

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP
Instituto de Química - Câmpus de Araraquara

JULIANA CASANOVA PINHO

**DETERMINAÇÃO DE FORMALDEÍDO EM AMOSTRAS DE ALIMENTOS E
COSMÉTICOS USANDO A MICROEXTRAÇÃO POR DIFUSÃO GASOSA E
DETECÇÃO USANDO SMARTPHONE**

Araraquara
2025

JULIANA CASANOVA PINHO

**DETERMINAÇÃO DE FORMALDEÍDO EM AMOSTRAS DE ALIMENTOS E
COSMÉTICOS USANDO A MICROEXTRAÇÃO POR DIFUSÃO GASOSA E
DETECÇÃO USANDO SMARTPHONE**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Universidade Estadual
Paulista (UNESP), Instituto de Química,
Araraquara, para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química.

Orientador(a): Prof. Dr. Paulo Clairmont
Feitosa de Lima Gomes

Araraquara

2025

P654d Pinho, Juliana Casanova

Determinação de formaldeído em amostras de alimentos e cosméticos usando microextração por difusão gasosa e detecção usando smartphone / Juliana Casanova Pinho. -- Araraquara, 2025

45 p. : tabs., fotos

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia Química) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química, Araraquara

Orientador: Paulo Clairmont Feitosa de Lima Gomes

1. Smartphones. 2. Manufatura aditiva. 3. Formaldeído. 4. Espectrofotômetro. 5. Imagens digitais. I. Título.

**DETERMINAÇÃO DE FORMALDEÍDO EM AMOSTRAS DE ALIMENTOS E
COSMÉTICOS USANDO A MICROEXTRAÇÃO POR DIFUSÃO GASOSA E
DETECÇÃO USANDO SMARTPHONE**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
à Universidade Estadual Paulista (UNESP)
Instituto de Química, Araraquara, para
obtenção do título de Bacharel em Engenharia
Química.

Data da defesa: 08/12/2025

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Paulo Clairmont Feitosa de Lima Gomes

Prof. Dr. Elias de Souza Monteiro Filho

Profa. Dra. Lorena Oliveira Pires

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família e amigos, que sempre estiveram ao meu lado, que me apoiaram nos momentos difíceis, por acreditarem em mim e me incentivarem a sempre buscar meus sonhos.

Aos professores, pelas correções e ensinamentos que me permitiram apresentar um melhor desempenho no meu processo de formação profissional e pessoal.

Ao professor e orientador Prof. Dr. Paulo Clairmont, que aceitou o convite para me orientar e caminhar comigo pela estrada do conhecimento e compartilhar generosamente sua experiência e sabedoria.

Ao grupo de pesquisa, pelo apoio e companheirismo ao longo de todo o percurso de desenvolvimento desse projeto.

Por fim, à FAPESP, pelo apoio financeiro, concedido por meio do Processo nº 2023/13096-8 e 2022/02991-3, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP).

RESUMO

O formaldeído ou formol, presente em diversos produtos do cotidiano, como shampoos, sabonetes líquidos, cremes e cosméticos, é considerado pelas agências reguladoras como agente alergênico e carcinogênico para humanos. Em alimentos, o uso de formaldeído como adulterante ou conservante é proibido pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) desde 1997. Entretanto, adulterações podem ocorrer pela geração de formol com a degradação de componentes do alimento ou cosmético ou mesmo por sua adição indevida. Tendo isso em vista, esse trabalho tem como objetivo a detecção rápida, portátil e mais acessível do formaldeído em amostras alimentícias, como leite, e cosméticos, usando a microextração por difusão gasosa preparada por impressão 3D. Nesse dispositivo é inserido uma membrana microporosa, que contém o reagente derivatizante (acetilacetona), que reage com o formaldeído, formando um complexo com coloração amarela. A detecção foi realizada por meio de imagens digitais, usando fotos obtidas por um smartphone, feitas diretamente do dispositivo. Para o creme alisante foram encontrados percentual de formaldeído na amostra de 0,149% por espectrofotometria, 0,144% por imagens digitais e 0,16% por GC-MS. Esse método apresentou reprodutibilidade, sensibilidade e alta portabilidade, proporcionando resultados comparáveis aos obtidos tradicionalmente com os equipamentos robustos e de maior custo.

Palavras-chave: Manufatura aditiva. Smartphones. Formaldeído.

Espectrofotômetro. Imagens digitais.

ABSTRACT

Formaldehyde is present in several products, such as shampoos and cosmetics. This is considered by regulatory agencies to be an allergenic and carcinogenic agent for humans. In foods, the use of formaldehyde as adulterants or preservatives has been prohibited by Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) since 1997. However, adulterations can be made by adding formaldehyde, or formaldehyde can be generated by the degradation of food components. Therefore, this research project aims at the rapid detection of formaldehyde in food samples such as milk, and cosmetics. For such analysis, microextraction by gaseous diffusion will be used using a 3D printed device. In this device, there is a microporous membrane, which contains the derivatizing reagent (acetylacetone), which will react with formaldehyde, forming a yellow reaction product. The detection will be carried out through digital images using photos obtained by a smartphone. For the hair straightening cream, formaldehyde percentages in the sample were found to be 0.149% by spectrophotometry, 0.144% by digital imaging, and 0.16% by GC-MS. This method showed reproducibility, sensitivity, and high portability, providing results comparable to those traditionally obtained with robust and more expensive equipment.

Keywords: Additive manufacturing. Smartphones. Formaldehyde.

Spectrophotometer. Digital imaging.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Reação de formaldeído com acetilacetona desenhado em software ChemSketch.....	14
Figura 2(a) - Modelo de sistema GDME: 1 - parte superior do extrator, 2 - parte inferior do extrator, 6- membrana microporosa.....	14
Figura 2(b) - Conjunto completo de microextração por difusão gasosa: 1 - parte superior do extrator, 2 - parte inferior do extrator, 3- banho termostático, 4- agitador magnético, 5- aquecedor	14
Figura 3 - Protótipo a ser produzido e usado na determinação de formaldeído em amostras de alimentos e cosméticos.....	16
Figura 4 - Curva analítica do formaldeído obtida em solução aquosa obtida no comprimento de onda de 412 nm.....	23
Figura 5 - Gráfico de colunas com a média de absorbância de cada protótipo com seus respectivos desvios.....	25
Figura 6 - Protótipo 2 de microextração por difusão gasosa impresso 3D com polímero ABS (R\$4,00).....	25
Figura 7 - Desenho do suporte para smartphone a ser impresso por impressora 3D.....	26
Figura 8 - Imagens feita por smartphone da reação antes e depois do processamento no aplicativo Image Batch Processor.....	26
Figura 9 - Exemplo da rotina no software MatLab para uma triplicata.....	27
Figura 10a - Curvas analíticas do formaldeído em leite integral UHT e semi-desnatado obtidas em espectrofotômetro obtido pela extração usando o espectrofotômetro.....	30
Figura 10b - Curva analítica do formaldeído em leite desnatado, zero lactose e pasteurizado obtida em espectrofotômetro obtido pela extração usando o espectrofotômetro.....	30
Figura 11a - Curva analítica do formaldeído em leite integral UHT e semi-desnatado obtida por imagens digitais obtidas por smartphone.....	33
Figura 11b - Curva analítica do formaldeído em leite desnatado, zero lactose e integral pasteurizada obtida por imagens digitais obtidas por smartphone.....	33
Figura 12 - Curva analítica obtida por adição de padrão de formaldeído em creme alisante obtida por espectrofotometria.....	36

Figura 13 - Curva analítica do formaldeído em creme alisante obtida por imagens digitais.....	37
Figura 14 - Curva analítica obtida por adição de padrão de formaldeído em creme alisante obtida por GC-MS.....	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Concentração do formaldeído em cada ponto da curva analítica em água.....	22
Tabela 2 - Valores de absorbância em triplicata e sua média.....	22
Tabela 3 - Dimensões dos diferentes protótipos impressos em impressora 3D.....	23
Tabela 4 - Valores da média de absorbância, desvio padrão e precisão para cada protótipo de GDME impresso por impressão 3D.....	24
Tabela 5 - Concentração do formaldeído para cada ponto da curva analítica do leite integral.....	28
Tabela 6 - Dados da curva analítica do formaldeído obtida para o leite integral UHT e semi-desnatado obtido pela extração usando o espectrofotômetro.....	28
Tabela 7 - Dados da curva analítica do formaldeído para o leite desnatado e zero lactose obtida pela extração usando o espectrofotômetro.....	29
Tabela 8 - Dados da curva analítica do formaldeído obtida para o leite integral pasteurizado obtido pela extração usando o espectrofotômetro.....	29
Tabela 9 - Comparação entre inclinações de reta obtidas por espectrofotômetro.....	31
Tabela 10 - Dados da curva analítica do formaldeído para o leite integral UHT e semi-desnatado obtido por imagens digitais obtidas por smartphone.....	31
Tabela 11 - Dados da curva analítica do formaldeído para o leite desnatado e zero lactose obtida por imagens digitais obtidas por smartphone.....	32
Tabela 12 - Dados da curva analítica do formaldeído para o leite integral pasteurizado obtido por imagens digitais obtidas por smartphone.....	32
Tabela 13 - Dados da curva analítica obtida por adição de padrão de formaldeído em creme alisante obtido por espectrofotometria e imagens digitais.....	36
Tabela 14 - Dados da curva analítica de formaldeído em esmalte obtido por cromatografia gasosa.....	38

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
1.1. Formaldeído	12
1.2. Análise de formaldeído por microextração por difusão gasosa	13
1.3. GDME (Gas-Diffusion Microextraction)	14
1.4. Impressão 3D	15
1.5. Imagens digitais e o espaço de cores	17
1.6. Comparação com trabalhos prévios	18
2. OBJETIVOS	19
2.1. Objetivo geral	19
2.2. Objetivos específicos	19
3. MATERIAIS E MÉTODOS	19
3.1. Impressão 3D	19
3.2. Amostras	20
3.3. Smartphone	20
3.4. Curva analítica do formaldeído em solução aquosa	20
3.5. Extração do formaldeído por protótipos de GDME	20
3.6. Procedimento para amostras de leite	21
3.7. Procedimento para amostra de creme alisante por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas	21
4. RESULTADOS	21
4.1. Curva Analítica do formaldeído em solução aquosa	21
4.2. Protótipos de GDME	23
4.3. Detecção utilizando smartphone	25
4.4. Curva analítica em amostras de leite	27
4.4.1. Espectrofotometria	28
4.4.2. Sensibilidade do método espectrofotométrico	31
4.4.3. Detecção por imagens digitais	31
4.4.4. Teste Anova e Teste F	33
4.5. Planejamento de extração no creme alisante	34
4.5.1. Análise do creme alisante usando por espectrofotometria e smartphone	35
4.5.2. Análise creme alisante obtida por cromatografia gasosa acoplada espectrometria de massas	38
4.5.3. Comparação entre resultados de adulteração de formaldeído no creme alisante	39
5. CONCLUSÃO	41
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	42
REFERÊNCIAS	43

1. INTRODUÇÃO

1.1. Formaldeído

O formaldeído ou formol (CH_2O) é um composto orgânico volátil (condições normais de temperatura), gás incolor, inflamável e altamente irritante (1). É obtido a partir da reação com metanol (CH_3OH) e ar, com ajuda de um catalisador (óxido de metais). No ambiente é encontrado devido às fontes naturais (incêndios) e/ou antropogênicas (usinas, fábricas, emissão veicular) como resíduo de combustão.

É reconhecido como agente carcinogênico, segundo o Instituto Nacional de Câncer (1). Testes em animais acusam que exposições a longo prazo, em alta concentração de formol (5-15 ppm), podem causar câncer nasal em ratos e camundongos (2).

Apesar de seus perigos, ele aparece em diversos produtos utilizados no dia-a-dia, como em shampoo, sabonetes líquidos, produtos para unhas, alisantes de cabelo, tinturas, entre outros. A Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), por meio da Resolução (RDC nº 15), permite uma concentração de até 0,2% de formaldeído em produtos cosméticos não destinados à higiene oral, como conservantes. Sendo que, em concentrações no produto final acima de 0,05% deve ser explícito no rótulo a presença do formaldeído. Já em alisantes de cabelo, o uso desse adulterante é proibido (3). Além disso, alguns conservantes, como a DMDM hidratoína ($\text{C}_7\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$), imidazolidinil uréia ($\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{N}_8\text{O}_8$) e hidroximetilglicinato de sódio (HMGS), usados em cosméticos, geram formaldeído como produto de degradação de suas moléculas. Esses conservantes são conhecidos como formaldeído releasers (4) e seu controle não é mencionado pela ANVISA.

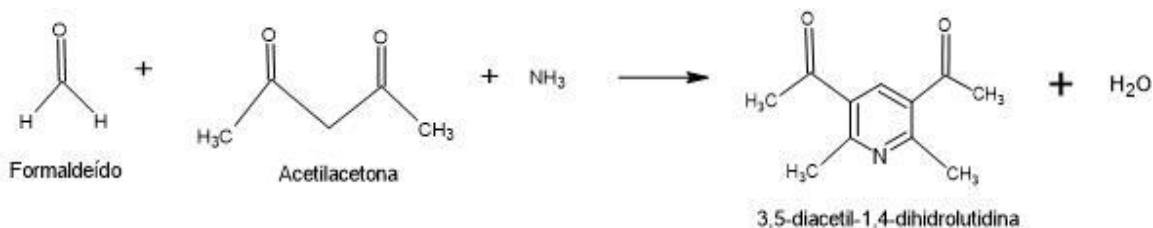
No âmbito alimentício, o formaldeído como adulterante ou conservante foi proibido pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento em 1997 (5). Porém, ainda são encontrados casos de utilização desse composto para fins ilegais.

No caso de amostras de leite, por exemplo, o formol é um adulterante usado para aumentar o tempo de prateleira do produto, ou seja, previne a sua degradação. A detecção do formol, segundo método recomendado pelo MAPA (5), é feita usando o método B da norma AOAC 931.08, um teste colorimétrico qualitativo em que o leite é destilado com água e ácido fosfórico. Após a destilação, é colocado em um tubo de ensaio uma alíquota do destilado e uma solução de ácido cromotrópico 0,5% (m/v) em ácido sulfúrico 72% (m/v). Esse tubo de ensaio fica em um banho termostático, por 15 minutos. Se houver contaminação por formaldeído, a reação ficará violeta (6). Esse método apresenta algumas desvantagens como: a exposição do analista a reagentes perigosos, utilização de reagentes controlados e apenas relatar os resultados de modo qualitativo, sem indicar a quantidade exata de formaldeído presente.

1.2. Análise de formaldeído por microextração por difusão gasosa

Diversos métodos colorimétricos foram desenvolvidos para determinar o formaldeído. A derivatização do formaldeído é feita com a acetilacetona, como descrito por NASH et al. em 1953 (7). Na presença de amônia, a reação do formaldeído com acetilacetona resulta no complexo 3,5-diacetil-1,4-dihidrolutidina, também conhecido como DDL, um composto amarelo, facilmente identificável (8).

Figura 1 - Reação de formaldeído com acetilacetona desenhado em software ChemSketch.



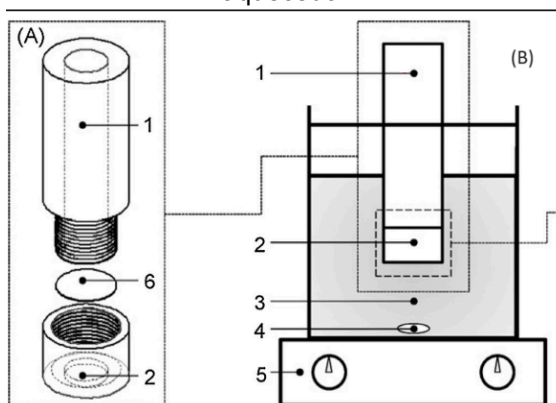
Fonte: Elaborada pela autora.

Essa reação descrita é caracterizada pelo reagente de Nash que é um reagente derivatizante específico para identificar formaldeído (9). Ele consiste em um tampão de acetato de amônio para a preparação de acetilacetona (pH 4.75) e sua reação colorimétrica apresenta absorção máxima a 412 nm.

1.3. GDME (Gas-Diffusion Microextraction)

A microextração por difusão gasosa (GDME) é uma técnica simples e direta para extração de analitos voláteis ou semi-voláteis usado no preparo de amostras. A GDME permite isolamento, concentração e derivatização dos analitos em uma etapa rápida. Essa técnica é versátil, capaz de ser utilizada em diversos tipos de amostras, incluindo uma amostra sólida, sem a necessidade de digestão ou solubilização prévia com solvente (10).

Figura 2(a) - Modelo de sistema GDME: 1 - parte superior do extrator, 2 - parte inferior do extrator, 6- membrana microporosa. (b) Conjunto completo de microextração por difusão gasosa: 1 - parte superior do extrator, 2 - parte inferior do extrator, 3- banho termostático, 4- agitador magnético, 5- aquecedor.



Fonte: Pacheco *et al.* (11).

Os componentes principais desse sistema de extração são: tubo falcon, banho termostático e um módulo extrator (12). O módulo extrator é de pequeno porte, feito em teflon, e tem no seu interior uma membrana microporosa para difusão de gases ao qual é adicionado o reagente derivatizante. O módulo é inserido em um béquer que contém a amostra e está termicamente controlado. Após um determinado tempo, ocorre a difusão do analito presente na amostra que, por sua vez, entra em contato com o reagente previamente colocado na membrana, sendo extraído da amostra, e pré-concentrado no volume de derivatizante (12). Permitindo ser detectado, quantificado e determinado usando técnicas espectrofotométricas.

1.4. Impressão 3D

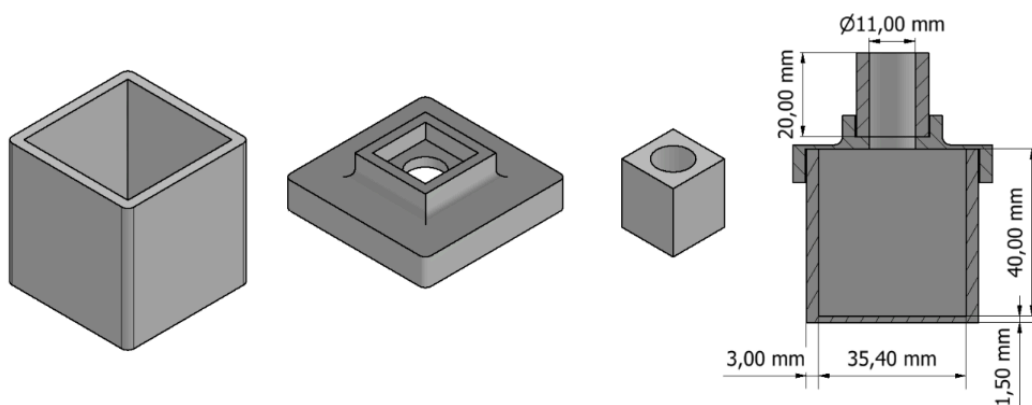
A impressão 3D consiste numa técnica que permite a criação de materiais sólidos a partir de um desenho feito sob medida. Entre as suas vantagens estão o baixo custo, fácil desenho, adaptação e reprodução do protótipo. Para tal, podem ser usadas algumas formas diferentes de impressão, sendo a técnica mais comum a de modelagem por fusão e depósito (FDM), na qual o polímero é derretido, e sua deposição é controlada por um extrusor (13).

Visando sua praticidade, a impressão 3D é uma opção para a formulação de protótipo de GDME, sendo viável que sua fabricação seja conforme as especificações necessárias do usuário.

Utilizando um software CAD, foi possível fazer um protótipo de GDME de 3 peças, uma caixa com tampa e uma peça menor que encaixa na parte superior da tampa, representado pela Figura 2. Nesse encaixe foi colocada a membrana microporosa, contendo o reagente derivatizante na sua parte superior. Com isso, o centro vazado da peça superior estará em contato com a matriz que contém o analito, e com a sua volatilização, pode ocorrer a reação entre o reagente e o

analito. Para a detecção e quantificação da análise é possível fazer a adição de uma peça extra para situar ou encaixar o smartphone, especificamente a câmera, com o intuito de usar fotos na obtenção do sinal analítico, para ser correlacionado com a concentração de analito na amostra.

Figura 3 - Protótipo a ser produzido e usado na determinação de formaldeído em amostras de alimentos e cosméticos.



Fonte: Elaborada pela autora.

1.5. Smartphone como detector

A quantidade de smartphones, no Brasil, é maior que o próprio número de habitantes (14), possibilitando que essa acessibilidade possa ser explorada pela ciência, como o seu uso para detecção e determinação de substâncias de interesse. Sendo isso possível, por meio de fotos e/ou vídeos utilizando a câmera do aparelho. Há inúmeros aplicativos disponíveis para tratamento e análises das imagens digitais adquiridas. A partir destas imagens digitais, dados relacionados com espaços, cores, assim como o sistema RGB, podem ser explorados.

Os autores Biswas, P. C. *et al.*, (2021) relataram o uso de smartphones para medição de espectros de absorção em azeite de oliva e óleo de soja, apresentando

alta exatidão e precisão que se equiparam à análises feitas em equipamentos laboratoriais, como espectrofotômetros (15).

1.5. Imagens digitais e o espaço de cores

Em imagens digitais é possível, a partir de um software, por meio do espaço de cores, obter dados que são usados como sinal analítico, e utilizados na calibração e quantificação da amostra.

Os espaços de cores mais utilizados são Hue, Saturation, Value (HSV); CMYK; YIQ e RGB. O modelo de cores CMYK é amplamente utilizado em impressoras, significando ciano (C), magenta (M), amarelo (Y) e preto (key - K). É um modelo de cores subtrativas onde 0 representa a cor primária e 1 representa a cor mais clara. Neste modelo, o ponto (1,1,1) representa preto e (0,0,0), o branco. Já para o modelo HSV, a imagem consiste em três canais: matiz, saturação e valor. O interessante desse modelo de cores é que ele usa a cor da maneira que os humanos as percebem, sem usar as cores primárias diretamente. Por fim, o YIQ é o modelo de cores mais utilizado em transmissões televisivas em que Y significa parte de luminância e IQ significa parte de crominância (16).

O espaço de cores RGB, por sua vez, apresenta os canais vermelho, verde e azul, além da escala cinza. Ou seja, as cores que compõem a imagem analisada estão relacionadas com a concentração do analito na solução em questão, desde que a reação colorimétrica usada siga as condições estabelecidas pela Lei de Lambert-Beer. Esse será o espaço de cores que melhor se ajusta à leitura de imagens digitais, por esse motivo foi o escolhido para a identificação de formaldeído como adulterante.

Os valores obtidos a partir dos canais de coloração, juntamente com as concentrações das soluções analisadas, podem ser expostos por métodos gráficos

com tendência linear. Com isso, a partir das equações das retas obtidas para cada coloração, e a intensidade de cada canal, calcula-se a concentração do analito (17).

1.6. Comparação com trabalhos prévios

A literatura apresenta diversos trabalhos que utilizam HPLC (18), espectrometria de massas (19) e espectroscopia UV-Vis para as análises (20). Porém, quando combinamos a extração e a reação com a acetilacetona, existem apenas dois artigos, Lamarca *et al* (2019) (21) e Brandão *et al* (2018) (10). Apenas Lamarca utiliza a detecção via smartphone, portanto, vale ressaltar as diferenças entre esse trabalho e o último artigo citado.

O artigo citado utilizou a GDME patenteada por J. A. Rodrigues, em 2011, e filtro PTFE que é importado e de alto custo (aproximadamente R\$120). O projeto proposto tem como objetivo que toda a análise de microextração por difusão gasosa (GDME) seja feita com a utilização de um instrumento desenhado e impresso 3D, ou seja, que ele seja totalmente personalizado, único para determinada extração e de baixo custo (aproximadamente R\$4,00). Um diferencial deste projeto está no fato de utilizarmos como suporte da GDME, uma fita de teflon amplamente utilizada em processos de vedação em geral. Esta possui baixo-custo, fácil aquisição, além de possibilidade de reuso.

Outro ponto de diferença que vale ser ressaltado é que o trabalho de Lamarca *et al* (2019) (21) projetou uma caixa contendo 3 LEDs para controlar a luminosidade. Isso porque as imagens feitas foram da reação em spot-tests impressos a partir do polímero PLA. Para o projeto apresentado, o grande diferencial para o trabalho de Lamarca *et al* (2019) (21), encontra-se no fato de não necessitarmos de uma caixa e LEDs para o controle da luminosidade, uma vez que as imagens são captadas diretamente no módulo extrator, o que proporcionará uma

maior repetibilidade, menores erros oriundos de captação de imagens. Isto proporcionará uma maior frequência analítica.

Portanto, o projeto visa a construção do GDME já com um suporte para o celular, para que as imagens sejam feitas diretamente no módulo do GDME, ou seja, em conjunto com a GDME, sendo uma forma mais prática de análise.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo geral deste projeto é a determinação de formaldeído em amostras de alimentos e cosméticos, a partir da microextração por difusão gasosa (GDME) e usando o smartphone como detector.

2.2. Objetivos específicos

1. Criar um protótipo por impressão 3D capaz de realizar microextração por difusão gasosa;
2. Desenvolver método para determinar formaldeído em amostras de alimentos (leite);
3. Desenvolver método para determinar formaldeído em amostras de cosméticos (alisante para cabelo);
4. Validar a eficiência, reprodutibilidade e confiabilidade da aplicação de smartphone como detector.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Impressão 3D

A impressão do protótipo, desenvolvido a partir de um software CAD, foi feita a partir da modelagem por fusão e depósito (FDM), utilizando filamentos de acrilonitrila butadieno estireno (ABS)

3.2. Amostras

As amostras de leite e creme alisante para cabelo foram analisadas.

3.3. Smartphone

Para a detecção, foi usado o smartphone Apple iPhone 11. O aplicativo Camera+ foi usado para adquirir as fotos e os vídeos, pois permite controlar as funções de autofoco, macro, exposição automática, abertura e distância focal que influenciam diretamente na imagem digital, e reduzir a variação na obtenção da imagem.

3.4. Curva analítica do formaldeído em solução aquosa

A solução de formaldeído foi preparada a partir de uma solução padrão de formaldeído 37% (v/v). Solubilizou-se 310 μL da solução padrão em um balão volumétrico de 25,00 mL. A partir dessa nova solução, solubilizou-se uma alíquota de 50 μL em um balão volumétrico de 25,00 mL. Obteve-se, portanto, uma solução de formaldeído de concentração 10,0 mg L^{-1} .

Para a solução de acetilacetona de concentração 0,0196 mol L^{-1} , que atuará como derivatizante do formol, foi adicionado à um balão volumétrico de 25,00 mL: 3,85 g de acetato de amônio, 50 μL de acetilacetona e 75 μL de ácido acético glacial e completado com água deionizada.

3.5. Extração do formaldeído por protótipos de GDME

A extração do formaldeído em todos os protótipos foi realizada da mesma maneira. Foi preparada uma solução de formaldeído com concentração 5000 mg.L^{-1} solubilizando 310 μL da solução padrão de formaldeído 37% (v/v) em um balão volumétrico de 25,00 mL.

Foi adicionado 125 μL de formaldeído (5000 mg.L^{-1}) no dispositivo e completado com água deionizada para resultar em um volume de 25,00 mL.

3.6. Procedimento para amostras de leite

O procedimento de extração realizado nas amostras foi seguindo as seguintes condições: 10,00 mL de leite, 0,05 g de NaCl, 100 μL de HCl 6,00 mol L^{-1} , concentração de formaldeído (5000 mg L^{-1}), variando seu volume de 5 a 50 μL e o protótipo 2 do GDME, sendo as condições ótimas de extração obtidas a partir do trabalho realizado por um outro aluno do grupo de pesquisa.

Para a membrana hidrofóbica porosa, foram utilizadas duas fitas de vedação formando uma camada dupla e, sobre ela, foi adicionada 500 μL de uma solução de partes iguais de acetilacetona (0,0196 mol L^{-1}).

3.7. Procedimento para amostra de creme alisante por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

Para a análise em cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas (GC-MS), foi pesado 2050 mg de amostra do creme alisante e diluído em 25 mL de água destilada. Foi separada uma alíquota de 1,00 mL da solução preparada e adicionado padrão de formaldeído (1000 mg L^{-1}), com diferentes volumes, e água destilada, completando em todas as análises 150 μL de solução adicionada.

4. RESULTADOS

4.1. Curva Analítica do formaldeído em solução aquosa

A curva analítica do formaldeído foi feita a partir de 7 pontos, mantendo 2,0 mL de acetilacetona e variando o volume de formaldeído e água em cada tubo Falcon.

Foi calculada a concentração do formaldeído em cada ponto da curva analítica por meio da Equação 1 e a apresentada na Tabela 1.

$$\text{Concentração Formaldeído}_2 = \frac{\text{Concentração Formaldeído}_1 \cdot V_1}{V_{2\text{ total}}} \quad \text{Equação 1}$$

Tabela 1 - Concentração do formaldeído em cada ponto da curva analítica em água.

V_1 / mL	Concentração ₁ / mg L ⁻¹	$V_{2\text{ total}}$ / mL	[Formaldeído] ₂ / mg L ⁻¹
0,100	10,0	4,00	0,250
0,300	10,0	4,00	0,750
0,700	10,0	4,00	1,75
1,00	10,0	4,00	2,50
1,50	10,0	4,00	3,75

Fonte: Elaborada pela autora

Os tubos foram colocados em banho termostático a 60 °C por 10 minutos e, em seguida, foram feitas as leituras de absorbância em espectrofotômetro com comprimento de onda de 412 nm. O procedimento foi realizado em triplicata e os valores relatados na Tabela 2.

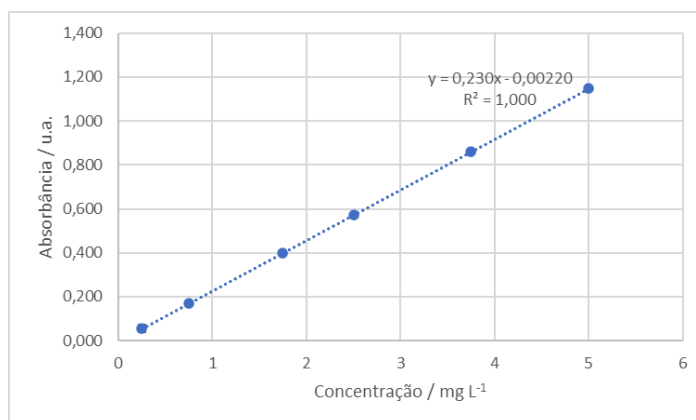
Tabela 2 - Valores de absorbância em triplicata e sua média

Concentração / mg L ⁻¹	Absorbância (Abs) / u.a.					
	Abs ₁	Abs ₂	Abs ₃	Abs _{Média}	Desvio Padrão	Precisão / %
0,25	0,0570	0,0550	0,0560	0,0560	0,00100	1,78%
0,75	0,171	0,168	0,169	0,169	0,00153	0,902%
1,75	0,402	0,399	0,401	0,401	0,00153	0,381%
2,5	0,571	0,572	0,574	0,572	0,00153	0,267%
3,75	0,861	0,861	0,861	0,861	0,000	0,000%
5	1,15	1,15	1,15	1,15	0,000577	0,0500%

Fonte: Elaborada pela autora

A curva analítica, portanto, foi construída a partir dos valores de concentração e a média de absorbância. A partir da curva analítica foi observado que o coeficiente de determinação da regressão (R^2) foi 1,00, indicando que o modelo está ajustado aos seus dados (Figura 4).

Figura 4 - Curva analítica do formaldeído obtida em solução aquosa obtida no comprimento de onda de 412 nm.



Fonte: Elaborada pela autora

4.2. Protótipos de GDME

Foram projetados e impressos em impressora 3D seis diferentes protótipos de um dispositivo que seria usado para microextração por difusão gasosa. Entre os 5 primeiros protótipos, foram alteradas as dimensões do dispositivo, dando ênfase em aumentar a sua altura, porém manteve-se constante o volume total do protótipo. Já para o último dispositivo, escolheu-se a altura que apresentou melhor sinal analítico e o volume do protótipo foi dobrado, a fim de avaliar a influência do headspace no método.

Tabela 3 - Dimensões dos diferentes protótipos impressos em impressora 3D.

Protótipo	Altura / mm	Volume / mm ³
1	30	6,00 x 10 ³
2	40	6,00 x 10 ³
3	50	6,00 x 10 ³
4	90	6,00 x 10 ³
5	120	6,00 x 10 ³
6	40	12,0 x 10 ³

Fonte: Elaborada pela autora

Os protótipos foram impressos em filamento ABS e, para garantir sua impermeabilização e evitar perdas por volatilização do formaldeído, foi utilizado um polímero SYLGARD® 184, aplicado em todas as partes do protótipo.

Para a membrana porosa, foram utilizadas duas fitas de vedação (contendo em sua composição PTFE) formando uma camada dupla e, nela, foi adicionada 500 µL de uma solução de igual volume de acetilacetona, preparada conforme descrito no item 3.5.

O protótipo, portanto, foi levado ao banho termostático com ultrassom em 70°C por 50 minutos. Para cada protótipo a extração foi feita em triplicata e com elas, foi possível o cálculo da média entre a absorbância, o desvio padrão e a precisão (Tabela 4).

Tabela 4 - Valores da média de absorbância, desvio padrão e precisão para cada protótipo de GDME impresso por impressão 3D.

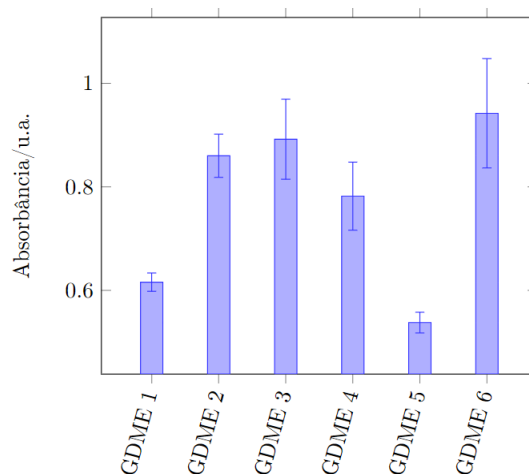
Protótipo	Média de Absorbância	Desvio Padrão	Precisão intra-dia / %
1	0,616	0,0177	2,87
2	0,860	0,0416	4,84
3	0,892	0,0777	8,67
4	0,782	0,0657	8,40
5	0,538	0,0201	3,73
6	0,942	0,105	11,2

Fonte: Elaborada pela autora

A Figura 5 mostra um gráfico de barras que relaciona a média das absorbâncias com cada protótipo. Pode-se observar que entre os protótipos 1 a 5, em que o volume se manteve constante, os melhores sinais ficaram entre as alturas 40 e 50 mm, sendo os protótipos 2 e 3, respectivamente. Porém, observando o desvio, houve um aumento do protótipo 3 em relação ao 2. Definindo-se o 2 como o protótipo com as melhores condições, ao dobrar o volume do dispositivo, o sinal mostrou um pequeno aumento, porém seu desvio aumentou significativamente.

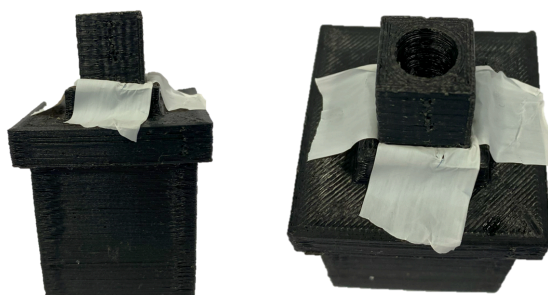
Conclui-se, então, que o melhor dispositivo entre os testados foi o 2, com altura 40 mm e volume $6,00 \times 10^3 \text{ mm}^3$.

Figura 5 - Gráfico de colunas com a média de absorvância de cada protótipo com seus respectivos desvios.



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 6 - Protótipo 2 de microextração por difusão gasosa impresso 3D com polímero ABS (R\$4,00).



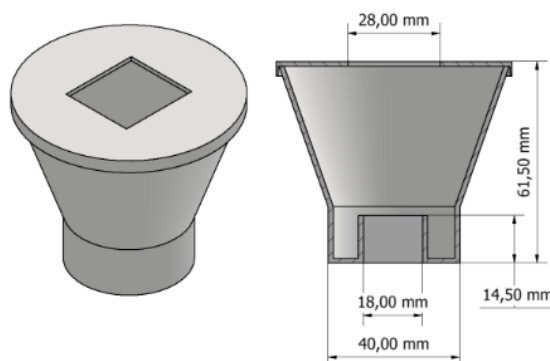
Fonte: Elaborada pela autora

4.3. Detecção utilizando smartphone

Inicialmente, para a melhor utilização do smartphone como detector da reação colorimétrica, foi impresso por impressão 3D um suporte para o celular, garantindo uma padronização das imagens, tendo a mesma posição, distância focal e condição de iluminação em todas as fotos. Para isso, foi desenhado um suporte em formato cônico, com uma abertura superior para encaixar a câmera do celular e uma

abertura inferior para encaixar na parte superior do protótipo de GDME. As imagens foram feitas diretamente no filtro do GDME contendo as amostras.

Figura 7 - Desenho do suporte para smartphone a ser impresso por impressora 3D.

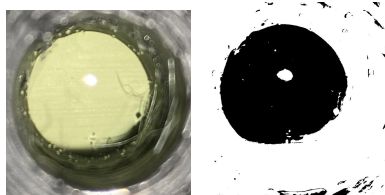


Fonte: Elaborada pela autora.

O smartphone usado foi iPhone 11 e para a padronização das imagens foi utilizado o aplicativo de celular Câmera+, para fixar o foco, abertura das lentes, macros, a exposição e o balanço de branco, além de manter a iluminação ligada do flash do celular. Isso garante, portanto, a obtenção de imagens padronizadas para um resultado mais confiável.

As imagens obtidas da reação são inseridas ao software MATLAB® e, primeiramente, é feita uma análise RGB das imagens no aplicativo Image Batch Processor, para que seja tratada apenas a reação que ocorre na parte superior da membrana, excluindo assim, os pixels que refletem o flash usado na captura das imagens. Em seguida, as imagens são decompostas apenas para o vetor azul (Blue) (Figura 8).

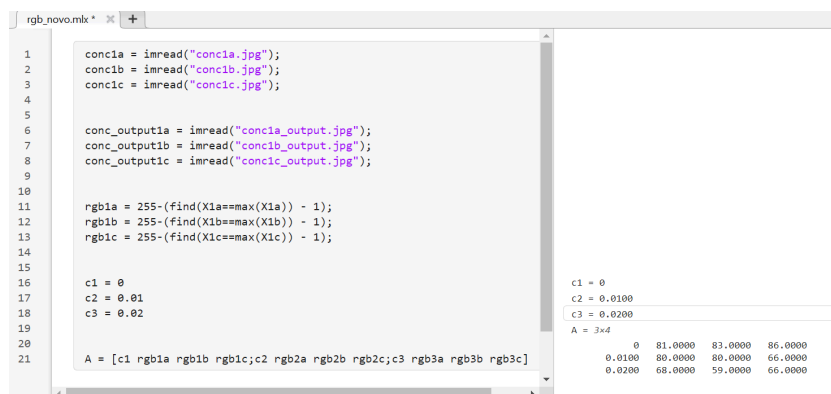
Figura 8 - Imagens feita por smartphone da reação antes e depois do processamento no aplicativo Image Batch Processor.



Fonte: Elaborada pela autora

Com isso, essas imagens foram processadas por uma rotina criada no MatLab para análise de pixels, que variava conforme a concentração de formaldeído (Figura 9).

Figura 9 - Exemplo da rotina no software MatLab para uma triplicata.



```

1  conc1a = imread("conc1a.jpg");
2  conc1b = imread("conc1b.jpg");
3  conc1c = imread("conc1c.jpg");
4
5
6  conc_output1a = imread("conc1a_output.jpg");
7  conc_output1b = imread("conc1b_output.jpg");
8  conc_output1c = imread("conc1c_output.jpg");
9
10
11  rgb1a = 255-(find(X1a==max(X1a)) - 1);
12  rgb1b = 255-(find(X1b==max(X1b)) - 1);
13  rgb1c = 255-(find(X1c==max(X1c)) - 1);
14
15
16  c1 = 0;
17  c2 = 0.01;
18  c3 = 0.02;
19
20
21  A = [c1 rgb1a rgb1b rgb1c; c2 rgb2a rgb2b rgb2c; c3 rgb3a rgb3b rgb3c]

```

Command Window Output:

```

c1 = 0
c2 = 0.0100
c3 = 0.0200

A = 3x4
      0      81.0000      83.0000      86.0000
    0.0100      80.0000      80.0000      66.0000
    0.0200      68.0000      59.0000      66.0000

```

Fonte: Elaborada pela autora

Como método de comparação analítico foi utilizado um espectrofotômetro, relacionando os pixels como densidade óptica (22), a partir da Equação 2, onde o (I_0) corresponde a intensidade do branco e o (I_m) intensidade da medida.

$$D.O. = -\log\left(\frac{I_0}{I_m}\right) \quad \text{Equação 2}$$

4.4. Curva analítica em amostras de leite

As extrações de formaldeído nos diversos leites foram feitas com o intuito de observar o comportamento do adulterante em leites com diferentes porcentagens de gordura e de água. Diferentes amostras de leite foram utilizadas, com diferente composição e marca: leite integral UHT e pasteurizado (3,00 %), desnatado (1,00%), semi-desnatado (0,05%) e zero lactose (1,00%).

As soluções de acetilacetona e formaldeído foram preparadas da mesma maneira descrita no item 3.4 e 3.5., respectivamente. A concentração do formaldeído, em cada ponto, para todas as amostras, foi definida a partir da Equação 1 e a Tabela 5 mostra as concentrações e volumes do reagente utilizados.

Tabela 5 - Concentração do formaldeído para cada ponto da curva analítica do leite integral

V_1 (mL)	Concentração Formaldeído $_1$ [mg L ⁻¹]	$V_{2 \text{ total}}$ (mL)	Concentração Formaldeído $_2$ [mg L ⁻¹]
0,005000	5000	10,00	2,500
0,01000	5000	10,00	5,000
0,02000	5000	10,00	10,00
0,03000	5000	10,00	15,00
0,04000	5000	10,00	20,00
0,05000	5000	10,00	25,00

Fonte: Elaborada pela autora

4.4.1. Espectrofotometria

Foi feita a análise por espectrofotometria da reação colorimétrica que ocorreu sobre a fita do dispositivo, para todas as amostras de leite. Foi usado o comprimento de onda 412 nm, em triplicata, para obter os dados da curva analítica. Foi feita a média de absorbância, o desvio padrão e a precisão para cada concentração (Tabela 6).

Tabela 6 - Dados da curva analítica do formaldeído obtida para o leite integral UHT e semi-desnatado obtido pela extração usando o espectrofotômetro.

Concentração / mg L ⁻¹	Integral UHT			Semi-desnatado		
	Média de Absorbância	Desvio Padrão	Precisão intra-dia /%	Média de Absorbância	Desvio Padrão	Precisão intra-dia /%
2,50	0,0703	0,00757	10,8	0,0687	0,00910	13,2
5,00	0,180	0,00737	4,10	0,149	0,0215	14,5
10,0	0,314	0,0265	8,43	0,283	0,0234	8,27
15,0	0,427	0,0554	12,9	0,413	0,0473	11,4
20,0	0,687	0,0160	2,34	0,609	0,0405	6,66
25,0	0,830	0,0408	4,92	0,701	0,0450	6,42

Fonte: Elaborada pela autora

A curva analítica do leite integral UHT é representada pela Equação 3: $Abs = 0,0334[Formaldeído] - 0,0138$ e $R^2 = 0,987$ e a do leite semi-desnatado pela Equação 4: $Abs = 0,0287 [Formaldeído] - 6,00 \times 10^{-4}$ e $R^2 = 0,994$.

Tabela 7 - Dados da curva analítica do formaldeído para o leite desnatado e zero lactose obtida pela extração usando o espectrofotômetro.

Concentração / mg L ⁻¹	Desnatado			Zero Lactose		
	Média de Absorbância	Desvio Padrão	Precisão intra-dia /%	Média de Absorbância	Desvio Padrão	Precisão intra-dia /%
2,50	0,0690	0,0122	17,6	0,0577	0,00551	9,55
5,00	0,137	0,0180	13,1	0,140	0,00458	3,27
10,0	0,271	0,0310	11,4	0,276	0,0210	7,65
15,0	0,407	0,0240	5,90	0,395	0,0104	2,64
20,0	0,591	0,0259	4,39	0,565	0,0482	8,53
25,0	0,738	0,0318	4,30	0,763	0,0205	2,69

Fonte: Elaborada pela autora

A curva analítica do leite desnatado é representada pela Equação 5: $Abs = 0,0299[Formaldeído] - 0,0171$ e $R^2 = 0,997$ e do leite zero lactose pela Equação 6: $Abs = 0,0307[Formaldeído] - 0,0328$ e $R^2=0,989$.

Tabela 8 - Dados da curva analítica do formaldeído obtida para o leite integral pasteurizado obtido pela extração usando o espectrofotômetro.

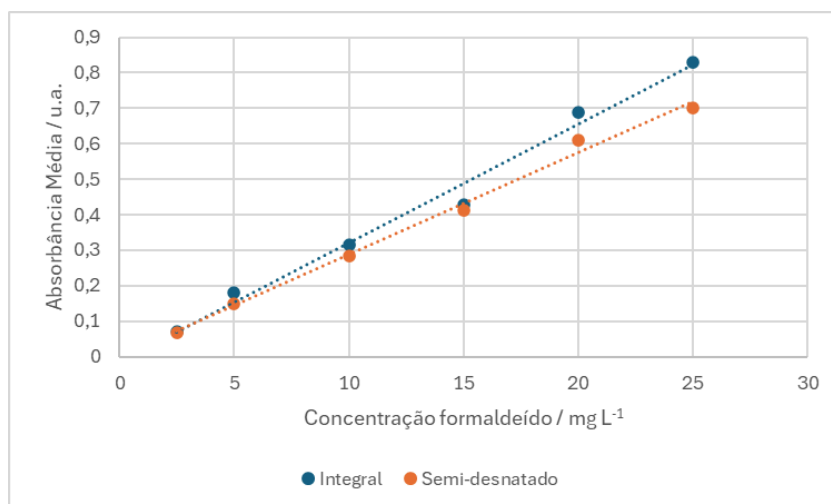
Concentração / mg L ⁻¹	Média de Absorbância	Desvio Padrão	Precisão intra-dia / %
2,50	0,0840	0,0118	14,0%
5,00	0,166	0,0125	7,52%
10,0	0,321	0,0136	4,23%
15,0	0,480	0,0737	15,4%
20,0	0,690	0,0569	8,25%
25,0	0,792	0,0741	9,36%

Fonte: Elaborada pela autora

A curva analítica do leite integral pasteurizado é representada pela Equação 7: $Abs = 0,0324[Formaldeído] - 0,00330$ e $R^2 = 0,995$.

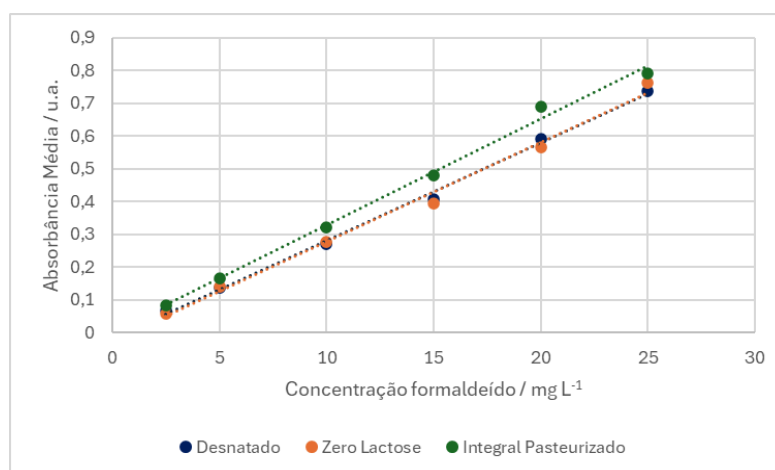
As Figura 10a e 10b mostram a relação entre os valores médios de absorbância e concentração de formaldeído (mg L^{-1}) para cada leite.

Figura 10a - Curvas analíticas do formaldeído em leite integral UHT e semi-desnatado obtido pela extração usando o espectrofotômetro.



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 10b - Curva analítica do formaldeído em leite desnatado, zero lactose e pasteurizado obtido pela extração usando o espectrofotômetro.



Fonte: Elaborada pela autora

Os resultados mostraram valores de curva analítica muito semelhantes quando comparados os leites desnatado e zero lactose, provavelmente relacionado com as características físico químicas das amostras como o teor de sódio e cálcio,

que são, respectivamente, 63 mg e 130 mg em 100 mL de leite desnatado e 68 mg e 125 mg em 100 mL de leite zero-lactose.

4.4.2. Sensibilidade do método espectrofotométrico

Comparando as inclinações das retas obtidas por espectrofotometria, entre os diferentes tipos de leite, observa-se na Tabela 9 a maior sensibilidade advinda do leite integral UHT, assim como uma queda dessa sensibilidade dependendo do tipo de leite.

Tabela 9 - Comparação entre inclinações de reta obtidas por espectrofotômetro.

Leite	Inclinação
Integral UHT	0,0334
Semi-desnatado	0,0287
Desnatado	0,0299
Zero Lactose	0,0307
Integral Pasteurizado	0,0324

Fonte: Elaborada pela autora

4.4.3. Detecção por imagens digitais

Em seguida foi feita uma curva utilizando o smartphone como detector, com as imagens feitas diretamente do módulo extrator do dispositivo GDME.

Tabela 10 - Dados da curva analítica do formaldeído para o leite integral UHT e semi-desnatado obtido por imagens digitais usando smartphone.

Concentração / mg L ⁻¹	Integral UHT			Semi-desnatado		
	<i>Densidade Óptica</i> _{média}	Desvio Padrão	Precisão intra-dia /%	<i>Densidade Óptica</i> _{média}	Desvio Padrão	Precisão intra-dia /%
2,50	0,0871	0,0062	7,11	0,0457	0,00687	15,0
5,00	0,105	0,0103	9,88	0,108	0,0156	14,4
10,0	0,280	0,0235	8,39	0,154	0,00924	6,02
15,0	0,316	0,0202	6,40	0,275	0,0314	11,4
20,0	0,452	0,0027	0,594	0,292	0,0170	5,81
25,0	0,466	0,0244	5,23	0,363	0,0380	10,5

Fonte: Elaborada pela autora

A curva analítica do leite integral UHT é representada pela Equação 8: $D.O. = 0,018 [Formaldeído] + 0,048$ com $R^2=0,949$ e a do leite semi-desnatado pela Equação 9: $D.O. = 0,014 [Formaldeído] + 0,028$ com $R^2=0,968$.

Tabela 11 - Dados da curva analítica do formaldeído para o leite desnatado e zero lactose obtida por imagens digitais usando smartphone.

Concentração / mg L ⁻¹	Desnatado			Zero Lactose		
	Densidade Óptica média	Desvio Padrão	Precisão intra-dia /%	Densidade Óptica média	Desvio Padrão	Precisão intra-dia /%
2,50	0,098	6,04E-03	6,18	0,0535	6,687E-03	12,4
5,00	0,147	0,0109	7,40	0,125	9,872E-03	7,91
10,0	0,162	0,0181	11,1	0,208	0,0285	13,7
15,0	0,259	0,0145	5,58	0,250	4,286E-03	1,72
20,0	0,328	0,0196	5,58	0,335	9,270E-03	2,77
25,0	0,373	0,0111	2,98	0,434	0,0421	9,69

Fonte: Elaborada pela autora

A curva analítica do leite desnatado é representada pela Equação 10: $D.O. = 0,012 [Formaldeído] + 0,068$ com $R^2=0,977$ e do leite zero lactose pela Equação 11: $D.O. = 0,016 [Formaldeído] + 0,030$ com $R^2=0,985$.

Tabela 12 - Dados da curva analítica do formaldeído para o leite integral pasteurizado obtido por imagens digitais usando smartphone.

Concentração / mg L ⁻¹	Densidade Óptica média	Desvio Padrão	Precisão intra-dia /%
2,50	0,108	0,0156	14,4
5,00	0,131	0,0149	11,4
10,0	0,194	0,0174	8,92
15,0	0,278	0,0286	10,3
20,0	0,328	0,0141	4,30
25,0	0,387	0,0472	12,2

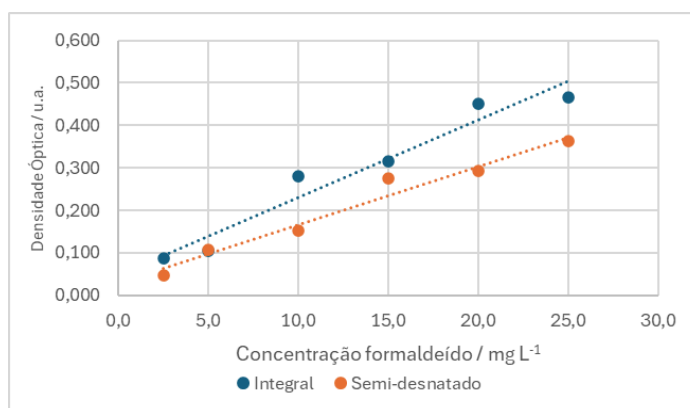
Fonte: Elaborada pela autora

A curva analítica do leite integral pasteurizado é representada pela Equação 12: $D.O. = 0,013 [Formaldeído] + 0,073$ com $R^2=0,995$.

As Figura 11a e 11b mostram a relação entre os valores médios de densidade óptica e concentração de formaldeído (mg L⁻¹) para cada leite. Pode-se observar que a maior intensidade foi para o leite integral, quando comparado com o

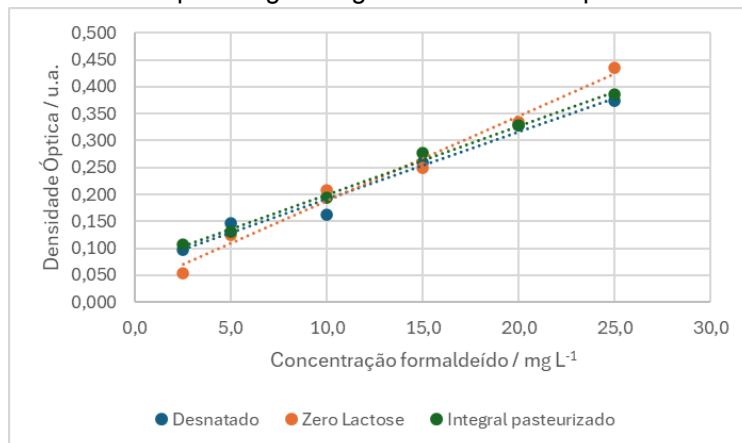
semi-desnatado. Já o desnatado, zero lactose e integral pasteurizado apresentaram uma relação muito semelhante (inclinação/slope) provavelmente pela similaridade da composição das amostras.

Figura 11a - Curva analítica do formaldeído em leite integral UHT e semi-desnatado obtida por imagens digitais usando smartphone.



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 11b - Curva analítica do formaldeído em leite desnatado, zero lactose e integral pasteurizada obtida por imagens digitais usando smartphone.



Fonte: Elaborada pela autora

4.4.4. Teste Anova e Teste F

Para cada uma das curvas analíticas dos leites, foram realizados testes estatísticos de regressão Anova (Análise da Variância) para verificar se há falta de ajuste nos dados, tanto na detecção por imagem como para o espectrofotômetro.

Para isso, foram comparados os dados do F tabelado com o F crítico, considerando um nível de confiança de 95%, em que o valor de F tabelado deveria

ser maior que o valor crítico, indicando que não há falta de ajuste. Em todos os testes de regressão, foram feitos Anova, considerando os dados obtidos no espectrofotômetro e pelas imagens feitas com smartphone, nenhum modelo apresentou falta de ajuste.

Em seguida, a fim de provar que ambos os métodos utilizados apresentaram resultados equivalentes, foi feito o teste F. A variável analisada para tal resposta foi o p-valor, que apresentando um valor maior que 0,05 (nível de confiança 95%), indicaria que as variáveis são equivalentes, caso contrário, conclui-se que as variáveis são diferentes. Com esse resultado, foi possível realizar o teste t, presumindo que as variáveis são equivalentes ou diferentes, conforme o teste F. Novamente é analisado o p-valor, apresentando um valor acima de 0,05, ambos os sistemas avaliados são considerados equivalentes.

Para os leites integral UHT, semi-desnatado e zero lactose, o teste F indicou que as variáveis são equivalentes, com um p-valor superior a $\alpha = 0,05$. Enquanto para os leites integral pasteurizado e desnatado, as variáveis se mostraram diferentes (p-valor inferior a $\alpha = 0,05$), indicando que inicialmente existe diferença entre as variáveis obtidas nos dois métodos (hipótese alternativa). Para verificar a rejeição da hipótese nula, o teste T foi realizado.

Entretanto, com o teste t, todos os leites apresentaram resultado de p-valor bicaudal superior a 0,05, indicando portanto que os dados obtidos por espectrofotometria e imagens digitais são de fato equivalentes.

4.5. Planejamento de extração no creme alisante

O cosmético utilizado foi o creme alisante liso instantâneo, que declarava no rótulo que não continha formaldeído em sua composição. O modo de uso do produto afirmava que era necessário usar alguma fonte de calor após sua aplicação, para que fosse obtido o efeito de liso. Apesar do rótulo indicar a ausência do adulterante,

dentre a lista de ingredientes estava o composto DMDM Hidratoína que é liberador de formaldeído em altas temperaturas.

A fim de identificar, primeiramente, se haveria essa liberação de formaldeído, utilizou-se uma amostra de 1,00 g de creme alisante e 500 μL de derivatizante acetilacetona na fita de PTFE, em banho termostático a 70°C. Após 10 min observou-se uma coloração amarela intensa da reação e o sinal atingiu o limite de absorbância do espectrofotômetro de 3,000.

Com isso, os parâmetros definidos para o planejamento de extração foram de 0,1 g de amostra em uma temperatura de 50 °C, variando os parâmetros tempo entre 5-15 minutos, efeito salting-out com NaCl entre 15-25 % (m/v) e pH ajustado com solução de HCl.

Com os resultados obtidos, determinou-se a melhor condição de extração do formaldeído no creme de 20 minutos a 50 °C, sem adição de sal ou ácido.

4.5.1. Análise do creme alisante usando por espectrofotometria e smartphone

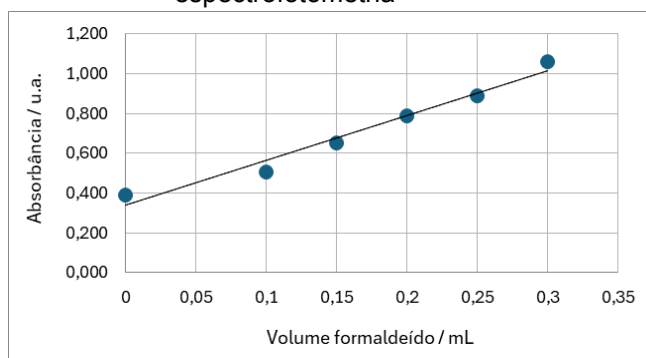
Para a curva analítica do formaldeído no creme alisante foi necessário realizar a adição de padrão. Foram feitos 6 pontos, variando a adição de formaldeído (1000 mg L⁻¹), em triplicata. Os resultados foram comparados com o método de referência, o espectrofotômetro, no comprimento de onda de 412 nm e por smartphone por meio de imagens digitais, apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Dados da curva analítica obtida por adição de padrão de formaldeído em creme alisante obtido por espectrofotometria e imagens digitais.

Volume formaldeído / mL	Espectrofotometria			Imagens digitais		
	Média absorbância / u.a.	Desvio Padrão	Precisão / %	Densidade Óptica / u.a.	Desvio Padrão	Precisão intra-dia / %
0	0,392	0,0122	3,11	0,46	0,0091	2,0
0,100	0,506	0,0142	2,79	0,43	0,0028	0,65
0,150	0,650	0,0255	3,93	0,37	0,0085	2,2
0,200	0,787	0,0301	3,83	0,31	0,0130	4,2
0,250	0,890	0,0197	2,21	0,24	0,012	4,8
0,300	1,061	0,0401	3,79	0,16	0,014	8,7

Fonte: Elaborada pela autora

Figura 12 - Curva analítica obtida por adição de padrão de formaldeído em creme alisante obtida por espectrofotometria



Fonte: Elaborada pela autora

A Figura 12 mostra a relação entre os valores de absorbância e o volume de padrão de formaldeído adicionado, e a partir da curva analítica e a sua regressão linear, obteve-se a Equação 13: $\text{Absorbância} = 2,26 V_{\text{formaldeído}} + 0,338$ com $R^2 = 0,969$.

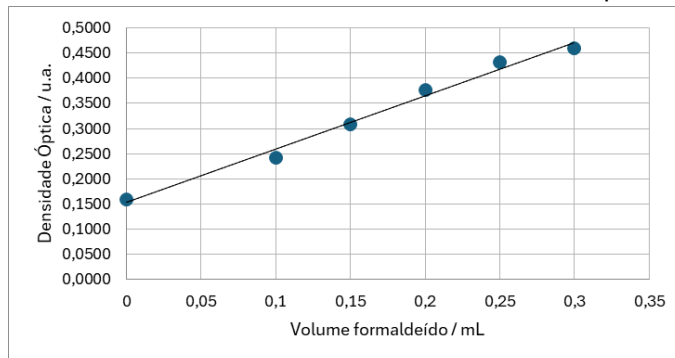
A fim de determinar a concentração inicial do creme alisante foi resolvida a Equação 13, obtendo-se $|V_{\text{formaldeído}}| = \left| \frac{-0,338}{2,26} \right| = 0,149 \text{ mL}$.

Portanto, para determinar a massa de formaldeído presente na amostra, utilizou-se a Equação 14.

$$m_F = \frac{0,149 \text{ mL} \times 1000 \text{ mg}}{1000 \text{ mL}} = 0,149 \text{ mg}$$

Portanto, a massa inicial de formaldeído é 0,149 mg em 0,1 g de creme. Com isso, o percentual de formaldeído no creme alisante corresponde a 0,149%.

Figura 13 - Curva analítica do formaldeído em creme alisante obtida por imagens digitais



Fonte: Elaborada pela autora

A Figura 13 mostra a relação entre os valores médios de densidade óptica e concentração de formaldeído, a partir da curva analítica, e a sua regressão linear pela Equação 15: $D.O. = 1,06 V_{\text{formaldeído}} + 0,153$ com $R^2 = 0,981$.

A fim de determinar a concentração inicial do creme alisante foi resolvida a Equação 15, obtendo-se $V_{\text{formaldeído}} = \left| \frac{-0,153}{1,06} \right| = 0,144 \text{ mL}$.

Portanto, para determinar a massa de formaldeído na amostra, utilizou-se a Equação 16.

$$m_F = \frac{0,144 \text{ mL} \times 1000 \text{ mg}}{1000 \text{ mL}} = 0,144 \text{ mg}$$

Portanto, a massa inicial de formaldeído corresponde a 0,144 mg presente em 0,1 g de creme. Com isso, o percentual de formaldeído no creme alisante foi de 0,144%.

Os resultados comparados em percentual de formaldeído obtidos pela imagem digital (0,144 %) e por espectrometria (0,149 %), correspondem a valores muito semelhantes em magnificação, que indicam que a determinação de

formaldeído a partir de GDME por imagem digital consiste num método eficiente de análise.

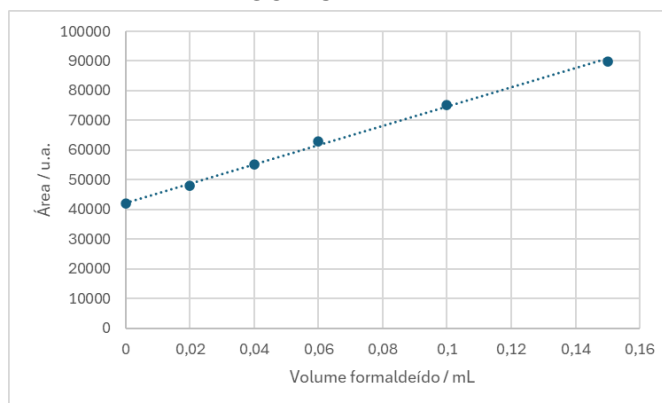
4.5.2. Análise creme alisante obtida por cromatografia gasosa acoplada espectrometria de massas

Os resultados obtidos por GC-MS, seguindo o método descrito no item 3.7 são apresentados na Tabela 14.

Volume formaldeído / mL	Média de área / u.a.	Desvio Padrão	Precisão / %
0	$4,20 \times 10^4$	$1,16 \times 10^3$	2,77
0,0200	$4,79 \times 10^4$	$1,59 \times 10^3$	3,32
0,0400	$5,50 \times 10^4$	$5,26 \times 10^3$	0,956
0,0600	$6,30 \times 10^4$	$1,12 \times 10^3$	1,78
0,100	$7,52 \times 10^4$	$5,30 \times 10^3$	7,05
0,150	$8,99 \times 10^4$	$3,24 \times 10^2$	0,360

Fonte: Elaborada pela autora

Figura 14 - Curva analítica obtida por adição de padrão de formaldeído em creme alisante obtida por GC-MS.



Fonte: Elaborada pela autora

A Figura 14 mostra a relação entre os valores médios de área e volume de formaldeído, a partir da curva analítica e a sua regressão linear pela Equação 17:

$$\text{Área} = 3,23 \cdot 10^5 V_{\text{formaldeído}} + 4,22 \cdot 10^4 \text{ com } R^2 = 0,997.$$

Para determinação do volume inicial de formaldeído na amostra foi

extrapolada a regressão linear, obtendo-se $V_{\text{formaldeído}} = \left| \frac{-42247}{323549} \right| = 0,130 \text{ mL}.$

A fim de determinar a massa de formaldeído na amostra de 1,00 mL, utilizou-se a Equação 18.

$$m_F = \frac{0,130 \text{ mL} \times 1000 \text{ mg}}{1000 \text{ mL}} = 0,130 \text{ mg} \quad (\text{Equação 18})$$

Considerando que a alíquota de 1,00 mL vem de uma solução de 25 mL, a massa de formaldeído presente na solução original é 25 vezes maior. Portanto a massa de formaldeído é de 3,25 mg de formaldeído em uma amostra de 2050 mg de creme alisante. Com isso, o percentual de formaldeído no creme alisante é de 0,16%.

4.5.3. Comparação entre resultados de adulteração de formaldeído no creme alisante

Segundo os parâmetros estabelecidos pela ANVISA, pela resolução RDC N°15, de 16 de Março de 2013 (23), o formaldeído é permitido até 0,2% como conservante em produtos não destinados à higiene oral. No caso do seu uso como alisante de cabelos, segundo a ANVISA, ele é proibido.

Com isso, ambos os resultados observados pelo espectrofotômetro, imagens digitais e cromatografia gasosa acusam uma porcentagem de formol não liberada.

Levando em consideração o resultado obtido por cromatografia gasosa, o valor exato de porcentagem de formaldeído na amostra de creme alisante, os erros encontrados por espectrofotometria e smartphone, respectivamente, são 6,87% e 10%.

$$Erro = \frac{|Valor \text{ aproximado} - Valor \text{ exato}|}{Valor \text{ exato}} \times 100$$

Com isso, conclui-se que o uso do dispositivo de microextração por difusão gasosa impresso 3D, apresenta uma eficiência de extração próxima ao método de referência, a cromatografia gasosa. Além disso, acoplado com o sistema de

detecção por smartphone, possui benefícios por seu baixo custo e alta portabilidade.

5. CONCLUSÃO

O projeto resultou no desenvolvimento de um protótipo impresso em 3D otimizado para a microextração por difusão gasosa (GDME). As análises por espectrofotometria e por imagens digitais via smartphone em diferentes tipos de leite produziram curvas analíticas com boa linearidade e repetibilidade, destacando a maior extração no leite integral UHT devido ao menor teor de água, facilitando a interação do formaldeído. Além disso, observou-se semelhanças entre os leites desnatado e zero lactose, possivelmente pelas características físico químicas das amostras serem semelhantes, como o teor de sódio e cálcio. Testes estatísticos (Anova, Teste F e Teste t) confirmaram a equivalência e exatidão dos dados obtidos por ambas as técnicas, validando o método do smartphone em comparação ao espectrofotômetro. A aplicação do método também permitiu quantificar o formaldeído em um creme alisante por espectrofotometria, imagens digitais e cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas. Os resultados, respectivamente, indicaram um percentual de formaldeído na amostra de 0,149%, 0,144% e 0,16%. Conclui-se que o dispositivo impresso 3D acoplado ao smartphone oferece uma alternativa reprodutível, sensível, portátil e de baixo custo, com resultados comparáveis aos de equipamentos laboratoriais robustos.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, é possível pensar além da impressão 3D do dispositivo de microextração por difusão gasosa, mas também a impressão de todo o restante do sistema de extração, incluindo o banho termostático e o espectrofotômetro. Com isso, o sistema completo pode ser desenvolvido conforme as especificações necessárias da análise e também proporciona uma extração com menor custo e mais acessível, substituindo completamente o uso de equipamentos laboratoriais robustos e de difícil portabilidade.

REFERÊNCIAS

- (1) INSTITUTO NACIONAL DE CÂNCER. Formol. Rio de Janeiro: INCA, 2023.
- (2) Química Credie Ltda. Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico – FISPQ: FORMOL. 2009.
- (3) ANVISA. AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução da diretoria colegiada- RDC nº 15, de 26 de Março de 2013.
- (4) DE GROOT A. C., WHITE I. R.; FLYVHOLM M.A.; LENSEN G.; COENRAADS P.J. Formaldehyde-releasers in cosmetics: relationship to formaldehyde contact allergy. Part 1. Characterization, frequency and relevance of sensitization, and frequency of use in cosmetics. Contact Dermatitis. Jan 2010. 62(1): 2-17.
- (5) Brasil. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Mapa. Instrução. Normativa Mapa nº 68, de 12 de dezembro de 2006, sobre a regulamentação e outras.
- (6) Determinação Qualitativa de Formaldeído. AOAC Official Methods of Analysis. 931.08 21th.ed. 2019.
- (7) NASH, T. The colorimetric estimation of formaldehyde by means of the Hantzsch reaction. Air Hygiene Laboratory, Public Health Laboratory Service.London, N.W. 9. 1981.
- (8) BRANDÃO, P.; RAMOS, R.; VALENTE, I. Gas-diffusion microextraction coupled with spectrophotometry for the determination of formaldehyde in cork agglomerates. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2017, 409, 2885-2892.
- (9) FIGUEIREDO, A. P. S. et al. Formaldeído Gasoso: a qualidade do ar em bibliotecas e escolas. 2021.

- (10) BRANDÃO, P. F., RAMOS, R. M., RODRIGUES, J. A. GDME-based methodology for the determination of free formaldehyde in cosmetics and hygiene products containing formaldehyde releasers. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2108, 410, 6873-6880.
- (11) PACHECO, J. G.; VALENTE, I. M.; GONÇALVES, L. M.; RODRIGUES, J. A.; BARROS, A. A. Gas-diffusion microextraction. *Journal of Separation Science*, 2010, 33(20), 3207-3212.
- (12) FERREIRA, R. Análise de compostos voláteis e semi-voláteis de amostras sólidas recorrendo à microextração por difusão gasosa (GDME) e à cromatografia líquida de alta eficiência. Mestrado em Ciências e Tecnologia do Ambiente. Departamento de Química e Bioquímica. 2014.
- (13) PESSI, F.; PAGLIOSA, T. A. Projeto e construção de uma mini extrusora de filamentos. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco. 2018
- (14) CNN Business. Brasil tem mais smartphones que habitantes, aponta FGV. Maio, 2022.
- (15) BISWAS, C. P.; RANI, S.; HOSSAIN, A. M.; ISLAM, R. M.; CANNING, J.. Recent Developments in Smartphone Spectrometer Sample Analysis. In: IEEE International Conference on Imaging Systems and Techniques (IST). Macau. Proceedings of the IEEE International Conference on Imaging Systems and Techniques (IST). 2021.
- (16) Java T Point. Introduction to color spaces. 2021.
- (17) OLIVEIRA, C. G. et al. RGB color sensor for colorimetric determinations: Evaluation and quantitative analysis of colored liquid samples. *Talanta*, 2022, 241, 123244.

- (18) WU, P. W.; CHANG, C.C.; CHOU, S.S. Determination of formaldehyde in cosmetics by HPLC method and acetylacetone method. *Journal of Food and Drug Analysis*. 2003, vol. 11, article 5.
- (19) BACKE W.J. A novel mass spectrometric method for formaldehyde in children's personal-care products and water via derivatization with acetylacetone. *Rapid Commun Mass Spectrom*. 2017 ;31(12):1047-1056.
- (20) POWER, A.C., CHAPMAN, J. ,CHANDRA, S., COZZOLINO, D. 6-Ultraviolet-visible spectroscopy for food quality analysis. *Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition*. 2019, 91-104.
- (21) LAMARCA, R. S. et al. Determination of formaldehyde in cosmetic products using gas-diffusion microextraction coupled with a smartphone reader. *Analytical Methods*, 2019,11, 3697-3705.
- (22) SOARES, S. et al. Smartphone-based digital images in analytical chemistry: Why, when, and how to use. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, Volume 168, 2023.
- (23) Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução Da Diretoria Colegiada - RDC Nº 15. 26 de Março de 2013.
- (24) Instituto Nacional de Metrologia. DOQ-CGCRE-008:2016 Orientação sobre Validação de Métodos Analíticos. Revisão 09. Junho, 2020.
- (25) Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução Da Diretoria Colegiada - RDC Nº 166. 24 de Julho de 2017.