

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a),
o texto completo deste documento
será disponibilizado somente a partir
de 27/01/2026.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
INSTITUTO DE QUÍMICA – CAMPUS DE ARARAQUARA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA

Relatório final

Bolsa de pós-doutorado

**Desenvolvimento de dispositivos portáteis e de baixo custo obtidos por
impressão 3D aplicados em amostras de alimentos, bebidas e águas
contaminadas**

Capes Print Edital 41/2017 processo # 88887.891984/2023-00

Vigência 01/11/2023 até 31/10/2024

Dra. Saily Cristina Ayala Durán

Pós-doutoranda

Dr. Paulo Clairmont Feitosa de Lima Gomes

Supervisor

Araraquara

2025

ATIVIDADES DESENVOLVIDAS DURANTE OS 12 MESES DE BOLSA DE PÓS-DOUTORADO

ARTIGOS PUBLICADOS

1. Irikura, K., Rojas-Mantilla, H. D., **Ayala-Durán, S. C.**, Souza, J. C, de, Rossini, E. L., Salazar-González, R., Zanoni, M. V. B. (2025). Performance of Ti/TiO₂-ZIF-67 photoanode under LED irradiation applied to the photoelectrodegradation of the antidepressant venlafaxine (VEN) in municipal wastewater effluent, *Journal of Environmental Management*, v. 373, pp. 123460. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2024.123460>.
2. **Ayala-Durán, S.C.**, Rojas-Mantilla, H. D., Pérez-Moya, M., Pupo Nogueira, R. F. (2024). Enhanced degradation of venlafaxine induced by Fe₂O₃/CeO₂ heterostructures through the thermal transformation from type I to direct Z-scheme in heterogeneous photo-Fenton, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 12, n. 6, pp. 114401. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2024.114401>.
3. Ferreira, K. C., Rodrigues, T., Isquibola, G., **Ayala-Durán, S. C.**, Merib, J. O., Gonzalez, M. H., Anderson, J. L., Lima Gomes, P. C. F. (2024). Determination of parabens and bisphenol A in sludge samples using hydrophobic deep eutectic solvents by gas chromatography coupled to mass spectrometry and sample introduction via pyrolyzer, *Microchemical Journal*, v. 207, pp.112057. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2024.112057>.
4. Lamarca, R. S., Ferreira, S. dos S., Paganini, É. R., Ferreira, N. dos S., **Ayala-Durán, S. C.**, Isquibola, G., Gomes, P. C. F. L., Amaral, C. D. B., Magnani, M., Franco, D. F., Fernandes, J. O., Cunha, S. C., Gonzalez, M. H. (2024) Sustainable cadmium extraction from sewage sludge samples: A novel approach with hydrophobic deep eutectic solvents and ultrasound-assisted

extraction (HDES-UAE) prior to ICP-MS analysis, Journal of Molecular Liquids, v. 398, pp. 124264. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2024.124264>.

ARTIGOS SUBMETIDOS

1. Rojas-Mantilla H. D., Mauriz, P. P. †, **Ayala-Durán**, S. C., Lima Gomes P. C. F., Zaroni, M. V. B., Brito, J. F. (2025). Evaluation of Venlafaxine (VNF) degradation under sunlight and UV/Vis LED irradiation: effects on kinetics and transformation products in urban effluents using $WO_3/BiVO_4$ heterostructure. ACS Applied Materials & Interfaces. **Data:** 23/01/2025.

PARTICIPAÇÃO EM CONGRESSOS

Evaluation of semiconductor-modified membranes applied in the simultaneous filtration/degradation of emerging contaminants. Hernán Dario Rojas-Mantilla, **Saidy Cristina Ayala-Durán**, Maria Valnice Boldrin Zaroni. Apresentação de pôster por Rojas-Mantilla H.D, em CIPOA - VI Iberoamerican Conference on Advanced Oxidation Technologies, em Florianopolis/ Santa Catarina- Brasil, de 7 a 11 de Outubro, 2024.

Sustainable Cadmium Extraction in Sewage Sludge Samples by Hydrophobic Deep Eutectic Solvents (HDES) and Ultrasound-Assisted Extraction. Rafaela Silva Lamarca, Sabrina dos Santos Ferreira, **Saidy Cristina Ayala Durán**, **Nathália dos Santos Ferreira**, Douglas Faza Franco and Mario Henrique Gonzalez. Apresentação de pôster por Rafaela Silva Lamarca, no XXII B-MRS Meeting, em Santos-SP, de Setembro 29 até 3 Outubro, 2024.

CO-ORIENTAÇÃO DE ALUNO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA

Aluna: Natália Dos Santos Trindade. **Desenvolvimento de dispositivo a partir de manufatura aditiva para determinação de ureia em amostras de leite e**

cosméticos. Projeto: FAPESP 2023/12972-9. **Período de vigência:** 01/12/2023 a 30/11/2024.

OUTRAS ATIVIDADES

Cursos de curta duração

“Curso LC- LC/MS” AGILENT Tecnologia do Brasil, Março 07, 2024, 8 h, UFSCar-São Carlos.

Curso de curta duração (ministrado)

Workshop Sustenta & Habilidade – “Ações e Inovações em Química em Busca dos ODS”. Determinação de Ureia em amostras de leite usando um fotômetro 3D impresso. Ministrado por **Saidy Cristina Ayala-Durán** e Gabriel Piassalonga Baroffaldi. 8h, Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Câmpus da Unesp. 11 novembro 2024, São José do Rio Preto/ SP.

Workshop

“I WORKSHOP DE IMPRESSÃO 3D (IWS3D)”, Universidade de São Paulo (USP), Grupo de Biopolímeros e Fotoquímica (IQSC/USP), 20 e 21 de junho, 2024, São Carlos (SP).

Workshop Sustenta & Habilidade – “Ações e Inovações em Química em Busca dos ODS”. Use of Hydrophobic Deep Eutetic Solvents (HDES) for Cadmium Extraction in Sewage sludge samples. Rafaela Silva Lamarca, Sabrina dos Santos Ferreira, Leandro dos Santos Silva, Thamilly Luiza Uzan, **Saidy Cristina Ayala-Durán**, Paulo Clairmont Feitosa de Lima Gomes, Clarice Dias Britto do Amaral, Douglas Faza Franco, Mario Henrique Gonzalez. Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Câmpus da Unesp. 11 e 12 de novembro 2024, São José do Rio Preto/ SP.

Workshop Sustenta & Habilidade – “Ações e Inovações em Química em Busca dos ODS”. Determinação de Ureia em amostras de leite usando um fotômetro 3D impresso. Natalia do Santos Trindade, **Saidy Cristina Ayala-Durán**, Gabriel Piassalonga Baroffaldi, João Pedro Silva, Paulo Clairmont Feitosa de Lima Gomes. Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Câmpus da Unesp. 11 e 12 de novembro 2024, São José do Rio Preto/ SP.

SUMÁRIO

Resumo do projeto	7
Resumo das atividades científicas desenvolvidas durante os 12 meses de pós-doutorado	8
1. INTRODUÇÃO.....	9
1.1. Reação colorimétrica para determinação da ureia	9
1.2. Impressão de dispositivos por manufatura aditiva.....	11
2. MATERIAIS E MÉTODOS	12
2.1. Materiais	12
2.1.1. <i>Componentes eletrônicos</i>	12
2.1.2. <i>Fotômetro 3D impresso</i>	12
2.2. Preparo de amostras de leite.....	12
2.2.1. <i>Otimização do preparo de amostras e condições de reação</i>	12
2.3. Determinação de ureia utilizando cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) com detector de arranjo linear de diodos (DAD).....	13
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	13
3.1. Fotômetro 3D- impresso	13
3.2. Preparo de amostras de Leite	14
3.2.1. <i>pH com precipitação usando 10% HCl-EtOH</i>	14
3.2.2. <i>Efeito salting-out</i>	15
3.2.3. <i>Concentração e Volume e do reagente cromogênico p-DAC</i>	16
3.3. Perda de ureia por hidrólise.....	17
3.4. Curvas analíticas de ureia em leite integral e leite desnatado no espectrofotômetro e no fotômetro-3D	18
3.5. Testes de recuperação e precisão inter e intra-dia.....	19
3.6. Determinação de ureia utilizando cromatografia líquida de alta eficiência com detector de arranjo linear de diodos (HPLC- DAD)	20
3.7. Testes de determinação de ureia utilizando diferentes tipos de leite.....	22
3.8. Análise estatística ANOVA, teste-t e teste-F, comparação entre os equipamentos espectrofotômetro, fotômetro-3D, e HPLC-DAD	23
CONCLUSÕES	24
REFERÊNCIAS.....	25

Resumo do projeto

Dispositivos fotométricos desenvolvidos por meio da impressão 3D, permitem análises químicas rápidas, sensíveis e precisas, com uma ampla aplicabilidade em diversas amostras, a partir do fundamento da lei de Lambert-Beer. Estes dispositivos podem ser criados usando a manufatura aditiva, utilizando modelos virtuais e projetados nas necessidades individuais. Amostras de leite, frequentemente podem apresentar contaminação por com peróxido de hidrogênio, antioxidantes, amido e ureia entre outros. A ureia é especialmente utilizada para aumentar a quantidade de proteína, que diminui com a adição de água, para aumentar o rendimento, a presença no organismo humano pode ser tóxica e afetar órgãos como o cérebro, coração, músculos e pulmões. Este projeto teve como objetivo a determinação colorimétrica da ureia, em amostras de diferentes tipos de (leite integral, desnatada, semidesnatada e zero-lactose), utilizando o reagente cromogênico *p*-dimetilamino cinamaldeído (*p*-DAC), que junto com a ureia gera um complexo de coloração amarelada/alaranjada, a partir de um fotômetro impresso por manufatura aditiva, contendo componentes eletrônicos simples e baratos. A variável resposta será o valor da absorbância obtida a partir da resposta pela variável tensão (voltagem).

Palavras chaves: fotômetro, LEDs, Componentes eletrônicos, *p*-DAC

Resumo das atividades científicas desenvolvidas durante os 12 meses de pós-doutorado

Durante o período de 12 meses de bolsa de pós-doutorado Capes-Print, publiquei 4 artigos, um como autor principal e os outros 3 em colaboração, todos em fator de impacto entre 4,9 até 8,3, além de 1 artigo submetido em fator de impacto 8,5. Também neste período participei de 2 workshops, 1 em impressão 3D e outro sustentabilidade, 1 curso de curta duração, 1 curso ministrado em workshop, 2 participações em congressos internacionais. Coorientei 1 estudante de Iniciação científica (IC) com bolsa FAPESP, além de auxiliar na revisão e correção de relatórios, dissertações de diferentes alunos do grupo. O projeto foi desenvolvido em três passos principais. O primeiro foi a montagem e elaboração do fotômetro 3D impresso, montagem do circuito eletrônico e desenho - impressão. A segunda parte foi a avaliação das condições do preparo de amostra de leite (pH, salting-out, solvente), e o terceiro consistiu na determinação de ureia em amostras de leite utilizando o fotômetro 3D impresso e a comparação com método espectrofotômetro e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), na determinação de curvas analíticas, determinação dos análises de reprodutibilidade, confiabilidade, análises de intra-ensaio (intra-dia), inter ensaios (inter dias) e exatidão.

1. INTRODUÇÃO

Durante o processo industrial de produção do leite, podem acontecer contaminações das mais variadas origens (proteínas, água, gordura, e outras substâncias), as quais podem causar prejuízos à saúde dos consumidores finais. Tanto de forma direta, instantaneamente, quanto a partir da reação entre componentes presentes no produto, assim, fora do ambiente industrial, ou no cotidiano. De acordo com (Silva, F.; Vasconcelos, J.S.; Vasconcelos, 2017), entre os principais contaminantes do leite encontra-se a ureia, que pode ser usada como aditivo de leite cru, com o objetivo de recompor a porcentagem padrão de proteína necessária para o consumo, parâmetro fortemente alterado quando a fraude com diluição com água é realizada (Dules, 2019).

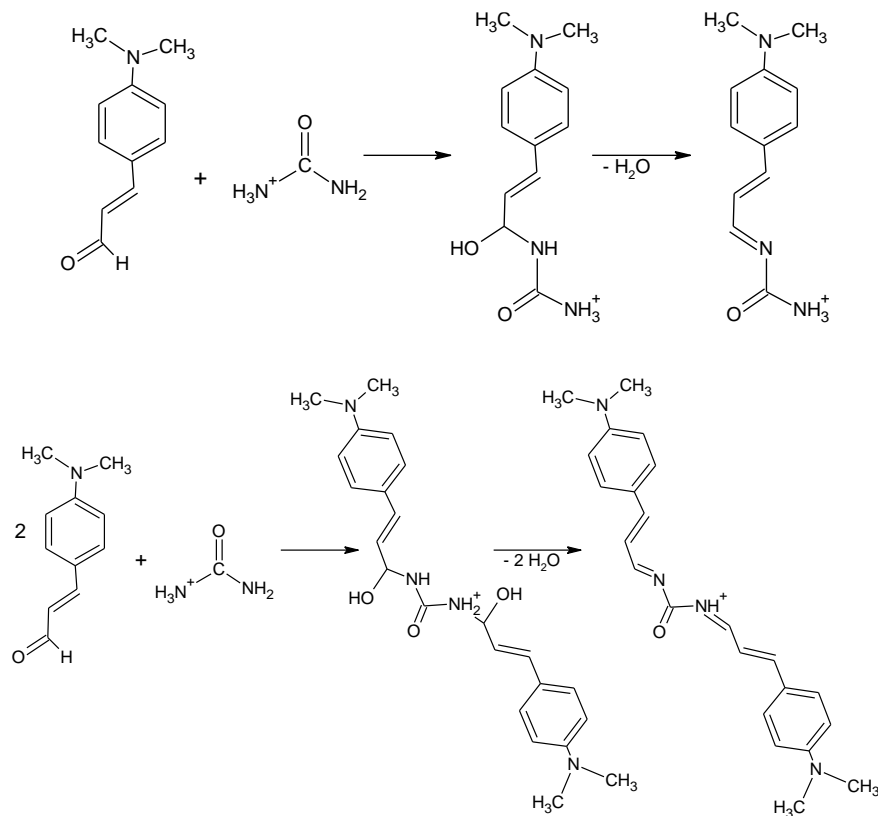
A ureia é um composto orgânico cristalino de fórmula molecular $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, solúvel em água, de coloração branca a incolora, não inflamável, com odor característico e potencialmente prejudicial à saúde humana, caso contato com quantidades elevadas (Ruy, 2011; Toledo *et al.*, 2017). A determinação de ureia pode ser feita por titulometria, cromatografia e espectrofotometria, sendo que as duas últimas técnicas necessitam de equipamentos específicos e robustos, assim como analistas treinados, elevando o custo por análise.

1.1. Reação colorimétrica para determinação da ureia

A ureia pode ser determinada com facilidade, a partir de reações de derivatização com agentes cromogênicos, entre os principais encontram-se o *p*-dimetilamino benzaldeído (*p*-DMAB) e o *p*-dimetilaminocinamaldeído (*p*-DAC) (Toledo *et al.*, 2017). Na reação da ureia com o *p*-DAC o grupo carbonila presente na estrutura é condensado junto ao grupo amino protonado da ureia, formando um sal imínio (Gigante, 2011). As amins possuem um par de elétrons livres, advindo do átomo de nitrogênio de sua cadeia, dessa maneira, são agentes redutores e teoricamente interagem fortemente com espécies receptoras de elétrons, como o *p*-DAC. A Figura 1 apresenta o mecanismo sugerido para a reação deste reagente

com uma ou duas moléculas de ureia, produzindo um complexo de coloração amarela/alaranjada, que apresenta uma absorvância máxima em 530 nm.

Figura 1. Mecanismo de reação da ureia e *p*-DAC.



Fonte: Adaptado Gigante, (2011).

O uso do *p*-DAC foi reportado em estudos de determinação qualitativa (sim/não) espectrofotométrica de sulfonamidas em urina e leite bovino (Ruy, 2011), os autores relataram alta eficiência, rapidez e baixo consumo de reagentes, além de índices de recuperação altos (57 e 68 %), o método apresentou ótima linearidade entre 0,2 – 4,0 mg L⁻¹, com coeficientes de determinação ($R^2 > 0,998$).

Luiz *et al.*, (2019), utilizaram a interação entre o *p*-DAC e a bumetanida (grupo sulfamoiil) em meio ácido, na detecção de doping em esportes, a partir da análise de urina humana. Esta reação foi determinada utilizando um papel de filtro e determinado a partir de imagens digitais (RGB). A curva analítica apresentou linearidade entre 2,5 e 49,8 mg L⁻¹, com R^2 de 0,993 e recuperação entre 94 – 105%,

o método mostrou vantagens de portabilidade, alta sensibilidade e repetibilidade, problemas de efeito matriz nem interferentes foram reportados.

1.2. Impressão de dispositivos por manufatura aditiva

O baixo custo, assim como a liberdade na projeção de protótipos torna a obtenção de dispositivos mais eficientes (Nesterenko, 2020). Isso porque há a possibilidade de rápidos ajustes para adequação e modificações, segundo as necessidades que podem surgir ao longo do projeto, permitindo que a impressão 3D seja cada vez mais abrangente nas pesquisas da área de Química analítica, sendo publicados e descritos inúmeros estudos que fazem seu uso (Agrawaal; Thompson, 2021; Nesterenko, 2020; Wang; Pumera, 2021).

Os dispositivos manufaturados por deposição são construídos a partir da conversão da imagem virtual do objeto projetado, em um software do tipo computer-aided design (CAD), em um sinal compatível com o utilizado pela impressora. A técnica mais comumente usada para a obtenção do objeto físico é a modelagem por fusão e depósito (FDM), também conhecida de fabricação com filamento fundido (FFF). Ela faz uso de fios de materiais termoplásticos, ou polímeros, a partir da fusão desses materiais no bico extrusor.

Baumgartner; Freitag; Lendl, (2020), apresentaram um dispositivo de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, compatível com espectrômetro. O módulo foi impresso utilizando uma impressora FDM com filamento de PLA. O custo do dispositivo foi entre 360 e 600 €, mesmo sendo um pouco mas custoso, ainda assim representa um valor aproximadamente 50 vezes inferior ao de uma unidade comercial. O sistema mostrou alto potencial para aplicações que exigem alto rendimento de amostras ou manipulação de amostras complexas e com potencial risco biológico, como no caso de *Escherichia coli* e albumina sérica bovina. Os resultados mostraram baixos níveis de ruído, com curva analítica entre 2,0 – 10,0 mg L⁻¹, com R² de 0,999.

Nandeshwar; Mandal; Tallur, (2023), desenvolveram um sensor para a quantificação de ureia em amostras de leite com reagente colorimétrico *p*-DMAB. A

presentes na matriz do leite. Para isso, foram testados solventes (acetonitrila, metanol, etanol), misturas de solventes, sais inorgânicos (CaCl_2 , MgCl_2 , NaCl), diferentes concentrações de sais e variação de pH (HCl , H_2SO_4), além de volume e concentração do p-DAC, com o intuito de obter um sobrenadante límpido e claro e uma reação nas melhores condições de intensidade, reprodutibilidade e estabilidade.

CONCLUSÕES

Na determinação de ureia a partir da reação com *p*-DAC em amostras de leite utilizando um fotômetro impresso por manufatura aditiva, se mostrou estável com resultados precisos e confiáveis, similares aos obtidos em espectrofotometria e cromatografia líquida de alta eficiência, nos diferentes tipos de leite utilizados. Assim como a metodologia desenvolvida para o preparo de amostra a partir do efeito salting-out promovido pelo sal $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ em meio ácido, a qual resultou em um aumento do sinal analítico, por meio de uma solução límpida, clara e sem interferência nos resultados, mesmo após a derivatização com *p*-DAC. Os métodos para quantificação da ureia no leite não apresentaram falta de ajuste na validação do método analítico, tanto no dispositivo projetado, quanto em equipamentos de referência, sendo que as curvas analíticas mostraram faixa linear de trabalho muito próxima, e valores de recuperação e repetibilidade dentro da faixa sugerida pelos principais guias de validação nacionais. Os testes estatísticos permitiram comprovar que os resultados obtidos com o fotômetro-3D são semelhantes aos obtidos por espectrofotometria ou cromatografia líquida de alta eficiência, mesmo a matriz da análise sendo complexa. Além disso, constata-se que o desenvolvimento do dispositivo impresso apresentou uma solução inovadora, acessível, destacando-se por sua portabilidade e pelo seu baixo custo de produção (valor aprox. de R\$ 100,05 reais), o que reforça seu potencial uso no acesso de tecnologias de análise, com benefícios significativos para áreas como a educação, indústria e agronegócio.

REFERÊNCIAS

AGRAWAAL, Harshith; THOMPSON, J. E. Additive manufacturing (3D printing) for analytical chemistry. **Talanta Open**, [s. l.], v. 3, n. January, p. 100036, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talo.2021.100036>.

ANVISA. **Resolução da Diretoria Colegiada - RDC nº 166 de 24 de Julho de 2017**. , Brasília - DF: 2017.

BAUMGARTNER, Bettina; FREITAG, Stephan; LENDL, Bernhard. 3D Printing for Low-Cost and Versatile Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy. **Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 92, n. 7, p. 4736–4741, 2020.

DULES, Elís Dias. ELÍS DIAS DULES Os principais conservantes utilizados na produção de cosméticos. [s. l.], 2019.

GIGANTE, Andréa Cristina. **Desenvolvimento de método limpo para a determinação de ureia**. 2011. 60 f. - Universidade Estadual Paulista, [s. l.], 2011.

INMETRO. DOQ-CGCRE-008 - Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos. Revisão 09. In: , 2020. **Anais [...]**. [S. l.: s. n.], 2020.

LUIZ, Vitor Hugo Marques *et al.* Paper platform for determination of bumetanide in human urine samples to detect doping in sports using digital image analysis. **Microchemical Journal**, [s. l.], v. 147, n. March, p. 43–48, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.03.006>.

NANDESHWAR, Ruchira; MANDAL, Poulami; TALLUR, Siddharth. Portable and Low-Cost Colorimetric Sensor for Detection of Urea in Milk Samples. **IEEE Sensors Journal**, [s. l.], v. 23, n. 14, p. 16287–16292, 2023.

NESTERENKO, Pavel N. 3D printing in analytical chemistry: Current state and future. **Pure and Applied Chemistry**, [s. l.], v. 92, n. 8, p. 1341–1355, 2020.

OLIVEIRA, Fernando Mota De. Controle da Qualidade Analítica. [S. l.: s. n.], 2006. RUY, M.R.S. Dissertação de Mestrado Dissertação de Mestrado. 2011. 108 f. - Instituto de Química- UNESP, [s. l.], 2011.

SILVA, F.; VASCONCELOS, J.S.; VASCONCELOS, A.C.S. DISPOSITIVO SENSORIAL OLFATIVO ASSOCIADO À REDE NEURAL ARTIFICIAL PARA IDENTIFICAÇÃO DE CONTAMINANTES NO LEITE. In: , 2017, Porto Alegre – RS. XIII Simpósio Brasileiro de Automação Inteligente. Porto Alegre – RS: [s. n.], 2017.

TOLEDO, Paulo R.A.B. *et al.* Fast and simple method for identification of adulteration of cow's milk with urea using diffuse reflectance spectroscopy. **Analytical Methods**, [s. l.], v. 9, n. 45, p. 6357–6364, 2017.

WANG, Lujun; PUMERA, Martin. Recent advances of 3D printing in analytical chemistry: Focus on microfluidic, separation, and extraction devices. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, [s. l.], v. 135, p. 116151, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.116151>.