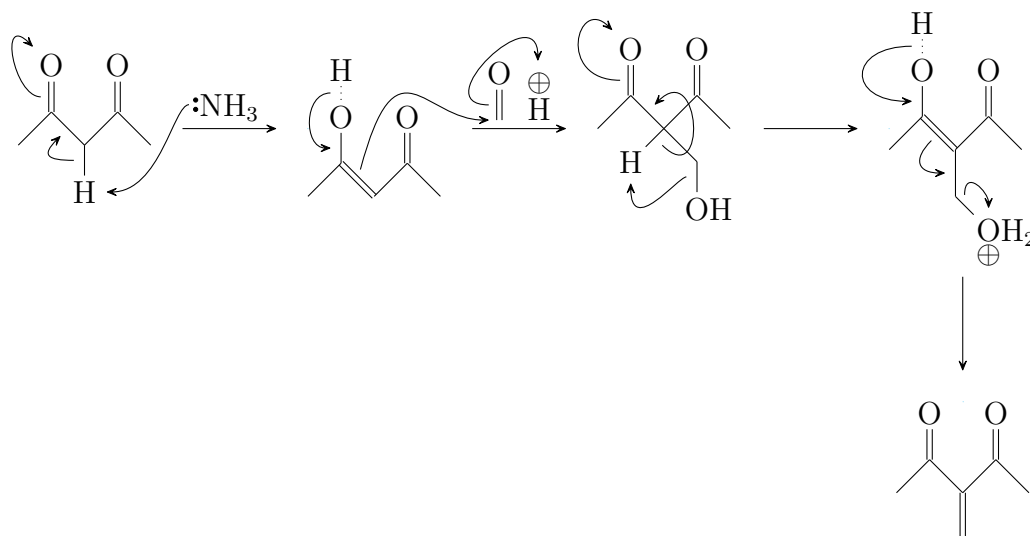
Com o aumento do uso de formaldeído, também foram pesquisadas reações capazes de identificá-lo. Em 1897, começam a surgir os primeiros trabalhos de determinação em leite [57]. B. M. Pilhashy publicou um compilado de reações em 1900 [58], em 1901 A. G. Craig classifica as reações em relação aos seus mecanismos [59], em 1903 B. H. Smith publica a primeira comparação entre diferentes métodos não instrumentais [60].

1.6.1 Acetilacetona

Em 1952, Nash publica o primeiro trabalho utilizando acetilacetona na determinação de formaldeído [61]. A reação colorimétrica ocorre em pH próximo de 6, com absorvância máxima no comprimento de onda de 412 nm. O método é baseado na reação de Hantzsch, que em 1881 pesquisava sínteses simples de bases semelhantes à piridina [62]. Em 1963, Sidney Belman demonstrou que essa reação possui fluorescência, quantificando formaldeído entre 0,005 a 0,97 $\mu\text{L mL}^{-1}$ [63], a emissão de fluorescência ocorre em 510 nm [65]. Os interferentes conhecidos dessa reação são o acetaldeído, aminas, polímeros de formaldeído, periodato, e sulfitos [66].

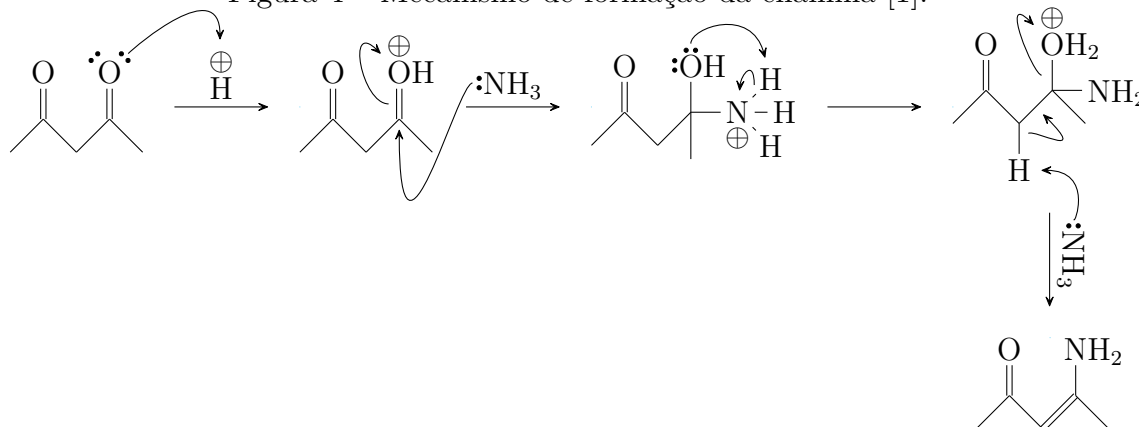
O mecanismo de reação é dividido em três partes. A primeira parte (Figura 3) é a condensação de Knoevenagel, em que a amônia proveniente do equilíbrio do tampão desprotona o hidrogênio alfa da acetilacetona. A molécula resultante possui equilíbrio ceto-enol, e a ligação dupla da forma ceto se liga ao carbono do formaldeído. A ligação dupla da carbonila do formaldeído é quebrada e é adicionado um próton. A densidade eletrônica do oxigênio causa transferência de próton do carbono ácido da acetilacetona. A eliminação da molécula de água restabelece a ligação dupla da carbonila e é estabelecida uma ligação dupla no carbono adicionado à molécula de acetilacetona, formando a 3-metilidenopentano-2,4-diona.

Figura 3 – Mecanismo da Condensação de Knoevenagel da reação do formaldeído [1].



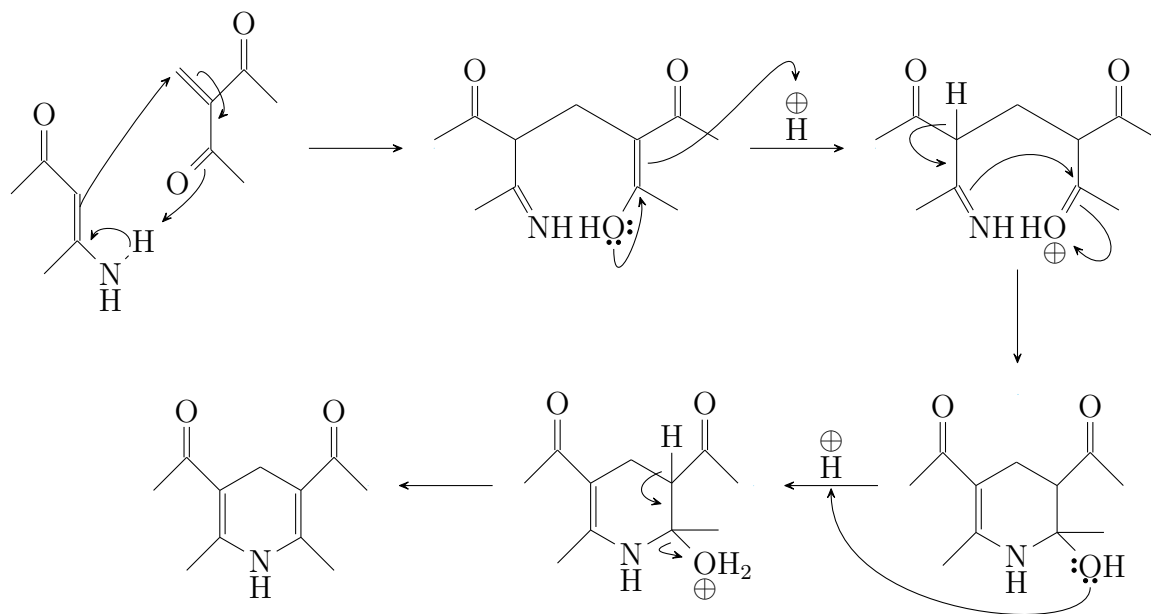
A segunda parte da reação, representada na Figura 4, é a formação da enamina. Ocorre quando um par de elétrons do oxigênio da acetilacetona se liga a um próton. Em seguida, uma molécula de amônia se liga ao carbono da carbonila protonada. Por transferência de próton, um hidrogênio da amônia é transferido ao oxigênio e eliminado, estabelecendo uma ligação dupla pela perda de um hidrogênio do carbono alfa.

Figura 4 – Mecanismo de formação da enamina [1].



O produto final, 3,5-diacetil-dihidrolutidina (também conhecido na literatura por DDL), é formado pela reação da 3-metilidenopentano-2,4-diona e da enamina (Figura 5). O anel formado pela ligação dupla da enamina ligando-se ao grupo metileno da 3-metilidenopentano-2,4-diona e a ligação dupla de uma carbonila desprotona a enamina. Em seguida, um próton é eliminado do carbono alfa próximo à imina e sua ligação dupla estabelece ligação com o carbono da hidroxila. A hidroxila é protonada e eliminada, estabelecendo uma dupla ligação do carbono alfa próximo da carbonila.

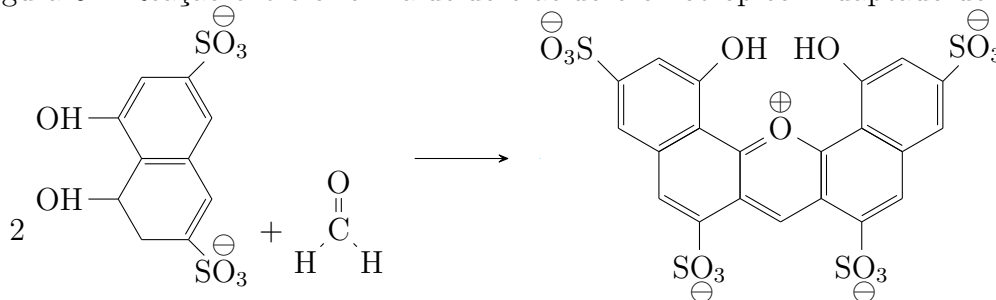
Figura 5 – Mecanismo de formação do DDL [1].



1.6.2 Ácido cromotrópico

A reação estudada por Edwin Eegriwe foi publicada pela primeira vez em 1937 [67]. Nela, o ácido cromotrópico reage com o formaldeído em meio fortemente ácido, formando um cromógeno (Figura 6) de absorção máxima em 570 nm [68]. A reação é utilizada pelo MAPA [54] e pela ANVISA [69] como método oficial para análise de produtos de origem animal e no controle de qualidade de cosméticos.

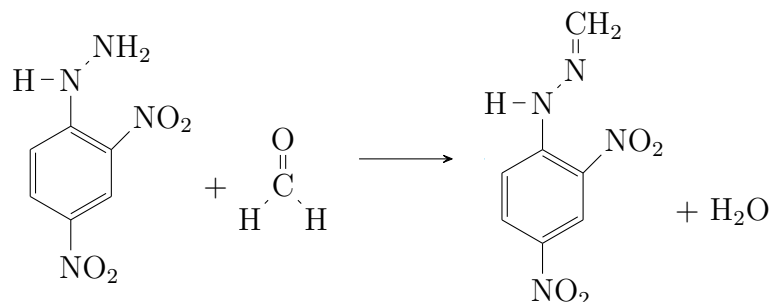
Figura 6 – Reação entre o formaldeído e ácido cromotrópico. Adaptado de [2].



1.6.3 2,4-DNPH

Sua reação com formaldeído foi relatada pela primeira vez em 1894 por Purgotti em seus estudos com os derivados da 2,4-dinitrofenilhidrazina [70]. A 2,4-DNPH é capaz de reagir com aldeídos e cetonas [71], não sendo seletiva para formaldeído. A Figura 7 apresenta a reação do 2,4-DNPH com o formaldeído, possuindo absorção máxima em 365 nm [72]. Sua falta de seletividade e a complexidade certas matrizes (leite, cosméticos, ar atmosférico, meio biológico) fazem com que seja necessário utilizar técnicas cromatográficas para separar os diferentes aldeídos e cetonas [73, 74, 75, 76]. A reação é realizada em meio ácido, podendo utilizar acetonitrila como solvente [77] ou realizar a reação em meio aquoso e, após evaporação, diluir em acetonitrila para análise em HPLC [78].

Figura 7 – Reação entre o formaldeído e 2,4-DNPH. Adaptado de [3].



1.6.4 Outros métodos

Também é possível realizar a determinação colorimétrica de formaldeído utilizando os reagentes: 3-metil-2-benzotiazolinona hidrazona (MBTH) [79], ácido 6-amino-1-naftol-3-sulfônico (J-acid) [80], e reagente de Schiff [81]. Outras técnicas analíticas podem ser usadas, por exemplo: voltametria por corrente alternada, potenciometria, titulometria, espectrofotometria, entre outros [82].

1.7 Espectrofotometria de Absorção Molecular

O funcionamento do fotômetro é baseado na capacidade que algumas substâncias possuem em absorver radiação visível e ultravioleta do espectro eletromagnético (380 a 750 nm) e a quantidade absorvida é relacionada à concentração do analito [83]. A relação entre a radiação monocromática absorvida e a concentração do analito é dada pela lei de Lambert-Beer, em que a absorção é diretamente proporcional à concentração do analito (c) e ao caminho óptico (b) [84].

$$A = -\log\left(\frac{P}{P_0}\right) = abc \quad (1.5)$$

A construção básica de um fotômetro consiste em uma fonte de radiação eletromagnética, seletor de comprimento de onda, detector e leitura do sinal. Como fonte de radiação eletromagnética, será utilizado LED, que é considerado uma fonte semi monocromática por possuir largura espectral efetiva entre 20 a 50 nm [85]. A pequena faixa da largura espectral efetiva dos LEDs possibilita realizar análises sem o uso de monocromador, simplificando e reduzindo custos da construção do fotômetro [85]. A detecção é feita por fotodiodo, que são dispositivos capazes de gerar corrente elétrica quando incide radiação eletromagnética [84].

As portas analógicas do Arduino registram a tensão elétrica, portanto, é necessário converter a corrente gerada pelo fotodiodo para tensão elétrica e amplificar seu sinal por meio de um circuito amplificados. No Arduino, a tensão é convertida em bits e exibida no

Monitor Serial. A conversão dos valores em bits para absorbância é possível pela Equação 1.6.

$$A = -\log(Leitura_{Amostra}/Leitura_{Branco}) \quad (1.6)$$

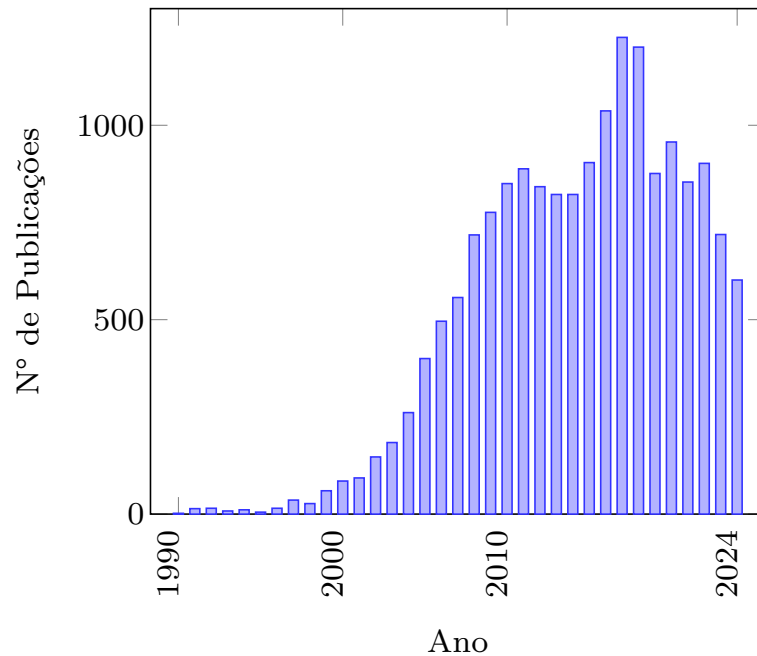
1.8 Dispositivos miniaturizados

“A comunidade científica tem observado, nas últimas décadas, o surgimento, o crescimento e a consolidação de uma nova tendência mundial: a miniaturização. Em diferentes ramificações da ciência é comum, e cada vez mais necessário, o uso de dispositivos miniaturizados.” [4]

Embora a citação acima seja de 2006, a frase ainda é válida. Realizando a mesma busca apresentada no trabalho de Coltro. et. al [4], a Figura 8 apresenta notável o aumento do número de publicações relacionadas à miniaturização após 2006. Pode-se dizer que o início da miniaturização ocorreu em 1958, com a invenção do primeiro circuito integrado (CI) [86], que ao chegar no mercado possibilitou a substituição de válvulas e transistores por CIs de menor dimensão e maior eficiência energética. Posteriormente, a criação de dispositivos SMD reduziu a dimensão de resistores, capacitores, transistores, diodos, indutores e circuitos integrados.

No cotidiano, é possível observar a miniaturização em aparelhos celulares, notebooks, televisores. Em laboratórios, a miniaturização reduziu a dimensão de equipamentos, possibilitando sua portabilidade, aumentou suas funções, melhorou a qualidade da resposta analítica e diminuiu o tempo de aquisição do sinal analítico. São exemplos de dispositivos miniaturizados na área química os sistemas lab-on-a-chip, usados em diagnósticos clínicos, análise de alimentos e ambiental, estudos de descoberta e distribuição de medicamentos [87].

Figura 8 – Evolução do número de publicações relacionadas aos microssistemas analíticos entre 1990 e 2024. Pesquisa realizada na “Web of Science” com as seguintes palavras-chave: “lab on a chip, total analysis system, microchannels, fluidic microdevices, microfluidic devices, minaturized system, electrophoresis microchip, electrophoresis, planar chips e micromachined systems”. Adaptado de [4].



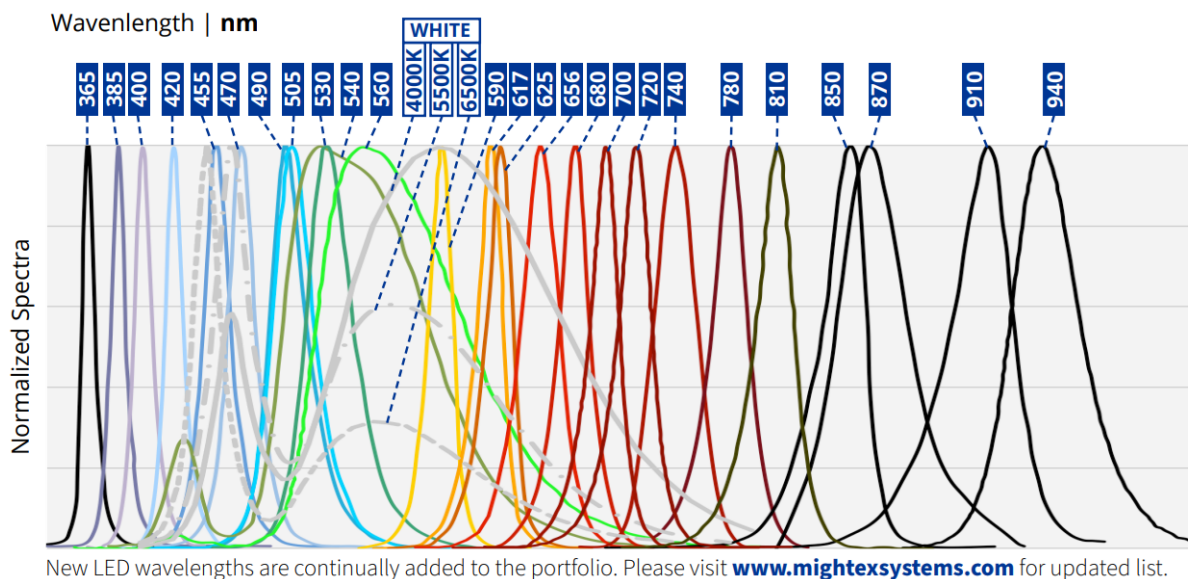
1.8.1 Componentes eletrônicos

1.8.1.1 LEDs

LEDs são semicondutores, que possuem uma única junção $p-n$ e emitem radiação pelo processo de eletroluminescência [88]. Eletroluminescência é o fenômeno de emissão de radiação que ocorre quando uma corrente elétrica atravessa um semicondutor. Esse processo é conhecido desde 1907, quando Henry J. Round realizou a primeira publicação, porém o cristal utilizado (SiC) possuía baixa eficiência energética [89]. Apenas no início da década de 1960 foi produzido o primeiro LED (vermelho) a ter uso comercial e usado apenas como indicador. A partir dos anos 1970, LEDs com menores comprimentos de onda foram introduzidos no mercado, mas apenas em 1993 o primeiro LED azul foi produzido [90]. A partir da fabricação do LED azul, foi possível a fabricação do LED branco, utilizando LEDs nas cores vermelho, verde e azul (RGB), ou utilizando um LED azul e recobrindo de fósforo. O controle na deposição de fósforo permite diferentes temperaturas de cor [88], variando seu espectro contínuo.

Atualmente, LEDs são utilizados na iluminação urbana, semáforos, luz automotiva, flash em câmeras fotográficas, controle remoto, sinalização, telas de TV/Computador, entre outros [91]. A Figura 9 apresenta os LEDs com diferentes comprimentos de onda fabricados pela empresa Mightex.

Figura 9 – LEDs com diferentes comprimentos de onda disponíveis no mercado [5].



1.8.1.2 Fotodiodos

Fotodiodos são semicondutores de junção p-n capazes de converter luz em corrente elétrica. Os semicondutores do tipo n são, normalmente, cristais de silício dopados com átomos fósforo que geram excesso de carga negativa no cristal. Os semicondutores do tipo p são cristais dopados com boro, gerando excesso de carga positiva no cristal. A junção dos cristais p-n gera uma região de depleção, possuindo poucos portadores de carga. A energia luminosa é detectada pelo dispositivo, causa a criação de novos buracos e elétrons, gerando uma corrente elétrica na junção p-n [92].

1.8.1.3 Amplificador operacional

Amplificadores operacionais, ou amp-op, são circuitos integrados (CI) que realizam operações matemáticas (por exemplo: adição, multiplicação, logaritmo). Foram inventados na época das válvulas, e a partir da década de 1960, passaram a fazer parte de um circuito integrado. Conforme o projeto elétrico adjacente, os amp-ops podem funcionar como amplificadores, osciladores, reguladores, retificadores [93].

1.8.1.4 Arduino e Raspberry Pi

Arduino é uma plataforma baseada em código aberto que consiste em um hardware baseado em um microcontrolador contendo principalmente entradas e saídas, analógicas e digitais, e um software que envia a programação desejada para que o microcontrolador realize a tarefa desejada. A plataforma se destaca pela sua versatilidade em diversos projetos, custo, facilidade de programação para iniciantes [94]. Seu site oferece fácil acesso a um guia prático para iniciantes começarem do zero e apoio aos usuários mais avançados.

Atualmente, a plataforma possui destaque na instrumentação química pela sua portabilidade, facilitando a criação de instrumentos que consigam realizar análises *in loco*. Além disso, possui módulos de Wi-Fi e GPS que podem ser adicionados ou já saem de fábrica em alguns modelos mais modernos, possibilitando o monitoramento em tempo real. Em uma rápida pesquisa na base de dados Scopus com a palavra "Arduino", foram encontrados 593 documentos apenas na área química.

Por mais versáteis são as aplicações do Arduino, na área de análise química, ele está limitado a controlar algumas funções dos dispositivos e apresentar os resultados de análise, seja em um computador ou display. Em contrapartida, o Raspberry Pi é um computador completo. Normalmente roda um sistema operacional próprio baseado em Linux, mas é possível utilizar outros sistemas operacionais baseados principalmente no Linux, possibilitando o tratamento de dados no local em que as amostras são coletadas [95] [96]. Além disso, é possível a utilização de módulos iguais ao Arduino (Wi-fi, GPS, Bluetooth, acelerômetros, controladores, entre outros), e por se tratar de um sistema operacional, possui portas USB e HDMI. Sua desvantagem é o preço substancialmente mais caro comparado ao Arduino, e a ausência de portas analógicas para a aquisição do sinal analítico, tornando necessário utilizar um circuito de conversão desse sinal para digital.

1.9 Impressão 3D

Impressão 3D é a nomenclatura mais comum para referenciar o processo de fabricação chamado manufatura aditiva, que surgiu no final da década de 1980 e é definida pela adição sucessiva de material na forma de camadas usando uma representação computadorizada tridimensional do objeto a ser impresso [97] [98].

Com base em Lira (2021), uma breve linha do tempo dos avanços tecnológicos que culminaram na impressão 3D que conhecemos atualmente, podemos citar François Willèrme, que em 1860 utilizava a técnica de foto escultura para criar representações rudimentares em 3 dimensões. Em 1922, Frederick Hutchison Monteath utilizava processos fotomecânicos para a produção de baixos-relevos e cobrimento de bronze. Em 1933, Isao Morioka utilizava fotoescultura e topologia no processo de reprodução de objetos. Diversas outras pesquisas ocorreram, até que em 1983 surge 3D Systems, a primeira empresa de fabricação 3D utilizando laser em uma resina líquida. Em 1985 foi fundada a Heliysis, empresa que produzia peças sobrepondo folhas de papel e corte a laser. Em 1987, a DTM utilizava a técnica de SLS (sinterização seletiva via laser). Em 1990, Scott Crump desenvolve o processo FDM (Modelagem de Deposição Fundida), o processo de impressão 3D mais popular atualmente. Em 1991, a Soligen usava a estratégia de 3DP (Impressão 3D). O primeiro equipamento de impressão 3D foi patenteado em 1993 por professores do MIT

[97].

Atualmente existem 7 técnicas de impressão 3D: extrusão de material, polimerização em cuba, fusão em Leito de pó, jateamento de encadernação, deposição dirigida de energia, laminação de folhas [99]. Dominam o mercado as técnicas de extrusão de material e polimerização em cuba, em especial FDM e SLA [100].

Em 2015, o setor de educação e pesquisa correspondia a 9% (WOHLERS, 2015) dos setores que utilizavam manufatura aditiva. Uma porção pequena de um mercado que é esperado valer USD\$ 35,6 bilhões em 2024 [101], e é considerado pela revista *The Economist* como a terceira revolução industrial devido à possibilidade de fabricação de peças complexas, e que outros tipos de processos de manufatura teriam dificuldades ou não conseguiriam fabricar [98].

Volpato (2021) lista as seguintes vantagens das técnicas de manufatura aditiva:

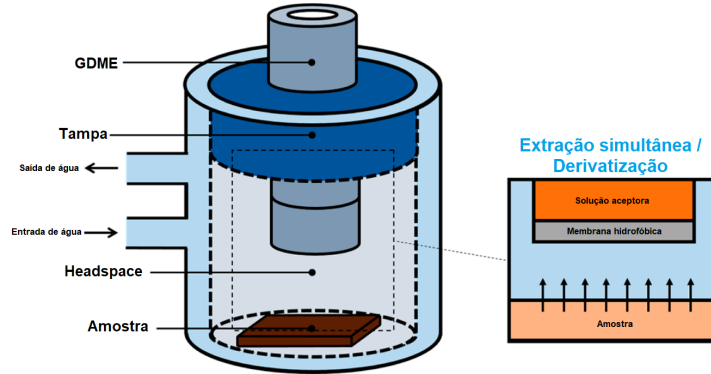
- Geometrias impossíveis em outras técnicas de manufatura torna-se possível.
- Pouco desperdício de material e utilização eficiente de energia.
- Dispensa de dispositivos de fixação na plataforma de construção.
- Não requer ferramentas diferentes desde o início até o fim do processo.
- Um único equipamento realiza a fabricação completa.
- Por trabalhar no plano X-Y, os cálculos de trajetórias são mais simples.
- Rapidez na obtenção de protótipos, principalmente os mais complexos.

1.10 Microextração gasosa por camada difusa - GDME

A microextração gasosa por camada difusa é uma técnica de extração utilizada para analitos voláteis e semi-voláteis. O dispositivo desenvolvido e patenteado por pesquisadores da Universidade do Porto [102] permite a análise de amostras líquidas e sólidas. A versatilidade dessa técnica permite a análise de amostras sólidas sem tratamento prévio, e quando realizada uma reação de derivatização é possível melhorar a eficiência da extração, bem como a seletividade [103].

Seu funcionamento, ilustrado pela Figura 10, consiste em uma câmara para armazenar a amostra e volatilização do analito (headspace), uma membrana extratora (hidrofóbica) que permite a passagem do analito por difusão, e por último, uma solução aceptora retém o analito. O princípio do método, como descrito pelo seu próprio nome, utiliza a difusão gasosa aliada à microextração [104] para realizar análises químicas. Durante a extração, diferentes equilíbrios químicos são estabelecidos.

Figura 10 – Exemplo de GDME aplicado na extração de compostos carbonílicos em cortiça. Adaptado de Determinação de Compostos Carbonílicos em Aglomerados de Cortiça por GDME-HPLC-UV: Identificação dos Compostos Extraídos por HPLC-MS/MS [6].



O primeiro equilíbrio, entre amostras líquidas e o headspace, é explicado pela lei de Henry (Equação 1.7). Que para soluções reais em baixas concentrações, a pressão de vapor da substância pura é substituída por uma constante determinada experimentalmente K_B , e multiplicada pela fração molar x_B .

$$P_B = x_B K_B \quad (1.7)$$

O segundo equilíbrio ocorre no headspace. Considerando que as GDMEs são colocadas sob aquecimento para facilitar a volatilização do analito, uma corrente convectiva é formada pela evaporação do solvente e pelo aumento da pressão do ar contido no headspace. A Equação 1.8 represente a concentração do analito (c) em função do tempo (t) em um determinado comprimento (x) do headspace, considerando a difusão do analito (D) e a convecção do solvente (v) [105].

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1.8)$$

O terceiro equilíbrio ocorre entre o headspace e a solução aceitadora, separados por uma membrana hidrofóbica de PTFE, mas que permite a passagem de gases. O PTFE sendo um polímero, a difusão do analito (D_{Ame}) ocorre por um processo de estado ativado, e é representada pela Equação 1.9 [106]. Os termos D_0 e Q são constantes que variam para cada tipo de gás e material da membrana.

$$D_{Ame} = D_0 e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (1.9)$$

Com o analito na solução aceitadora, o equilíbrio é descrito pela lei de Fick (Equação 1.10). Nela, o fluxo por unidade de área (J) é relacionado ao coeficiente de difusão (D) do analito no solvente em função da concentração (c) e altura da solução (x) [105]. Quando

adicionado derivatizante à solução aceptora, um último equilíbrio químico ocorre. A reação entre o analito e o derivatizante diminui a concentração de analito em solução, permitindo a difusão de mais analito através da membrana. A extração é finalizada quando todos os equilíbrios físicos-químicos são atingidos.

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (1.10)$$

Baseado nas Equações apresentadas, diversos fatores podem influenciar nas extrações. A interação do analito com sua matriz pode dificultar a sua volatilização. Neste caso, o aumento da temperatura e a adição de ácido ou sais promovem melhor volatilização. O volume do headspace aumenta a volatilização do analito, e também o tempo para estabelecer o equilíbrio. O tipo de material da membrana hidrofóbica possui interação com o analito, alterando sua difusão, bem como o tamanho de seus poros e sua altura. Maiores volumes de solução aceptora/derivatizante permitem maior fluxo de analito, mas também pode diminuir sua concentração e reduzir consequentemente o sinal analítico.

A produção dos dispositivos de GDME é feita de modo manual, a partir de uma barra de PTFE desbastada em torno mecânico. Também é possível produzir em PTFE a tampa do recipiente, que utiliza um o-ring para encaixe da GDME. A produção manual das GDMEs faz com que seu custo seja elevado (aproximadamente R\$ 150 por unidade) e a variação de suas dimensões aumenta, resultando conjuntos únicos de tampa e GDME.

1.11 Planejamentos Multivariados

A forte interação das moléculas de formaldeído com as moléculas de água, as diferentes concentrações de gorduras entre as variedades de leite (Tabela 5), e o baixo limite de formaldeído encontrado em amostras de leite (Tabela 2), tornam necessário identificar e otimizar os parâmetros de extração. O planejamento experimental fatorial é o método mais eficiente para estudar os efeitos de dois ou mais fatores [107]. O número de experimentos necessários para um planejamento aumenta exponencialmente com o número de fatores. Para contornar esse problema, é utilizado o planejamento fracionário. O planejamento fracionário reduz a quantidade de experimentos, isso é possível devido ao fato de que não são todos os efeitos terem importância nos experimentos; as interações principais tendem a ter mais importância do que interações de maior número de fatores [108]. Após a identificação dos fatores significativos da extração, é utilizado um planejamento de refinamento para encontrar as condições ótimas da extração.

Tabela 5 – Informações nutricionais para uma porção de 100 mL de leite integral, semidesnatado e desnatado.

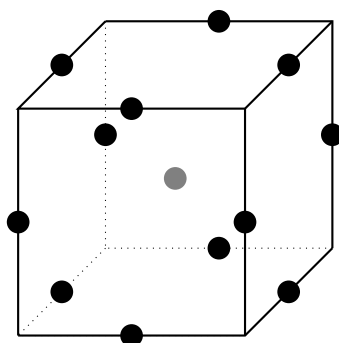
	Tipo de leite		
	Integral	Semidesnatado	Desnatado
Valor energético (kcal)	58	42	34
Carboidratos (g)	4,6	4,6	4,6
Áçúcares totais (g)	4,6	4,6	4,6
Açúcares adicionados (g)	0	0	0
Proteínas (g)	3,1	3,1	3,1
Gorduras totais (g)	3	1,2	0,4
Gorduras saturadas (g)	1,9	0,8	0,2
Gorduras trans (g)	0	0	0
Fibras alimentares (g)	0	0	0
Sódio (mg)	61	61	62
Cálcio (mg)	120	120	122

Existem diferentes tipos de planejamento para o refinamento, por exemplo, Box-Behnken, Plackett-Burman, Composto Central e Taguchi. O planejamento do tipo Box-Behnken utiliza três níveis por fator, que em muitos casos é o necessário para encontrar os fatores quadráticos do modelo [109]. A Tabela 6 apresenta sua matriz experimental, que não possui pontos nos vértices da região cúbica, enquanto a Figura 11 facilita a visualização da geometria dos experimentos. A falta de pontos no vértice pode ser uma vantagem quando os pontos são difíceis ou impossíveis de serem testados [7].

Tabela 6 – Matriz de três fatores para os experimentos realizados no planejamento Box-Behnken [7].

Experimentos	x_1	x_2	x_3
1	-1	-1	0
2	-1	1	0
3	1	-1	0
4	1	1	0
5	-1	0	-1
6	-1	0	1
7	1	0	-1
8	1	0	1
9	0	-1	-1
10	0	-1	1
11	0	1	-1
12	0	1	1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

Figura 11 – Representação geométrica do planejamento Box-Behnken para 3 fatores [7].



5 Conclusão

O presente trabalho demonstrou a aplicação de dispositivos produzidos por impressão 3D em análises químicas, mostrando o fotômetro impresso como um equipamento acessível, destacando-se por sua portabilidade e baixo custo de produção (valor aproximado de R\$ 80 reais). O baixo custo dos dispositivos impressos se destaca frente aos seus equivalentes comerciais na determinação de formaldeído em diferentes amostras, como leite, esmalte e creme alisante. O fotômetro produzido performou próximo aos espectrofotômetros comerciais utilizados como comparação nas diferentes amostras utilizadas (leite, esmalte infantil e creme alisante). O baixo erro apresentado e os testes estatísticos realizados mostram que o fotômetro produzido gera resultados confiáveis, sendo possível utilizá-lo em atividades no ensino de química. Além disso, o baixo consumo de energia aliado ao seu tamanho permite a realização de análises químicas em locais remotos ou sem energia elétrica, usando alimentação por bateria.

A utilização de GDMEs para determinação de formaldeído em leite mostrou que é possível realizar análises com a mínima manipulação da amostra, utilizando reagentes de menor toxicidade comparados ao método recomendado pelo MAPA. A otimização da extração a partir do planejamento de experimentos permitiu obter as melhores condições de extração, como temperatura, pH, tempo.

A determinação de formaldeído em amostras de esmalte e creme alisante mostraram que é possível utilizar GDMEs impressas para análises químicas utilizando um método mais verde comparado ao recomendado pela ANVISA.

Referências

- 1 HANTZSCH. ***Dihydropyridine Synthesis***. Disponível em: <<https://chemist.swiswiswift.com/reaction/hantzsch-dihydropyridine-synthesis>>. Citado 3 vezes nas páginas 8, 26 e 27.
- 2 GEORGHIOU, P. E.; HO, C. K. J. **The chemistry of the chromotropic acid method for the analysis of formaldehyde**. *Canadian Journal of Chemistry*, v. 67, p. 871–876, 5 1989. ISSN 0008-4042. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 27.
- 3 MALEKPOUR, A.; AHMADI, N. **Surfactant-Alumina-Coated Magnetic Nanoparticles as an Efficient Aldehydes Adsorbent Prior Their Determination by HPLC**. *Food Analytical Methods*, v. 10, p. 1817–1825, 6 2017. ISSN 1936-9751. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 28.
- 4 COLTRO, W. K. T. et al. **Microssistemas de análises químicas: introdução, tecnologias de fabricação, instrumentação e aplicações**. *Química Nova*, v. 30, p. 1986–2000, 2007. ISSN 0100-4042. Citado 3 vezes nas páginas 8, 29 e 30.
- 5 MIGHTEX. ***Light Source Selection Guide***. Disponível em: <<https://www.mightexbio.com/light-source-selection-guide/>>. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 31.
- 6 BRANDÃO, P. F. et al. **Determination of Carbonyl Compounds in Cork Agglomerates by GDME-HPLC-UV: Identification of the Extracted Compounds by HPLC-MS/MS**. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 65, p. 1037–1042, 2 2017. ISSN 0021-8561. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 34.
- 7 MONTGOMERY, D. C. ***Design and Analysis of Experiments Eighth Edition***. [S.l.: s.n.], 2012. ISSN 00401706. Citado 4 vezes nas páginas 8, 11, 36 e 37.
- 8 VISHAY. ***BPW34 Datasheet***. Disponível em: <https://datasheet.octopart.com/BPW34-Vishay-datasheet-181467124.pdf?_gl=1*15y0gvw*_gcl_au*MTE5MDk4NzczMC4xNzMzMzMjY4Ny4xLjEuMTczMzMzMjc4wLjAuMA..*_ga_SNYD338KXX*MTczMzMzMjY4Ny4xLjEuMTczMzMzMjc4wLjAuMA..>. Citado 2 vezes nas páginas 8 e 53.
- 9 ORGNIZATION, W. H. ***Formaldehyde (EHC 89, 1989)***. 1989. Disponível em: <<https://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc89.htm#SubSectionNumber:5.1.4>>. Acesso em: 2024-09-03. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 22.
- 10 SAFETY, C. for F. ***Formaldehyde in Food***. Disponível em: <https://www.cfs.gov.hk/english/programme/programme_rafs/programme_rafs_fa_02_09.html>. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 22.
- 11 COSMETICS, C. C. for S. ***Formaldehyde And Formaldehyde-Releasing Preservatives***. Disponível em: <<https://www.safecosmetics.org/chemicals/formaldehyde/>>. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 23.

- 12 (ANVISA), A. N. de V. S. **Resolução - RDC Nº 15, DE 26 DE MARÇO DE 2013**. 2013. Citado 3 vezes nas páginas 11, 23 e 24.
- 13 FORMACARE. **History of Formaldehyde**. 2019. Disponível em: <<https://www.formacare.eu/about-formaldehyde/history-of-formaldehyde/>>. Acesso em: 2024-09-02. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 20.
- 14 BUTLEROW, A. **Ueber einige Derivate des Jodmethylen**. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, v. 111, p. 242–252, 1 1859. ISSN 0075-4617. Citado na página 19.
- 15 HOFMANN, A. W. **Zur Kenntnis des Methylaldehyds**. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, v. 145, 1868. ISSN 10990690. Citado na página 19.
- 16 CHEMICALS, C. **FORMALDEHYDE, SOLUTION, FLAMMABLE**. Disponível em: <<https://cameochemicals.noaa.gov/chemical/769>>. Citado na página 19.
- 17 HAZ-MAP. **Formaldehyde - Hazardous Agents**. Disponível em: <<https://haz-map.com/Agents/271>>. Citado na página 19.
- 18 CHEMICALS, C. **FORMALDEHYDE, SOLUTIONS (FORMALIN) (CORROSIVE)**. Disponível em: <<https://cameochemicals.noaa.gov/chemical/17291>>. Citado na página 19.
- 19 PUBCHEM. **Formaldehyde / H₂CO / CID 712**. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Formaldehyde#section=Decomposition>>. Citado na página 19.
- 20 IARC. **Formaldehyde, 2-butoxyethanol and 1-tert-butoxypropan-2-ol**. *IARC monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans / World Health Organization, International Agency for Research on Cancer*, v. 88, p. 1–478, 2006. ISSN 10171606. Citado na página 19.
- 21 CHENG, W.-H. **Methanol and Formaldehyde Oxidation Study over Molybdenum Oxide**. *Journal of Catalysis*, v. 158, p. 477–485, 2 1996. ISSN 00219517. Citado na página 19.
- 22 SHAKEEL, K. et al. **Performance Comparison of Industrially Produced Formaldehyde Using Two Different Catalysts**. *Processes*, v. 8, p. 571, 5 2020. ISSN 2227-9717. Citado na página 19.
- 23 WACHS, I. E.; MADIX, R. J. **The oxidation of methanol on a silver (110) catalyst**. *Surface Science*, v. 76, p. 531–558, 9 1978. ISSN 00396028. Citado na página 19.
- 24 BROWN, M.; PARKYNS, N. **Progress in the partial oxidation of methane to methanol and formaldehyde**. *Catalysis Today*, v. 8, p. 305–335, 1 1991. ISSN 09205861. Citado na página 20.
- 25 MCSHANE, J. T. **ACNE ROSACEA TREATED BY INTRADERMAL INJECTIONS OF FORMALDEHYDE**. *JAMA: The Journal of the American Medical Association*, XXIX, p. 1261, 12 1897. ISSN 0098-7484. Citado na página 20.
- 26 RICHARDS, G. L. **On the use of formaldehyde in atrophic rhinitis**. *The Laryngoscope*, v. 4, p. 283–283, 5 1898. ISSN 0023-852X. Citado na página 20.

- 27 GALLAHER, T. J. **FORMALDEHYDE. ITS USE IN THE TREATMENT OF TUBERCULAR LARYNGITIS.** *Journal of the American Medical Association*, XXXII, p. 476, 3 1899. ISSN 0002-9955. Citado na página 20.
- 28 LOEW, O. **Ueber Formaldehyd und dessen Condensation.** *Journal für Praktische Chemie*, v. 33, p. 321–351, 12 1886. ISSN 0021-8383. Citado na página 20.
- 29 FISCHER, E.; PASSMORE, F. **Bildung von Acrose aus Formaldehyd.** *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, v. 22, p. 359–361, 1 1889. ISSN 0365-9496. Citado na página 20.
- 30 SLATER, C. **ON FORMALDEHYDE AS AN ANTISEPTIC.** *The Lancet*, v. 143, p. 1004–1006, 4 1894. ISSN 01406736. Citado na página 20.
- 31 BAEKELAND, L. H. **Method of making insoluble products of phenol and formaldehyde.** 1909. Citado na página 20.
- 32 FORD, T. H. **Bakelite, "The Material of a Thousand Uses"**. Disponível em: <<https://www.thehenryford.org/collections-and-research/digital-collections/expert-sets/105857/>>. Acesso em: 2024-09-11. Citado na página 20.
- 33 ENGINEERING, P. **Bakelite: The Vintage Plastic that Shaped the Future.** Disponível em: <<https://www.plasticsengineering.org/2024/04/bakelite-the-vintage-plastic-that-shaped-the-future-004261/#!>> Acesso em: 2024-09-11. Citado na página 20.
- 34 TOLLENS, B. I. **Ueber einige Derivate des Formaldehyds.** *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, v. 17, p. 653–659, 1 1884. ISSN 0365-9496. Citado na página 20.
- 35 GOLDSCHMIDT, C. **Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf Harnstoff.** *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, v. 29, p. 2438–2439, 10 1896. ISSN 0365-9496. Citado na página 20.
- 36 JOHN, H.; PRAGUE, O. **Manufacture of aldehyde condensation product capable of technical utilization.** 10 1919. Citado na página 20.
- 37 EBNER, I. et al. **Release of Melamine and Formaldehyde from Melamine-Formaldehyde Plastic Kitchenware.** *Molecules*, v. 25, p. 3629, 8 2020. ISSN 1420-3049. Citado na página 20.
- 38 LTD, B. . C. P. **What Products are Made from Melamine Formaldehyde.** Disponível em: <<https://bisley.biz/news/what-products-are-made-from-melamine-formaldehyde/>>. Citado na página 20.
- 39 RESEARCH; MARKETS. **Formaldehyde - Global Strategic Business Report.** 2024. Disponível em: <https://www.researchandmarkets.com/reports/338593/formaldehyde_global_strategic_business_report>. Acesso em: 2024-09-02. Citado na página 20.

- 40 RESEARCH; MARKETS. *Global Formaldehyde Market by Derivative (Butanediol, Hexamethylenetetramine, Melamine Formaldehyde Resin), End-Use (Agriculture, Automotive, Building & Construction), Application - Forecast 2024-2030*. 2024. Disponível em: <<https://www.researchandmarkets.com/report/formaldehyde?srsltid=AfmBOoq7BMT3Je2BzFiAEodwAke-f65AlSPKzTtWZ4zem8wj2oLWE8qs>>. Acesso em: 2024-09-02. Citado na página 20.
- 41 INSIGHTS, F. B. *Formaldehyde Market Size, Share | Global Growth Report [2032]*. Disponível em: <<https://www.fortunebusinessinsights.com/formaldehyde-market-110173>>. Citado na página 20.
- 42 FORMALDEHYDE, D. F. **DANGERS FROM FORMALDEHYDE**. *JAMA: The Journal of the American Medical Association*, XXXIV, p. 1135, 5 1900. ISSN 0098-7484. Citado na página 20.
- 43 FORMALDEHYDE. **AND MILK**. *Journal of the American Medical Association*, XXXIV, n. 23, p. 1496–1496, 06 1900. ISSN 0002-9955. Disponível em: <<https://doi.org/10.1001/jama.1900.02460230052015>>. Citado na página 21.
- 44 (FORMALIN)., T. T. E. O. F. **THE TOXIC EFFECTS OF FORMALDEHYDE (FORMALIN)**. *JAMA: The Journal of the American Medical Association*, XXXVI, p. 39, 1 1901. ISSN 0098-7484. Citado na página 21.
- 45 FISCHER, M. H. **THE TOXIC EFFECTS OF FORMALDEHYDE AND FORMALIN**. *Journal of Experimental Medicine*, v. 6, p. 487–518, 2 1905. ISSN 1540-9538. Citado na página 21.
- 46 HEALTH, C. *Formaldehyde*. 2023. Disponível em: <<https://www.canada.ca/en/health-canada/services/chemical-substances/other-chemical-substances-interest/formaldehyde.html>>. Acesso em: 2024-09-02. Citado na página 21.
- 47 CANADA, C. H. *Formaldehyde in your home*. 2021. Disponível em: <<https://www.canada.ca/en/health-canada/services/environmental-workplace-health/reports-publications/air-quality/formaldehyde-indoor-air-environment-workplace-health.html>>. Acesso em: 2024-09-02. Citado na página 21.
- 48 SUBSTANCES, A. for T.; REGISTRY, D. *Formaldehyde | Medical Management Guidelines | Toxic Substance Portal*. 2014. Disponível em: <<https://wwwn.cdc.gov/TSP/MMG/MMGDetails.aspx?mmgid=216&toxid=39>>. Citado na página 21.
- 49 MEDICINE, N. L. of. *Formaldehyde - 15th Report on Carcinogens - NCBI Bookshelf*. 2021. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK590839/>>. Acesso em: 2024-09-02. Citado na página 21.
- 50 INSTITUTE, N. C. *Formaldehyde - Cancer-Causing Substances*. 2024. Disponível em: <<https://www.cancer.gov/about-cancer/causes-prevention/risk/substances/formaldehyde>>. Citado na página 21.
- 51 LI, Y. et al. **Chemistry of formation and elimination of formaldehyde in foods**. *Trends in Food Science & Technology*, v. 139, p. 104134, 9 2023. ISSN 09242244. Citado na página 21.

- 52 DOROKHOV, Y. L.; SHESHUKOVA, E. V.; KOMAROVA, T. V. **Methanol in Plant Life**. *Frontiers in Plant Science*, v. 9, 11 2018. ISSN 1664-462X. Citado na página 21.
- 53 REINGRUBER, H.; PONTEL, L. B. **Formaldehyde metabolism and its impact on human health**. *Current Opinion in Toxicology*, v. 9, p. 28–34, 6 2018. ISSN 24682020. Citado na página 21.
- 54 BRASIL; AGRICULTURA, P. e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. Brasília: MAPA Ministério da. **Métodos Oficiais para Análise de Produtos de Origem Animal**. 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/lfda/legislacao-metodos-da-rede-lfda/poa/metodos_oficiais_para_analise_de_produtos_de_origem_animal-_1a_ed-_2022_assinado.pdf>. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 27.
- 55 BRASIL. **Decreto - Lei nº 9.677, de 02 de julho de 1998. Código Penal, artigo 272 a 277**. 1998. Disponível em: <https://planalto.gov.br/ccivil_03/Decreto-Lei/Del2848.htm>. Citado na página 21.
- 56 PORTAL, O. C. **Delepine reaction**. Disponível em: <<https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/delepine-reaction.shtm>>. Citado na página 23.
- 57 ORCHARD, R. **Note on the estimation of formaldehyde**. *The Analyst*, v. 22, p. 4, 1897. ISSN 0003-2654. Citado na página 25.
- 58 PILHASHY, B. M. **A COMPARISON OF SOME FORMALDEHYDE TESTS**. *Journal of the American Chemical Society*, v. 22, p. 132–135, 3 1900. ISSN 0002-7863. Citado na página 25.
- 59 CRAIG, A. G. **ON THE DETERMINATION OF FORMALDEHYDE**. *Journal of the American Chemical Society*, v. 23, p. 638–643, 9 1901. ISSN 0002-7863. Citado na página 25.
- 60 SMITH, B. H. **A COMPARATIVE STUDY OF METHODS OF DETERMINING FORMALDEHYDE**. *Journal of the American Chemical Society*, v. 25, p. 1028–1035, 10 1903. ISSN 0002-7863. Citado na página 25.
- 61 NASH, T. **Colorimetric Determination of Formaldehyde under Mild Conditions**. *Nature*, v. 170, p. 976–976, 12 1952. ISSN 0028-0836. Citado na página 25.
- 62 HANTZSCH, A. **Condensationsprodukte aus Aldehydammoniak und ketonartigen Verbindungen**. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, v. 14, p. 1637–1638, 7 1881. ISSN 0365-9496. Citado na página 25.
- 63 BELMAN, S. **The fluorimetric determination of formaldehyde**. *Analytica Chimica Acta*, v. 29, p. 120–126, 1 1963. ISSN 00032670. Citado na página 25.
- 64 NASH, T. **The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch reaction**. *Biochemical Journal*, v. 55, p. 416–421, 10 1953. ISSN 0306-3283. Nenhuma citação no texto.
- 65 PINHEIRO, H. L. et al. **Spectrofluorimetric determination of formaldehyde in air after collection onto silica cartridges coated with Fluoral P**. *Microchemical Journal*, v. 78, p. 15–20, 9 2004. ISSN 0026265X. Citado na página 25.

- 66 AGENCY, U. E. P. **Facts About Formaldehyde / US EPA**. 2024. <<https://www.epa.gov/formaldehyde/facts-about-formaldehyde>>. Acesso: 03/20/2024. Citado 3 vezes nas páginas 25, 39 e 40.
- 67 EEGRIWE, E. **Reaktionen und Reagenzien zum Nachweis organischer Verbindungen IV**). *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*, v. 110, p. 22–25, 1 1937. ISSN 0016-1152. Citado na página 27.
- 68 GIGANTE, A. C. et al. **Spectrophotometric determination of formaldehyde with chromotropic acid in phosphoric acid medium assisted by microwave oven**. *Microchemical Journal*, v. 77, p. 47–51, 5 2004. ISSN 0026265X. Citado na página 27.
- 69 ANVISA, M. da Saúde. Agência Nacional de V. S. **Guia de controle de qualidade de produtos cosméticos: Uma abordagem sobre os ensaios físicos e químicos**. [S.l.: s.n.], 2008. Citado na página 27.
- 70 PURGOTTI, A. **Gazzetta chimica Italiana vol.24: 1**. p. 564–565, 1894. Citado na página 27.
- 71 BRADY, O. L.; ELSMIE, G. V. **The use of 2:4-dinitrophenylhydrazine as a reagent for aldehydes and ketones**. *The Analyst*, v. 51, p. 77, 1926. ISSN 0003-2654. Citado na página 27.
- 72 GONÇALVES, L. M. et al. **Analysis of aldehydes in beer by gas-diffusion microextraction: Characterization by high-performance liquid chromatography–diode-array detection–atmospheric pressure chemical ionization–mass spectrometry**. *Journal of Chromatography A*, v. 1217, p. 3717–3722, 6 2010. ISSN 00219673. Citado na página 27.
- 73 KAMINSKI, J.; ATWAL, A. S.; MAHADEVAN, S. **High Performance Liquid Chromatographic Determination of Formaldehyde in Milk**. *Journal of Liquid Chromatography*, v. 16, p. 521–526, 1 1993. ISSN 0148-3919. Citado na página 27.
- 74 ECHERFAOUI, F. et al. **Determination of free formaldehyde in cosmetics products through derivatization with 2,4-DNPH using an optimized and validated HPLC-PDA method**. *Acta Chromatographica*, 9 2024. ISSN 1233-2356. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 82.
- 75 PINTO, J. P.; SOLCI, M. C. **Comparison of rural and urban atmospheric aldehydes in Londrina, Brazil**. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 18, p. 928–936, 2007. ISSN 0103-5053. Citado na página 27.
- 76 YANG, Y.-C. et al. **Development and preliminary application of derivatization-gas chromatography method for determination of residual formaldehyde content in biological products**. *Chinese Journal of Biologicals*, v. 33, p. 169–174, 2020. Citado na página 27.
- 77 CRUZ, M. P. et al. **Application of gas-diffusion microextraction to the analysis of free and bound acetaldehyde in wines by HPLC–UV and characterization of the extracted compounds by MS/MS detection**. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 403, p. 1031–1037, 5 2012. ISSN 1618-2642. Citado na página 27.

- 78 USEPA. **Compendium Method TO-11A: Determination of Formaldehyde in Ambient Air Using Adsorbent Cartridge Followed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC) [Active Sampling Methodology]**. *US. Environmental Protection Agency*, 1999. Citado na página 27.
- 79 CATAI, M. A. S.; PETRUCI, J. F. da S.; CARDOSO, A. A. **Compact colorimetric method for determining formaldehyde in indoor air: Applying to an environment contaminated with hand sanitizer vapor**. *Building and Environment*, v. 257, p. 111546, 6 2024. ISSN 03601323. Citado na página 28.
- 80 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, p. 1460–1464, 10 1962. ISSN 0003-2700. Citado na página 28.
- 81 SILVA, A. F. S.; GONÇALVES, I. C.; ROCHA, F. R. **Smartphone-based digital images as a novel approach to determine formaldehyde as a milk adulterant**. *Food Control*, v. 125, p. 107956, 7 2021. ISSN 09567135. Citado na página 28.
- 82 FAGNANI, E. et al. **Desenvolvimento de método espectrofotométrico para análise de paraformaldeído em saneantes comerciais e industriais**. *Ecletica Química*, v. 27, p. 211–221, 12 2002. ISSN 1678-4618. Citado na página 28.
- 83 CHRISTIAN, G. D. *Analytical Chemistry, 7th Ed.* [S.l.: s.n.], 2013. v. 63. ISSN 0021-9584. Citado na página 28.
- 84 SKOOG, D. A. et al. *Fundamentos de química analítica*. [S.l.: s.n.], 2015. Citado na página 28.
- 85 SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Principles of Instrumental Analysis 7th Edition*. 2016. Citado na página 28.
- 86 BOYLESTAD, R.; NASHELSKY, L. *Dispositivos Eletrônicos E Teoria De Circuitos*. 11. ed.. ed. [S.l.]: Pearson, 2013. Citado na página 29.
- 87 LIM, Y. C.; KOUZANI, A. Z.; DUAN, W. **Lab-on-a-chip: a component view**. *Microsystem Technologies*, v. 16, p. 1995–2015, 12 2010. ISSN 0946-7076. Citado na página 29.
- 88 DUPUIS, R. D.; KRAMES, M. R. **History, Development, and Applications of High-Brightness Visible Light-Emitting Diodes**. *Journal of Lightwave Technology*, v. 26, p. 1154–1171, 5 2008. ISSN 0733-8724. Citado na página 30.
- 89 ALONSO, J. M.; ZISSIS, G. **Guest Editorial Special Issue on LED Drivers**. *IEEE Journal of Emerging and Selected Topics in Power Electronics*, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., v. 3, p. 577–580, 9 2015. ISSN 21686785. Citado na página 30.
- 90 BOURGET, C. M. **An Introduction to Light-emitting Diodes**. *HortScience*, American Society for Horticultural Science, v. 43, p. 1944–1946, 12 2008. ISSN 0018-5345. Disponível em: <<https://journals.ashs.org/hortsci/view/journals/hortsci/43/7/article-p1944.xml>>. Citado na página 30.

- 91 CRAFT, M. G. et al. **50th Anniversary of the Light-Emitting Diode (LED): An Ultimate Lamp [Scanning the Issue]**. *Proceedings of the IEEE*, v. 101, p. 2154–2157, 10 2013. ISSN 0018-9219. Citado na página 30.
- 92 LTD, R. C. **How Do Photodiodes Work?** Disponível em: <https://uk.rs-online.com/web/content/discovery/ideas-and-advice/how-do-photodiodes-work?srsId=AfmBOopTwK8zZCfljnSHqfbK_JoNa5ZkJS1U9vikoMWCN_vYtQ2jNbh>. Citado na página 31.
- 93 TERRELL, D. **Op Amps: design, applications, and troubleshooting**. [S.l.]: Newnes, 1996. ISBN 0750697024. Citado na página 31.
- 94 ARDUINO. **What is Arduino? | Arduino**. 2018. Disponível em: <<https://www.forbes.com/sites/tjmccue/2019/03/27/wohlers-report-2019-forecasts-35-6-billion-in-3d-printing-industry-growth-by-2024/?sh=4cafbee67d8a>>. Citado na página 31.
- 95 FROMAGET, P. **15 Best Operating Systems for Raspberry Pi (with pictures) – RaspberryTips**. Disponível em: <<https://raspberrytips.com/best-os-for-raspberry-pi/>>. Citado na página 32.
- 96 ZAHID, H. **How to install LibreOffice – Free Office Suite on Raspberry Pi**. 2022. Disponível em: <<https://linuxhint.com/install-libreoffice-raspberry-pi/>>. Citado na página 32.
- 97 LIRA, V. M. **Processos de Fabricação Por Impressão 3D**. [S.l.]: Editora Edgard Blucher Ltda, 2021. ISBN 978-85-212-1151-8. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 33.
- 98 VOLPATO, N. **Manufatura Aditiva**. [S.l.]: Editora Edgard Blucher Ltda, 2021. ISBN 978-85-212-1151-8. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 33.
- 99 SCHWAAR, C. **The Types of 3D Printing Technology – Complete Guide | All3DP Pro**. Disponível em: <<https://all3dp.com/1/types-of-3d-printers-3d-printing-technology/#section-powder-bed-fusion>>. Citado na página 33.
- 100 RESEARCH, G. V. **3D Printing Market Size, Share & Trends Analysis Report, 2030**. Disponível em: <<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/3d-printing-industry-analysis>>. Citado na página 33.
- 101 MCCUE, T. **Significant 3D Printing Forecast Surges To \$35.6 Billion**. 2019. Disponível em: <<https://www.forbes.com/sites/tjmccue/2019/03/27/wohlers-report-2019-forecasts-35-6-billion-in-3d-printing-industry-growth-by-2024/?sh=4cafbee67d8a>>. Citado na página 33.
- 102 RODRIGUES JOSE ANTONIO MAIA, GONCALVES LUIS FRANCISCO MOREIRA, BARROS AQUILES JOSE FERREIRA DE ARAUJO e PACHECO JOAO PAULO GROSSO. **MÓDULO EXTRACTOR E PROCESSO DE EXTRACÇÃO DE ESPÉCIES VOLÁTEIS E SEMI-VOLÁTEIS BASEADO EM DIFUSÃO GASOSA**. 2009. PT20090104789. Citado na página 33.

- 103 BRANDÃO, P. F. et al. **Gas-diffusion microextraction coupled with spectrophotometry for the determination of formaldehyde in cork agglomerates.** *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 409, p. 2885–2892, 4 2017. ISSN 1618-2642. Citado na página 33.
- 104 PACHECO, J. G. et al. **Gas-diffusion microextraction.** *Journal of Separation Science*, v. 33, p. 3207–3212, 10 2010. ISSN 1615-9306. Citado na página 33.
- 105 ATKINS, P.; PAULA, J. de. ***Physical Chemistry Ninth Edition***. [S.l.: s.n.], 2010. Citado na página 34.
- 106 CREMASCO, M. A. ***Fundamentos de transferência de massa***. 3. ed. rev. -. ed. [S.l.]: Blucher, 2015. ISBN 9788521209041. Citado na página 34.
- 107 MONTGOMERY, D. **Design and Analysis of Experiments: Solution Manual. Test**, v. 800, 2004. Citado na página 35.
- 108 NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Planejamento e otimização de experimentos.** *Ed. da UNICAMP*, 2. ed., 1996. Citado na página 35.
- 109 VOSS, D.; DEAN, A. ***Design and Analysis of Experiment***. [S.l.]: Springer, 1999. ISSN 15322785. Citado na página 36.
- 110 EN 717-3:1996 - Wood-based panels - Determination of formaldehyde release - Part 3: Formaldehyde. Disponível em: <<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/cen/d5780cf9-a83b-427a-b791-a8f0afd64ff4/en-717-3-1996>>. Citado na página 39.
- 111 OROZCO, L. ***Programmable-Gain Transimpedance Amplifiers Maximize Dynamic Range in Spectroscopy Systems / Analog Devices***. Disponível em: <<https://www.analog.com/en/resources/analog-dialogue/articles/programmable-gain-transimpedance-amplifiers.html>>. Citado na página 41.
- 112 PINTO, G. et al. **A Multicommuted Flow System for Spectrophotometric Determination of Formaldehyde in Mushroom.** *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2018. ISSN 01035053. Citado na página 54.
- 113 ROHYAMI, Y.; PRIBADI, R. M. **Validation of methods on formalin testing in tofu and determination of 3,5-diacetyl-dihydrolutidine stability by UV-Vis spectrophotometry.** In: . [S.l.: s.n.], 2017. p. 020018. Citado na página 54.
- 114 MIRALLES, P. et al. **Determination of free formaldehyde in cosmetics containing formaldehyde-releasing preservatives by reversed-phase dispersive liquid–liquid microextraction and liquid chromatography with post-column derivatization.** *Journal of Chromatography A*, v. 1543, p. 34–39, 3 2018. ISSN 00219673. Citado na página 54.
- 115 MOORE, K. B. et al. **C–H · · · O Hydrogen Bonding. The Prototypical Methane-Formaldehyde System: A Critical Assessment.** *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 13, p. 5379–5395, 11 2017. ISSN 1549-9618. Citado na página 59.

- 116 FINKELDE, I.; NEWSOME, G. A. **Salting Out: A Simple and Reliable Method to Distinguish Between Common Fluid Preservatives and Estimate Alcohol Concentration.** *Collection Forum*, v. 34, p. 11–31, 1 2020. ISSN 0831-4985. Citado na página 59.
- 117 VOLLER, L. M. et al. **Formaldehyde in “Nontoxic” Nail Polish.** *Dermatitis*, v. 30, p. 259–263, 7 2019. ISSN 2162-5220. Citado na página 74.
- 118 LV, C.; SUN, J.; CHENG, H. **Determination of formaldehyde residue in cosmetics by short-column high performance liquid chromatography with mass spectrometric confirmation.** *Analytical Methods*, v. 7, p. 1630–1634, 2015. ISSN 1759-9660. Citado na página 74.
- 119 AZIZ, M. K.; NEMATOLLAHI, F.; GIVIANRAD, M. H. **Determination of formaldehyde in cosmetic creams using gas chromatography/mass spectrometry analysis and solid-phase microextraction.** *SEPARATION SCIENCE PLUS*, v. 7, 1 2024. ISSN 2573-1815. Citado na página 82.
- 120 LOBO, F. A. et al. **Determination of formaldehyde in hair creams by gas chromatography-mass spectrometry.** *Drug Testing and Analysis*, v. 7, p. 848–852, 9 2015. ISSN 1942-7603. Citado na página 82.
- 121 PENA-PEREIRA, F.; WOJNOWSKI, W.; TOBISZEWSKI, M. Agree—analytical greenness metric approach and software. *Analytical Chemistry*, v. 92, p. 10076–10082, 7 2020. ISSN 0003-2700. Citado na página 82.