

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 CLAIMONT FEITOSA DE LIMA GOMES

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



Prof. Dr. PAULO CLAIMONT 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

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

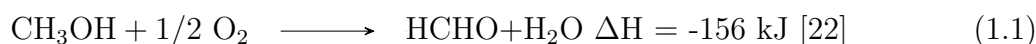
Formaldeído é uma molécula simples, contendo um átomo de carbono ligado a um átomo de oxigênio e dois átomos de hidrogênio. Apontado como uma das primeiras substâncias no universo [13], apareceu na literatura acadêmica pela primeira vez em 1859, durante o trabalho de Alexander M. Butlerov na síntese 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].

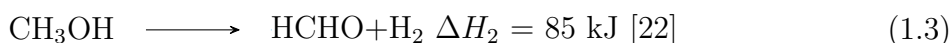
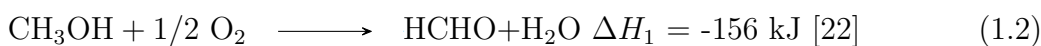
Tabela 1 – Propriedades físico-químicas do formaldeído.

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)

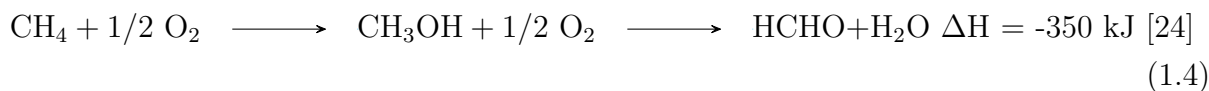
A produção de formaldeído é realizada a partir da oxidação catalítica do metanol desde 1889 [20]. Atualmente existem três vias de produção. O primeiro utiliza ar atmosférico e metanol na presença de óxido de molibdênio [21].



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.

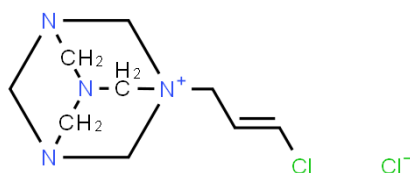


Figura 2 – Representação da molécula de DMDM hidratoína.

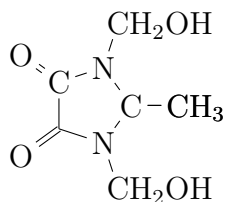


Tabela 4 – Legislação brasileira para o uso de formaldeído e paraformaldeído em cosméticos - RDC N° 15, de 26 de março de 2013 [12].

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

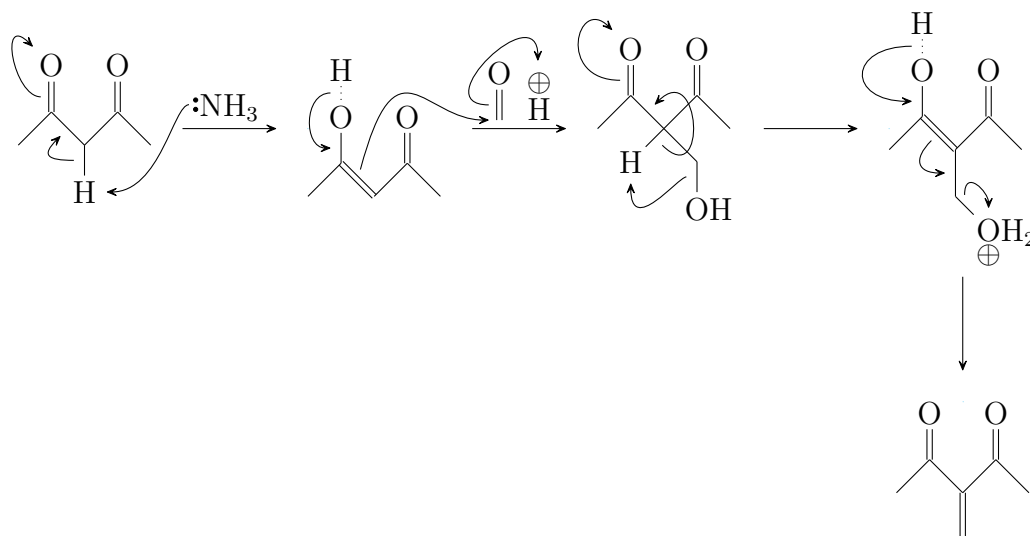
Com o aumento do uso de formaldeído, também foram pesquisadas reações capazes de identificá-lo. Em 1897, começam a surgir os primeiros trabalhos de determinação em leite [57]. B. M. Pilhashy publicou um compilado de reações em 1900 [58], em 1901 A. G. Craig classifica as reações em relação aos seus mecanismos [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].

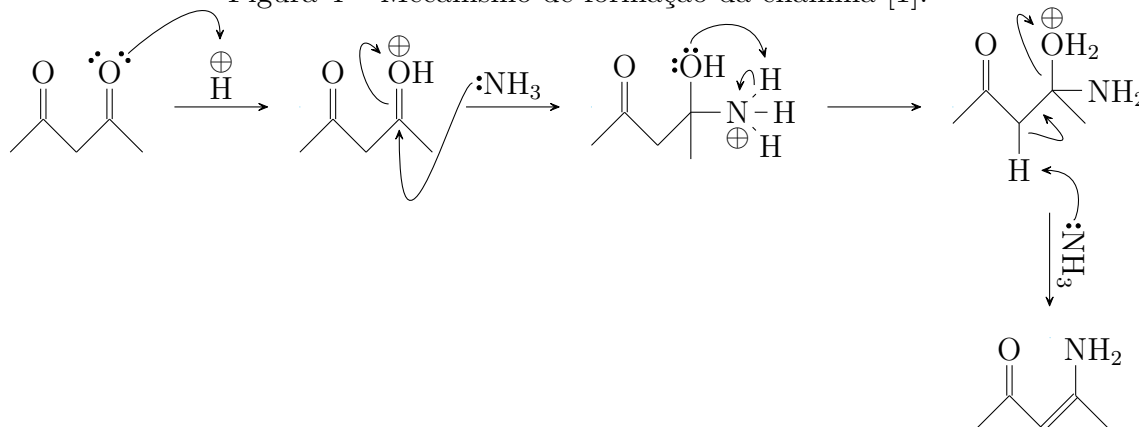
O mecanismo de reação é dividido em três partes. A primeira parte (Figura 3) é a condensação de Knoevenagel, em que a amônia proveniente do equilíbrio do tampão desprotona o hidrogênio alfa da acetilacetona. A molécula resultante possui equilíbrio ceto-enol, e a ligação dupla da forma ceto se liga ao 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].



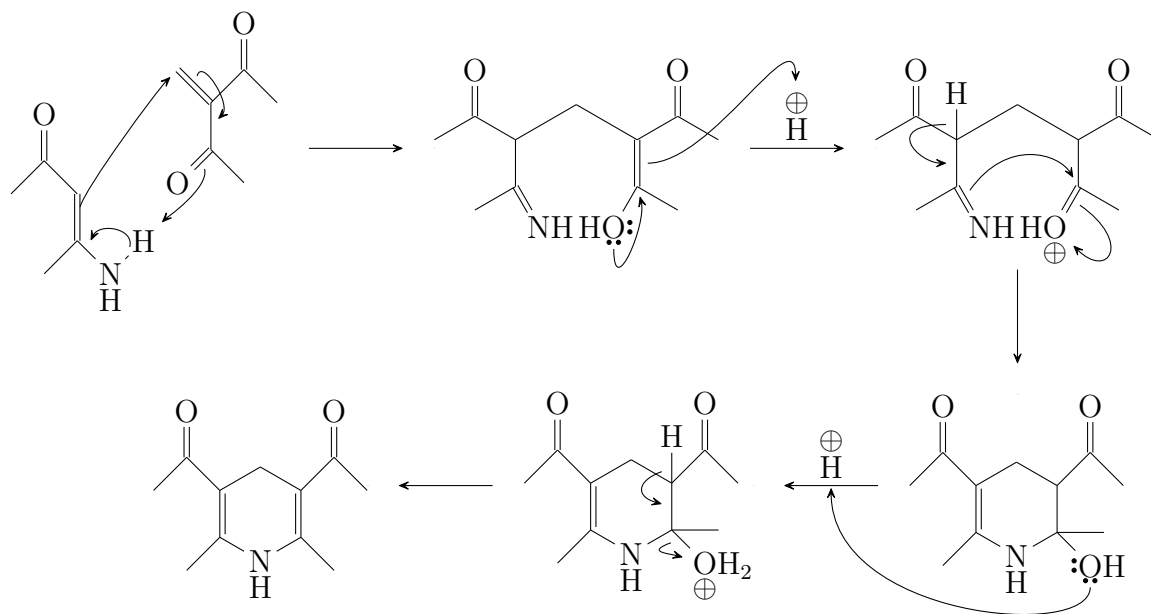
A segunda parte da reação, representada na Figura 4, é a formação da enamina. Ocorre quando um par de elétrons do oxigênio da acetilacetona se liga a um próton. Em seguida, uma molécula de amônia se liga ao carbono da carbonila protonada. Por transferência de próton, um hidrogênio da amônia é transferido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

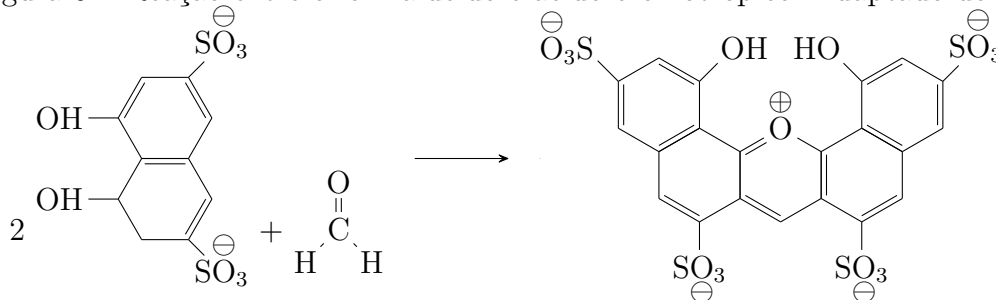
Figura 5 – Mecanismo de formação do DDL [1].



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.

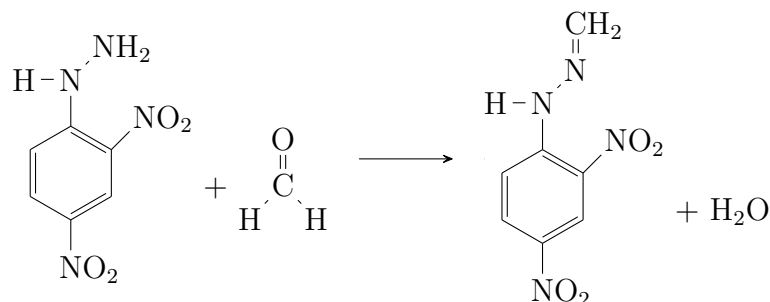
Figura 6 – Reação entre o formaldeído e ácido cromotrópico. Adaptado de [2].



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.

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

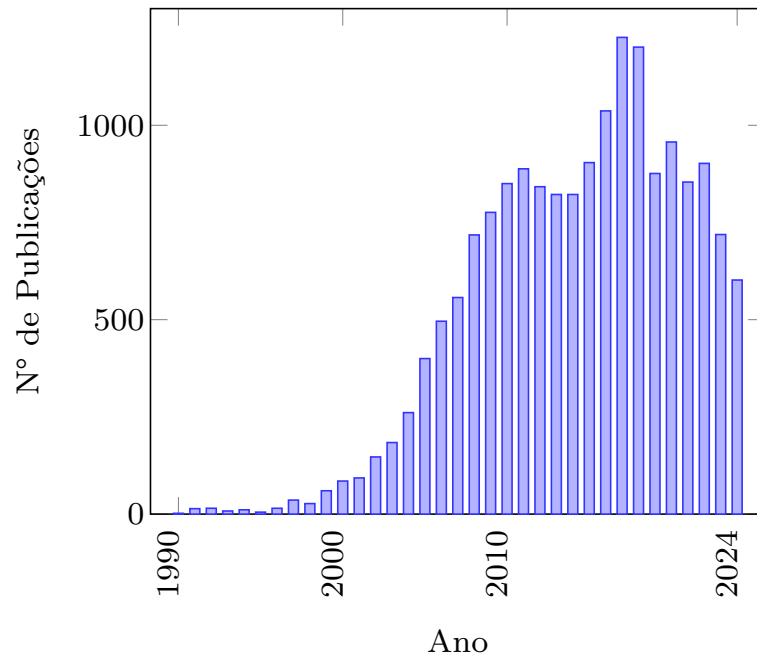
1.8 Dispositivos miniaturizados

“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].



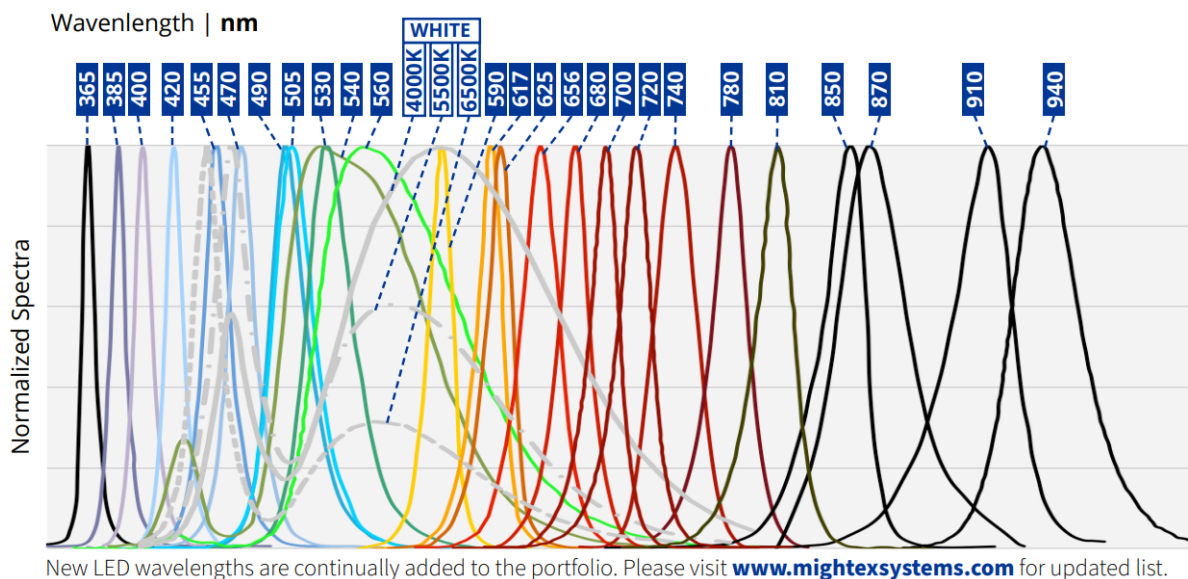
1.8.1 Componentes eletrônicos

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:

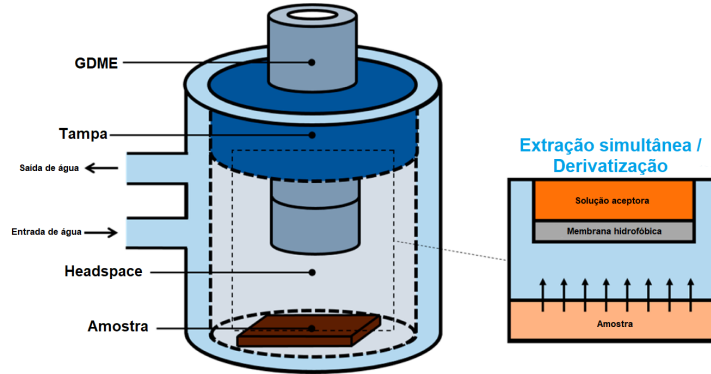
- Geometrias impossíveis em outras técnicas de manufatura torna-se possível.
- Pouco desperdício de material e utilização eficiente de energia.
- Dispensa de dispositivos de fixação na plataforma de construção.
- Não requer ferramentas diferentes desde o início até o fim do processo.
- Um único equipamento 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.

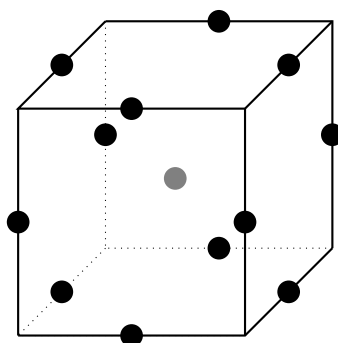
	Tipo de leite		
	Integral	Semidesnatado	Desnatado
Valor energético (kcal)	58	42	34
Carboidratos (g)	4,6	4,6	4,6
Áçúcares totais (g)	4,6	4,6	4,6
Açúcares adicionados (g)	0	0	0
Proteínas (g)	3,1	3,1	3,1
Gorduras totais (g)	3	1,2	0,4
Gorduras saturadas (g)	1,9	0,8	0,2
Gorduras trans (g)	0	0	0
Fibras alimentares (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].



2 Objetivos

O objetivo principal desse trabalho foi a construção de um dispositivo produzido por impressão 3D capaz de determinar formaldeído em amostras de alimentos e cosméticos.

2.1 Objetivos Específicos

- Imprimir protótipos de GDME;
- Testar os protótipos em amostras de leite e cosméticos;
- Preparar o fotômetro 3D-impresso capaz de determinar formaldeído;
- Otimizar as condições da GDME para amostras de leite e cosméticos;
- Avaliar as principais figuras de mérito em amostras de leite;
- Comparar o desempenho do fotômetro frente ao método referência.

3 Materiais e Métodos

3.1 Reagentes e Amostras

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico. A solução padrão de formaldeído (37%, $d = 1,09 \text{ g cm}^{-3}$), o ácido clorídrico (37%), e o cloreto de sódio ($\geq 99,0 \%$) foram da NEON. A acetilacetona ($\geq 99,0\%$), o acetato de amônio ($\geq 98,0\%$) e o ácido acético ($\geq 99,7\%$) foram da Sigma-Aldrich. As soluções foram preparadas utilizando água ultrapura (Milli-Q).

As amostras de leite integral, semidesnatado e desnatado, utilizadas, foram da mesma marca, de lotes e validades diferentes, compradas em mercado de Araraquara. As amostras de esmalte infantil e creme alisante foram compradas em loja de cosméticos em Araraquara.

3.2 Instrumentos

As análises de leite foram realizadas utilizando o fotômetro impresso, e como comparação, o espectrofotômetro Shimadzu UV-1800.

As análises de cosméticos foram realizadas utilizando o fotômetro impresso e comparando com o espectrofotômetro Bel UV-M51. E como método comparativo, as análises de HS-GC-MS foram realizadas utilizando cromatógrafo da marca Shimadzu GC2010 plus acoplado ao espectrômetro de massas QP-2020.

A produção das GDMEs impressas foi realizada utilizando as impressoras Creality K1C e Halot Mage Pro.

3.3 Estudo de Fotodegradação

Inicialmente, foi estudada a estabilidade do produto formado entre o formaldeído e a acetilacetona na presença de luz ambiente, realizando curvas analíticas entre $0,250$ a $3,75 \text{ mg L}^{-1}$ e comparado com a solução em repouso na ausência de luz. Segundo o método padrão EN - 717-3 [110], que determina a liberação de formaldeído em painéis derivados de madeira, é necessário proteger a reação da luz e esperar 1 h para realizar a leitura de absorbância. Porém, o método 323 da EPA [66], para análise de emissão de formaldeído a partir de gás natural, não relata interferência da luz e necessidade de aguardar 1 h para análise espectrofotométrica.

O estudo da estabilidade do DDL foi realizado produzindo curvas analíticas entre $0,250$ a $3,75 \text{ mg L}^{-1}$, em triplicata, na presença e ausência de luz, utilizando o método 323 da

EPA [66]. Então, foi preparada uma solução de $10,00 \text{ mg L}^{-1}$ de formaldeído, pipetando $310,0 \text{ }\mu\text{L}$ do padrão de formaldeído 37% e diluídos em um balão volumétrico de $25,00 \text{ mL}$. Dessa solução, $50,0 \text{ }\mu\text{L}$ foram pipetados e diluídos em um balão volumétrico de $25,00 \text{ mL}$. A solução derivatizante foi preparada em balão volumétrico de $50,00 \text{ mL}$, pesando $7,700 \text{ g}$ de acetato de amônio, $150,0 \text{ }\mu\text{L}$ de ácido acético glacial e $100,0 \text{ }\mu\text{L}$ de acetilacetona e completado volume.

Calculando a concentração da solução de acetilacetona, considerando sua densidade de $0,975 \text{ g cm}^{-3}$ e massa molar $100,12 \text{ g mol}^{-1}$:

A massa de acetilacetona pipetada em $150 \text{ }\mu\text{L}$, ou $0,150 \text{ mL}$, é:

$$m_{\text{formaldeído}} = \frac{0,975 \text{ g} \times 0,150 \text{ mL}}{1 \text{ mL}} = 0,146 \text{ g} \quad (3.1)$$

Em mols:

$$\frac{0,146 \text{ g de acetilacetona}}{100,12 \text{ g mol}^{-1}} = 0,00146 \text{ mol} \quad (3.2)$$

$0,00146 \text{ mol}$ em 50 mL , em 1 litro:

$$\frac{0,00146 \text{ mol} \times 1000 \text{ mL}}{50 \text{ mL}} = 0,0291 \text{ mol L}^{-1} \quad (3.3)$$

Os pontos da curva foram preparados em tubo falcon de 25 mL utilizando 0 ; $100,0$; $300,0$; $700,0$; 1000 ; $1500 \text{ }\mu\text{L}$ da solução de formaldeído 10 mg L^{-1} , $2000 \text{ }\mu\text{L}$ da solução de acetilacetona e volume completado com água para $4000 \text{ }\mu\text{L}$. Em seguida, as soluções foram colocadas em banho de $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 10 min . Após o aquecimento, as soluções foram postas em local escuro e esperado 1 h para o término da reação; e por fim, a absorbância foi determinada em espectrofotômetro Shimadzu UV-1800. A curva analítica na presença de luz foi produzida utilizando o mesmo procedimento relatado acima, porém, as soluções foram colocadas sobre a bancada do laboratório com as luzes acesas.

Conforme a literatura, a absorção máxima do produto de reação entre o formaldeído e a acetilacetona é 412 nm , sendo realizado um espectro entre 360 a 900 nm para verificar o produto de reação gerado, e avaliar o comprimento de onda com maior absorção do espectrofotômetro.

3.4 Projeto do Fotômetro

Após conhecer a reação, verificar e reproduzir a curva analítica dentro do limite estabelecido pelo método EPA, foi construído o fotômetro. Projetado em software CAD (Autodesk Inventor) e a parte elétrica projetada utilizando o software KiCad 7.0.

O projeto CAD (Figura 12) foi dividido em um suporte para cubeta, fotodiodo e LED, e uma caixa para armazenar o circuito elétrico e impedir a incidência de radiação no fotodiodo. O suporte foi projetado para utilizar de dois fotodiodos BPW34 e dois LEDs violeta de 5 mm de diâmetro.

O circuito elétrico está apresentado na Figura 13, é chamado de amplificador de transimpedância [111]. Ele é necessário para converter a corrente gerada pelo fotodiodo em tensão, e aumentar seu valor para que o Arduino consiga realizar a leitura do sinal. A luz gerada pelos LEDs violeta, D3 e D4, percorre a cubeta e incide sobre os fotodiodos D1 e D2. Foram testados dois fotodiodos na tentativa de aumentar a corrente gerada e diminuir o limite de quantificação, porém não houve linearidade nas análises. As resistências R1 e R2 variam a quantidade de amplificação do circuito, quanto maior o valor de resistência, maior é o ganho. Os capacitores C1 e C2 em paralelo com as resistências, atuam como filtro passa baixa, filtrando ruídos de alta frequência. Duas chaves foram adicionadas ao circuito, uma capaz de alterar o valor da amplificação do sinal analítico e outra para utilizar a corrente gerada por um ou dois fotodiodos. Um potenciômetro foi adicionado para variar o brilho dos LEDs e fazer com que o sinal lido pelo Arduino esteja dentro dos limites de leitura. A programação do Arduino utilizada foi a média móvel, que com os capacitores ajudam a estabilizar o sinal. O código utilizado é fornecido pela IDE do Arduino e é apresentado no Anexo A.

Figura 12 – Projeto CAD do fotômetro construído para análises de formaldeído.

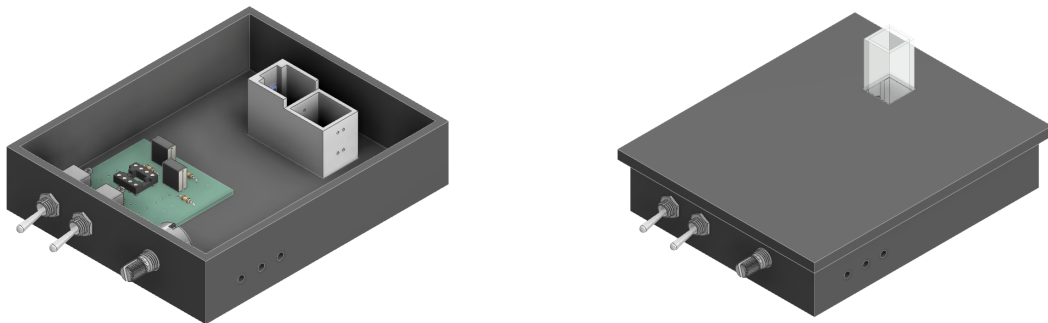
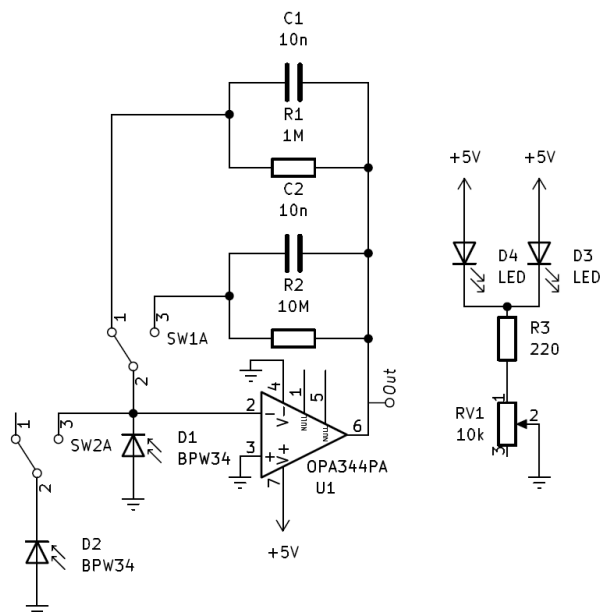


Figura 13 – Circuito elétrico desenvolvido para o fotômetro.



Para testar o funcionamento do fotômetro, foi preparada uma curva analítica entre 0 a 5,00 mg L⁻¹, em triplicata, e comparada com um espectrofotômetro Shimadzu UV-1800. A curva analítica foi preparada conforme o método 323 da EPA.

3.5 Análise de Leite por GDME Convencional

Os filtros Mitex utilizados nas GDMEs são caros, uma caixa contendo 100 unidades foi cotada por R\$ 831,61 no dia 27/11/2024, e muitos vendedores não possuem em seu estoque, aumentando o tempo de espera devido à sua importação. Portanto, a fita PTFE surge como uma alternativa de menor custo, assim como pode ser encontrada facilmente, já que é amplamente usada como fita de encanamento.

A fita PTFE foi avaliada na substituição do filtro Mitex, por meio de um planejamento fatorial ²⁴. O desempenho da fita PTFE foi avaliado pela sua capacidade de replicar o modelo gerado pelo filtro Mitex, e sem tendências (evidenciado pelos resíduos). A Tabela 7 apresenta os fatores utilizados no planejamento e seus níveis. Os experimentos foram realizados em uma capela, utilizando uma cuba de aquecimento assistido por ultrassom modelo Q 9.5 da marca Ultronique. Além disso, foi avaliada a influência de um ambiente ventilado na extração, repetindo o planejamento utilizando fita PTFE e com a capela ligada.

Tabela 7 – Níveis utilizados no planejamento 2^4 para avaliação dos parâmetros de extração do leite usando GDME.

Fator	Nível	
	Mínimo	Máximo
Volume (mL)	10	30
Tempo (min)	25	50
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	40	70
Massa de NaCl (g)	0,50	9,0

A Figura 14 mostra as especificações da GDME utilizada no estudo da extração de formaldeído em leite. A parte superior é encaixada por um o-ring em suporte rosqueado nos tubos falcon de 50 mL. Na Figura 15 é possível ver o passo a passo da montagem da GDME utilizando fita PTFE. Foram utilizadas duas camadas de fita, colocadas perpendicularmente, para aumentar a resistência mecânica da membrana durante a pipetagem da solução derivatizante.

A avaliação da extração do formaldeído em amostras de leite (integral, semi-desnatado, desnatado) foi feita de maneira univariada para verificar a interferência da gordura contida no leite na extração do formaldeído. As GDMEs foram preparadas pipetando 10,00 mL de leite integral contendo $25,00 \text{ mg L}^{-1}$ de formaldeído (adicionado 50 μL de uma solução 5000 mg L^{-1}), e colocadas sob aquecimento de 60°C em banho-maria assistido por ultrassom, durante 15 min. A solução derivatizante na parte superior das GDMEs foi preparada conforme descrito no procedimento de curva analítica, utilizando 250 μL dessa solução e 250 μL de água e utilizando membrana Mitex 13 mm com porosidade 5 μm . As extrações foram feitas da seguinte maneira:

1. Sem preparo

Foi testada a extração do formaldeído sem tratamento do leite. Em um tubo falcon de 50 mL foram adicionados 10 mL de leite integral, 50 μL de uma solução estoque de formaldeído 5000 mg L^{-1} .

2. Salting-Out

Adicionado 0,5% NaCl (m/v) na GDME. Repetiu-se o procedimento acima, e adicionado 3,5 g de NaCl.

3. Centrifugado

Centrifugando o leite e utilizando o soro na GDME. Em um tubo de centrífuga, foram adicionados 15 mL de leite integral, 75 μL de uma solução estoque de formaldeído 5000 mg L^{-1} e 5,25 g de NaCl. Após centrifugação por 30 min a 9000 rpm, 10 mL do soro foi pipetado e adicionado em um tubo falcon de 50 mL.

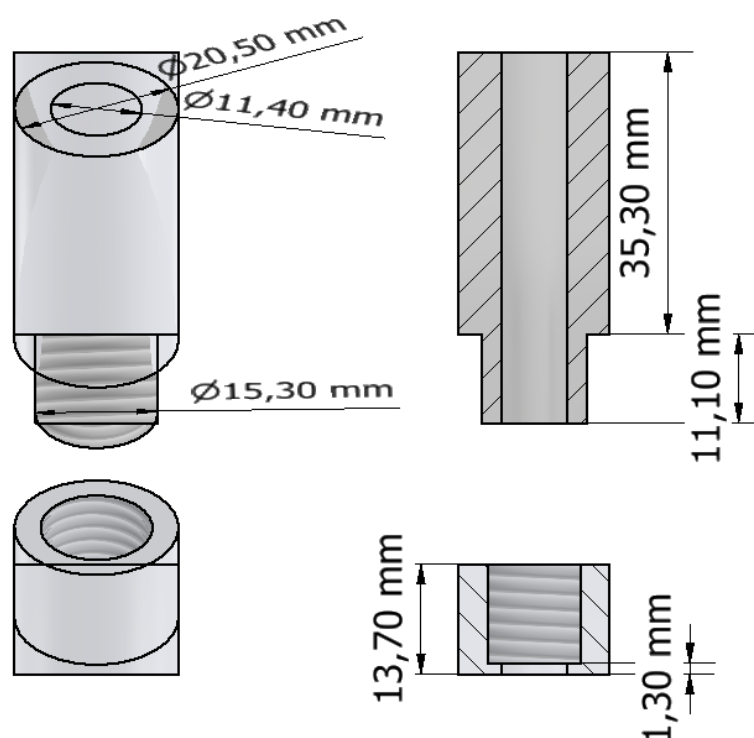
4. Separação das proteínas e gorduras

O soro foi separado por centrifugação utilizando 35% (m/v) de NaCl, e em seguida adicionado o formaldeído na GDME. Repetiu-se o procedimento anterior, porém a solução de formaldeído (50 μL de uma solução estoque de formaldeído 5000 mg L^{-1}) foi adicionada no tubo falcon, após a separação do soro.

5. EtOH

Adicionando etanol 35% (v/v). Repetiu-se o preparo da primeira GDME, e adicionado 4,28 mL de etanol.

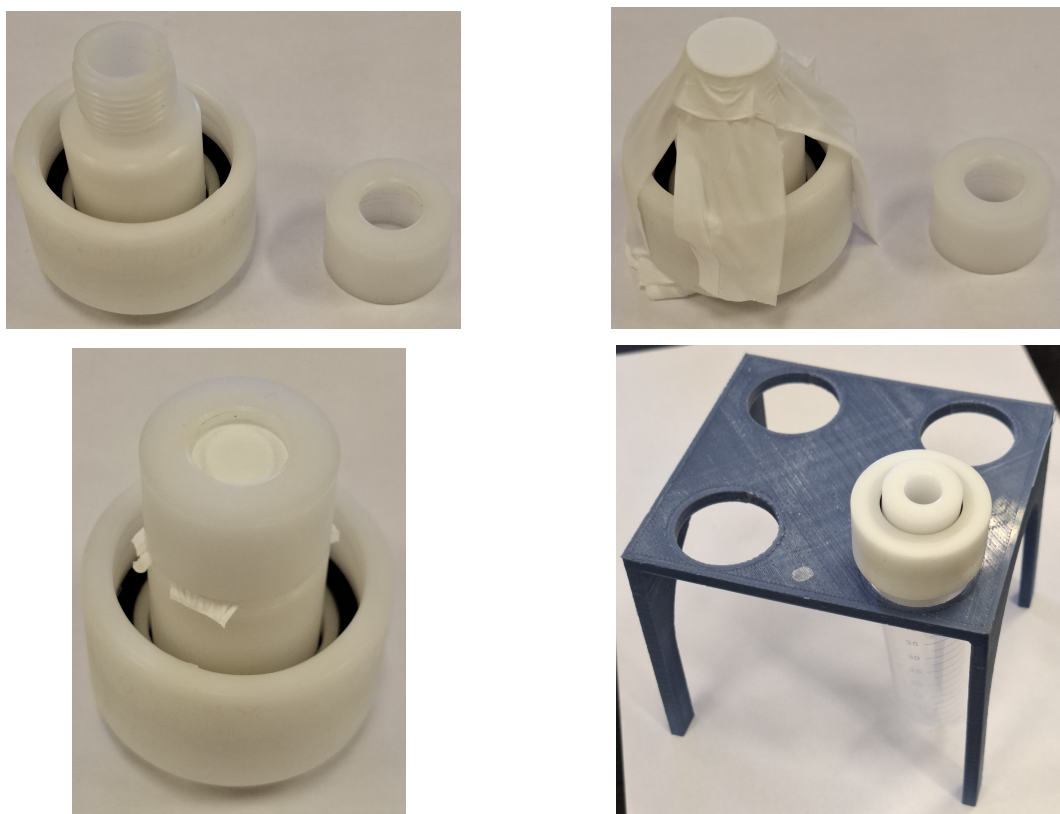
Figura 14 – Ilustração CAD da GDME utilizada nas amostras de leite e suas dimensões.



Para analisar os fatores influentes e otimizar a extração de formaldeído em leite, foi montado um planejamento fatorial 2^{5-1} para cada tipo de leite, contendo os fatores: volume, tempo, temperatura, pH e salting-out (Tabela 8). As GDMEs foram preparadas utilizando 25,00 mg L^{-1} de formaldeído, o pH foi alterado utilizando HCl 6 mol L^{-1} , e na parte superior 500 μL de solução derivatizante preparada utilizando 250 μL da solução de acetilacetona e 250 μL de água. Utilizando os fatores influentes apresentados pelo planejamento 2^{5-1} , foi realizado um planejamento de Box-Behnken nos níveis apresentados na Tabela 9 para identificar as condições ótimas de extração do leite desnatado. A partir das melhores condições indicadas pelo planejamento Box-Behnken, foi produzida uma curva analítica da extração de formaldeído em cada tipo de leite.

A curva analítica foi realizada utilizando 2,6 g de NaCl, 270 μL de HCl 6 mol L^{-1} , 10 mL de leite (integral, semidesnatado, desnatado) e adição de solução de formaldeído 1000

Figura 15 – Processo de montagem da GDME utilizando fita PTFE.



mg L^{-1} entre 0 a 150 μL e o volume completado com água para que todas as GDMEs possuam o mesmo volume.

Tabela 8 – Níveis utilizados no planejamento 2^{5-1} .

Fator	Nível	
	Mínimo	Máximo
Volume (mL)	10	20
Tempo (min)	15	30
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	55	70
pH	1	7
Salting-Out (% m/v)	0,5	30

Tabela 9 – Níveis utilizados no planejamento Box-Behnken.

Fator	Menor Valor	Valor Central	Maior Valor
pH (μL de $\text{HCl } 6 \text{ mol L}^{-1}$)	400	600	800
Salting-Out (%)	15,0	20,0	25,0
Tempo (min)	25,0	35,0	45,0

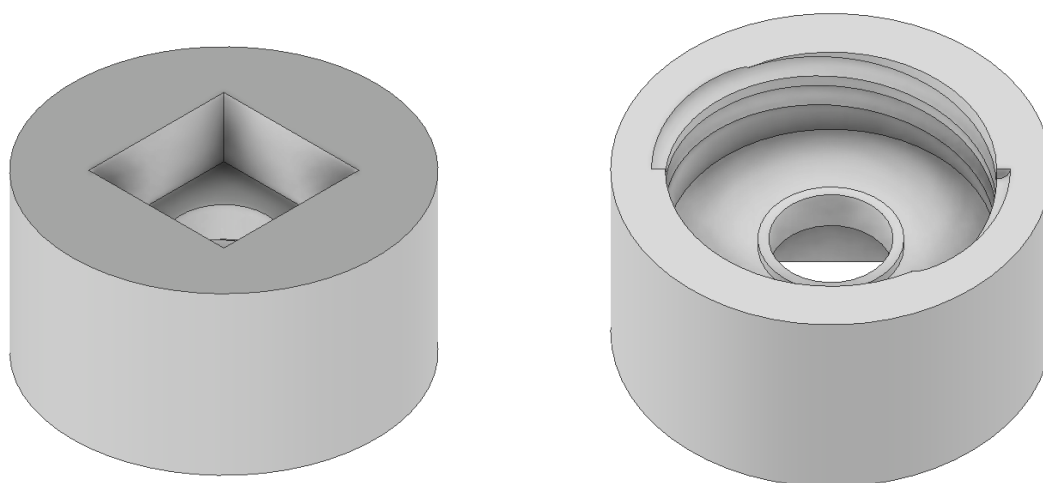
3.6 Projetos das GDMEs Impressas

Durante a execução das curvas analíticas em amostras de leite, foi observada variação no padrão da rosca dos tubos falcon. A pequena diferença associada aos fabricantes dos

tubos gerou um desgaste na rosca da GDME, que por sua vez piorou a vedação com os tubos falcon. Diante desse problema, o custo associado a cada dispositivo e o tempo de produção, foi proposta a utilização de GDMEs impressas em impressora 3D.

A primeira GDME foi projetada para ser produzida em impressora do tipo FDM. Os parâmetros de impressão estão listados no Anexo G, porém a técnica de impressão FDM não consegue preencher com filamento todo o volume a ser impresso, gerando caminhos capazes de liberar formaldeído no ambiente sem contato com a solução derivatizante. A solução é adicionar uma camada com o polímero PDMS na base da GDME, uma vez que a parte lateral é vedada pelo tubo falcon. Então, o projeto, apresentado na Figura 16, foi concebido para atender três critérios principais. O primeiro critério é a boa vedação entre a impressão e o tubo falcon. O segundo critério foi solucionar as dificuldades de operação da GDME original, sendo eles a dificuldade em rosquear a GDME com a fita PTFE, e recolher o baixo volume de solução derivatizante. O terceiro é fazer com que o PDMS depositado possua boa adesão na impressão.

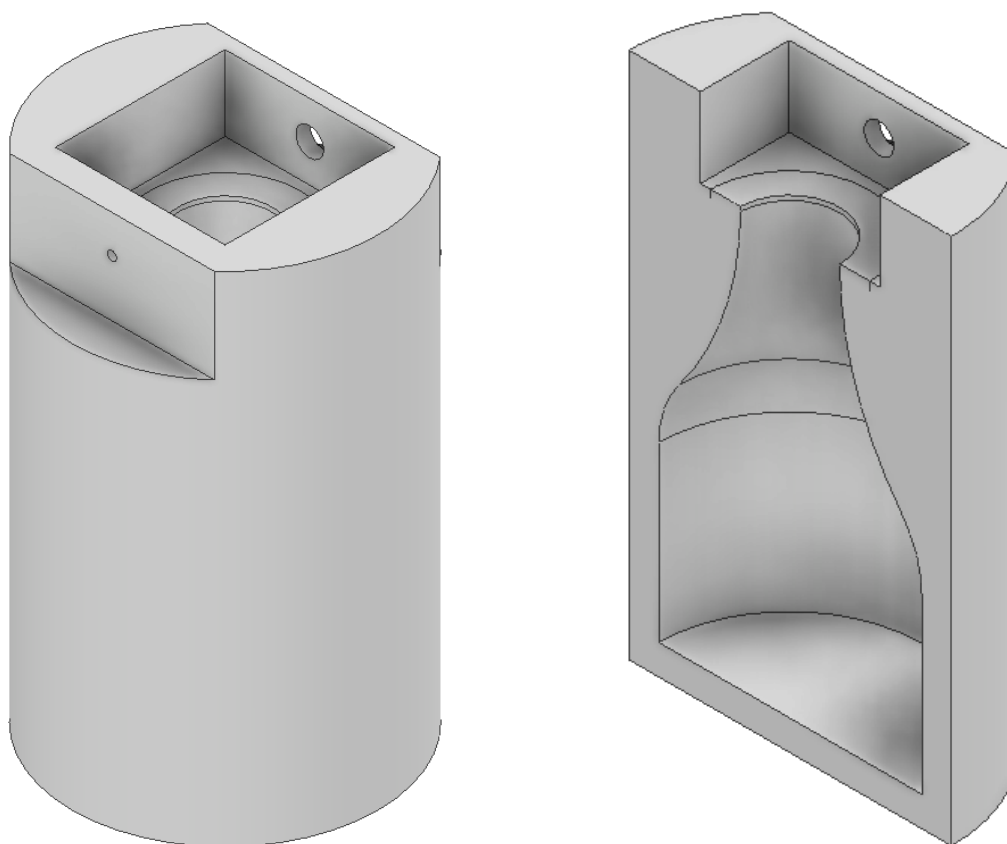
Figura 16 – Projeto CAD da GDME impressa em impressora tipo FDM.



A segunda GDME foi projetada para ser impressa em impressora SLA. A impressão em SLA produz uma GDME sem as cavidades presentes nas impressões em FDM, permitindo um projeto de GDME em peça única. O projeto da GDME foi elaborado a fim de diminuir o volume do headspace e permitir sua impressão sem a necessidade de suportes. A parte superior da GDME possui dois rebaxos com furos com as mesmas dimensões do fotômetro. Isso é, se utilizada uma peça transparente na parte superior da GDME, é possível integrar o fotômetro na GDME e realizar a leitura do sinal analítico.

Os modelos de GDMEs foram avaliados realizando curva analítica em água e comparados com o modelo original de GDME. As extrações foram realizadas utilizando 1 mL de água na GDME impressa em resina e 10 mL na GDME impressa em filamento, 20 % de NaCl (m/v), 200 μL de ácido clorídrico 6 mol L^{-1} , adicionados 0 a 150 μL de solução formaldeído 1000 mg L^{-1} e volume completado de água para que todas as GDMEs possuam o mesmo

Figura 17 – Projeto CAD da GDME impressa em impressora tipo SLA.



volume final de 1,150 e 10,15 mL. A parte superior das GDMEs foram preparadas utilizando fita PTFE e adicionados 250 μ L de solução padrão de acetilacetona e 250 μ L de água. A extração ocorreu em banho-maria durante 25 minutos a 60 °C. A absorbância foi registrada pelo fotômetro impresso.

3.7 Análise de Formaldeído em Cosméticos

3.7.1 Esmalte Infantil

O esmalte infantil adquirido em loja local não continha formaldeído em sua formulação. Os ingredientes contidos no rótulo foram: água, copolímero de ácido metacrílico e acrilado de etila, tereftalato de polietileno, copolímero de acrilato de sódio/acriloildimetil taurato de sódio, glicerol, sulfato de sódio laurete, fenoxietanol, mica, corante branco 77891, corante azul 74160. Analisando o rótulo, é importante destacar o fenoxietanol, que é uma substância conhecida por ser uma alternativa ao uso de formaldeído e seus liberadores.

Devido à coloração do esmalte, não foi possível reagir-lo diretamente com a acetilacetona. Então, foi utilizada uma GDME de PTFE para avaliar a presença de formaldeído na amostra. Após o resultado positivo para a presença de formaldeído, foram iniciados os estudos para sua quantificação.

A análise de esmalte infantil foi realizada utilizando o modelo de GDMEs impressa em impressora do tipo FDM. A massa de esmalte foi fixada em 0,1 g e a temperatura em 60 °C. O tempo de extração foi estudado para que o sinal analítico estivesse dentro da faixa de leitura do fotômetro impresso. A quantidade de formaldeído presente na amostra não necessitou adicionar NaCl e HCl na solução, e também não necessitou utilizar ultrassom para auxiliar na extração.

A curva analítica foi realizada por adição de padrão pesando aproximadamente 0,1 g de esmalte em tubo falcon 50 mL, adicionados volumes entre 0 a 100 µL de solução de formaldeído 100 mg L⁻¹. As GDMEs foram preparadas utilizando fita PTFE e adicionando 500 µL de solução de acetilacetona. A extração foi realizada em banho-maria a 60 °C durante 20 minutos. Após a extração, foram esperados 10 min para realizar a leitura de absorbância em um espectrofotômetro Bel UV-M51 e também no fotômetro impresso.

3.7.2 Creme alisante

Foram selecionados dois cremes alisantes rotulados como livres de formaldeído. A escolha do creme a ser utilizado neste trabalho foi realizada adicionando uma pequena alíquota de cada amostra em eppendorfs e adicionado 1 mL de solução de acetilacetona. Apenas um produto testou positivo, seu rótulo informava os seguintes ingredientes: água, álcool láurico, álcool miristílico, álcool cetílico, álcool estearílico, álcool araquidílico, cloreto de cetrimônio, glicerina, manteiga de carité, PEG-90M, fenoxietanol, imidazolidinil ureia, óleo de coco, aroma, estearamidopropil dimetilamina, ciclopentasiloxano, DMDM hidantoína, EDTA, ácido glioxílico. Portanto, o formaldeído presente no creme alisante provém da decomposição do DMDM hidratoína.

Um segundo teste foi realizado, desta vez utilizando GDME em banho-maria para excluir amostras com interferentes não voláteis da reação. Para isso, foi pesado 0,1 g de amostra em tubo falcon e preparado a GDME utilizando fita PTFE e adicionados 250 µL da solução derivatizante e 250 µL de água. A amostra foi colocada em banho-maria durante 15 minutos a 60 °C. Ao final dos 15 minutos, a solução derivatizante indicou a presença de formaldeído no creme.

A quantificação do formaldeído foi feita utilizando a GDME de resina utilizando o método de adição de padrão. Como a abertura do compartimento de amostra é pequeno, foi necessário diluir a amostra de creme em água e adicionar a solução na GDME com a ajuda de micropipeta. Foi estipulado o uso de aproximadamente 2,0 gramas de creme em 25 mL de água para cada GDME conter aproximadamente a quantidade de formaldeído presente em 0,08 gramas de amostra. A temperatura do banho-maria foi fixada em 60 °C e analisado o tempo necessário para extração do formaldeído nas amostras e para que o último ponto da curva esteja dentro dos limites do espectrofotômetro.

Então, a curva analítica foi produzida pesando aproximadamente 2,0 g de creme em um tubo falcon, adicionado 25 mL de água e homogenizado. As GDMEs foram preparadas pesando 0,2 g de NaCl, adicionado 1 mL da solução contendo a amostra. A adição de padrão foi realizada adicionando entre 0 a 150 μL de solução de formaldeído 1000 mg L^{-1} e adicionado água para manter o volume final constante. A parte superior foi utilizado fita PTFE e 500 μL de solução derivatizante de acetilacetona. A extração foi realizada em banho-maria a 60 °C durante 15 min. Após a extração foi esperado 10 min para realizar a leitura de absorbância em um espectrofotômetro Bel UV-M51 e também no fotômetro impresso. Para comparar a determinação de formaldeído pela GDME, foi produzida uma curva analítica utilizando cromatografia gasosa por headspace e detecção por espectrometria de massas (HS-GC-MS) com os mesmos preparos das GDMEs.

As condições cromatográficas usadas foram: 15 min de aquecimento a 60 °C, 1,0 μL para o volume de injeção e razão 1/20, utilizando uma coluna Zebrom ZB-WAX, à 45 °C. Foram monitorados os íons molecular ($m/z = 30$) e o pico base ($m/z = 29$) do formaldeído, que eluiu em 1,9 min. Para a produção da curva analítica, a área de integração utilizada foi da razão $m/z = 29$.

4 Resultados

4.1 Fotodegradação do DDL

Os resultados da investigação sobre a influência de luz na reação são apresentados nas Tabelas 10 e 11. O coeficiente de determinação das curvas analíticas, apresentado na parte inferior das Tabelas, informa que os experimentos estão em conformação com o método 323 da EPA, que exige coeficiente de determinação acima de 0,99.

A regressão linear e o coeficiente angular das curvas analíticas na presença e ausência de luz, representada pela Figura 18 apresentam pequena variação no sinal analítico. Aplicando o teste-t pareado para verificar a correlação entre as condições, utilizando 95% de confiança, a Tabela 12 mostra que essa diferença não é significativa, indicada pelo valor de p ser maior do que 0,05. Portanto, não é possível afirmar que a luz interfere na reação entre o formaldeído e a acetilacetona. O erro relativo foi calculado pela divisão do desvio padrão pelo valor médio, e multiplicado por 100.

Tabela 10 – Dados da curva analítica em que a solução ficou em repouso na ausência de luz.

Concentração (mg L ⁻¹)	Absorbância (u.a.)			Abs _M	Desvio	Erro (%)
0,250	0,0620	0,0620	0,0570	0,0600	$2,89 \times 10^{-3}$	4,78
0,750	0,195	0,188	0,186	0,190	$4,73 \times 10^{-3}$	2,49
1,75	0,430	0,435	0,438	0,434	$4,04 \times 10^{-3}$	0,930
2,50	0,630	0,623	0,627	0,627	$3,51 \times 10^{-3}$	0,560
3,75	0,950	0,937	0,938	0,942	$6,56 \times 10^{-3}$	0,768
A = 0,251[Formaldeído] - 0,00190, R ² = 0,999						

Tabela 11 – Dados da curva analítica em que a solução ficou em repouso na presença de luz.

Concentração (mg L ⁻¹)	Absorbância (u.a.)			Abs _M	Desvio	Erro (%)
0,250	0,0610	0,0600	0,0600	0,0600	$5,77 \times 10^{-4}$	0,957
0,750	0,184	0,184	0,187	0,185	$1,73 \times 10^{-3}$	0,936
1,75	0,431	0,435	0,436	0,434	$2,65 \times 10^{-3}$	0,610
2,50	0,618	0,618	0,629	0,622	$6,35 \times 10^{-3}$	1,02
3,75	0,918	0,931	0,943	0,931	$1,25 \times 10^{-2}$	1,34
A = 0,249[Formaldeído] - 0,00147, R ² = 0,999						

O estudo da cinética apresentado na Figura 19 mostra que não é necessário esperar 1 h para o registro de absorbância conforme relatado no método EN-717-3, após 15 min a reação está estabilizada. As variações de absorbância entre 20-25 min e 45-50 min estão provavelmente relacionadas a conversão analógico/digital necessária para mostrar o

Figura 18 – Curvas analíticas de formaldeído na ausência (a) e presença (b) de luz.

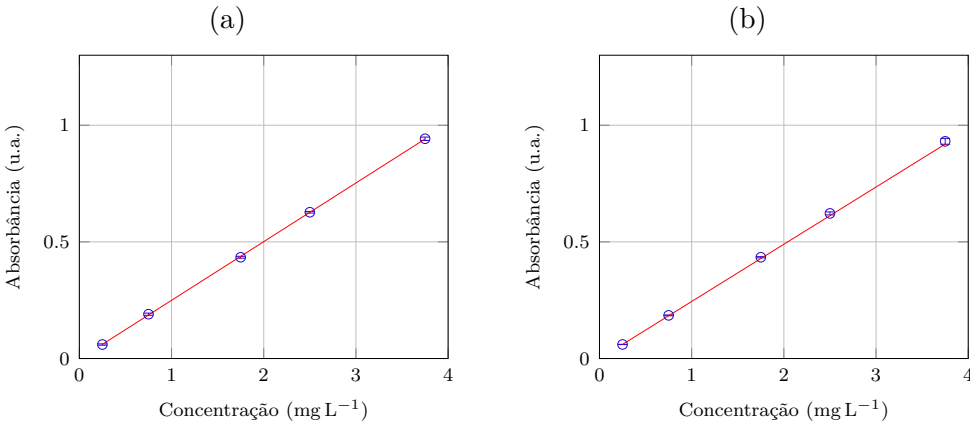


Tabela 12 – Teste de comparação entre as curvas analíticas produzidas na presença e ausência de radiação.

Radiação	Média	Desvio Padrão	N	t	p	Confiança -95%	Confiança +95%
Ausência	0,450	0,351	5	2,10	0,103	-0,00134	0,00974
Presença	0,446	0,347					

resultado no visor do equipamento. Como exemplo, em um sistema simples de conversão analógico/digital do Arduino, valores de tensão de 0 a 2,5 V é interpretado como 0 na lógica booleana, enquanto valores entre 2,5 a 5 V são interpretados como 1. O Arduino possui 10 bits de resolução, isto é, ele consegue interpretar 1024 variações de tensão entre 0 a 5 V. Portanto, é possível que a absorbância tenha variado de modo gradual, mas a resolução do espectrofotômetro não foi capaz de registrar a variação.

A partir do espectro de absorção UV-Vis entre 400 até 900 nm (Figura 20), foi observado um pico com absorbância máxima em 412 nm, confirmando a formação do DDL, e não apresenta outras substâncias capazes de interferir na absorbância. Portanto, é possível diminuir o tempo de espera e aumentar a frequência analítica do método sem a necessidade de armazenar a solução derivatizada em local escuro.

4.2 Avaliação do Fotômetro

A Figura 21 mostra a fotografia do fotômetro 3D impresso após a montagem, e os fios conectando o circuito elétrico ao Arduino. O desempenho do fotômetro foi avaliado usando as mesmas condições em triplicata da Figura 18, e comparadas com o espectrofotômetro Shimadzu UV-1800.

Figura 19 – Análise da cinética de reação entre o formaldeído e a acetilacetona em meio aquoso, pH 6,5.

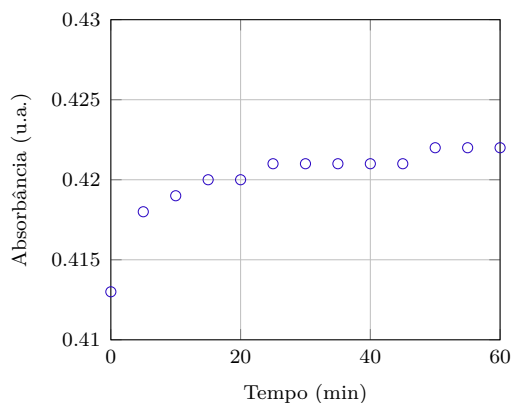


Figura 20 – Espectro do produto de reação entre formaldeído e acetilacetona em meio aquoso.

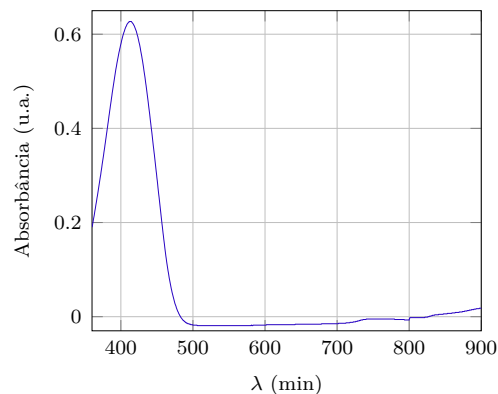
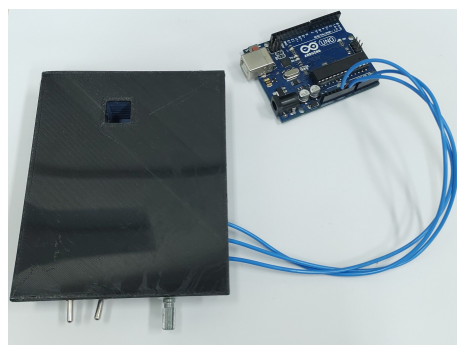


Figura 21 – Imagem do fotômetro construído. À esquerda, o local em que a cubeta é inserida, o circuito amplificador, e as chaves para os diferentes modos de operação. À direita, o fotômetro finalizado e ligado ao Arduino Uno.



Alguns problemas iniciais foram observados no fotômetro ao usar dois fotodiodos, apresentando resultados instáveis e sendo desligado do circuito. A amplificação gerada pelo resistor de $10\text{ M}\Omega$ dificultou a calibração do brilho do LED. Então, para todas as análises desta pesquisa, a configuração do fotômetro foi utilizando um fotodiodo e o ganho do circuito de $1\text{ M}\Omega$.

A Tabela 13 apresenta os valores de absorbância registrados pelo espectrofotômetro. O sinal analítico registrado em bits pelo Arduino foi convertido em absorbância a partir da Equação 1.6, e são apresentados na Tabela 14. O coeficiente de determinação (R^2) maior do que 0,99 mostra que as curvas analíticas estão conforme método 323 da EPA.

Tabela 13 – Dados da curva analítica de formaldeído em meio aquoso, pH 6,5, utilizando espectrofotômetro.

Concentração (mg L ⁻¹)	Absorbância (u.a.)			Abs _M	Desvio	Erro (%)
0,250	0,0540	0,0590	0,0590	0,0570	$2,89 \times 10^{-3}$	5,04
0,750	0,179	0,183	0,184	0,182	$2,65 \times 10^{-3}$	1,45
1,75	0,424	0,431	0,433	0,429	$4,73 \times 10^{-3}$	1,10
2,50	0,609	0,614	0,617	0,613	$4,04 \times 10^{-3}$	0,659
3,75	0,914	0,924	0,923	0,920	$5,51 \times 10^{-3}$	0,598
5,00	1,234	1,238	1,237	1,236	$2,08 \times 10^{-3}$	0,168

$$A = 0,248[\text{Formaldeído}] - 0,00473, R^2 = 0,999$$

Tabela 14 – Dados da curva analítica de formaldeído em meio aquoso, pH 6,5, utilizando o fotômetro impresso.

Concentração (mg L ⁻¹)	Absorbância (u.a.)			Abs _M	Desvio	Erro (%)
0,250	0,0518	0,0553	0,0568	0,0546	0,00253	0,126
0,750	0,162	0,165	0,167	0,165	0,00269	0,162
1,75	0,377	0,381	0,387	0,382	0,00485	0,706
2,50	0,533	0,536	0,542	0,537	0,00450	0,661
3,75	0,789	0,795	0,799	0,794	0,00495	0,690
5,00	1,04	1,04	1,04	1,04	0,00119	0,698

$$A = 0,207[\text{Formaldeído}] + 0,0118, R^2 = 0,999$$

Figura 22 – Sensibilidade espectral relativa do BPW34 [8].

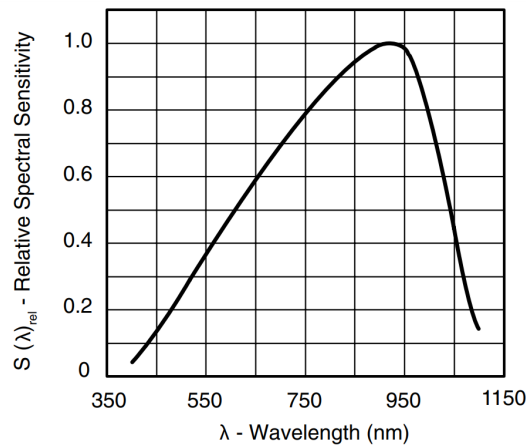
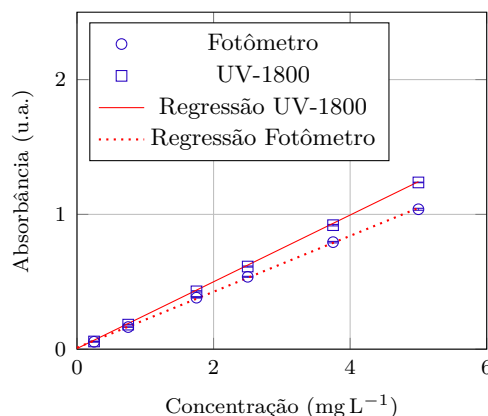


Figura 23 – Curva analítica comparando o espectrofotômetro e o fotômetro impresso 3D.



O cálculo dos limites de quantificação (LOQ) e detecção (LOD) foram calculados conforme as Equações 4.1 e 4.2. Para o espectrofotômetro, o limite de quantificação foi de $0,116 \text{ mg L}^{-1}$ e o limite de determinação foi de $0,0384 \text{ mg L}^{-1}$. E para o o fotômetro impresso o limite de quantificação foi de $0,122 \text{ mg L}^{-1}$ e o limite de determinação foi de $0,0403 \text{ mg L}^{-1}$.

$$LOQ = 10 \left(\frac{\text{Desvio Padrão}}{\text{Inclinação da Reta}} \right) \quad (4.1)$$

$$LOD = 3,3 \left(\frac{\text{Desvio Padrão}}{\text{Inclinação da Reta}} \right) \quad (4.2)$$

O fotômetro construído superou as expectativas quando comparado a um espectrofotômetro comercializado pelo fato do comprimento de onda de análise (412 nm) estar em uma região de baixa sensibilidade do fotodiodo utilizado, resultando em baixa geração de corrente (Figura 22). Era esperado que, pela quantidade de ganho do circuito ($1 \text{ M}\Omega$), a sensibilidade, representada pela inclinação da curva analítica (Figura 23), fosse menor, evidenciando que a quantidade de ganho no circuito não aumenta necessariamente a sensibilidade. Comparando o fotômetro construído com outros trabalhos que utilizaram a mesma reação e diferentes espectrofotômetros, Pinto *et al.* obteve $0,20 \text{ mg L}^{-1}$ utilizando sistema [112], e Rohyami *et al.* que reporta limite de quantificação de $4,6 \text{ mg L}^{-1}$ [113], o fotômetro produzido obteve ótimo desempenho, visto sua simplicidade e custo. Quando comparado à técnica de cromatografia, LC-UV/Vis, Miralles *et al.* relatam em seu trabalho equação de reta $A = (1,14 \pm 0,03) \cdot [\text{Formaldeído}] + (7,3 \pm 0,9)$ em concentrações entre $0,01$ a $0,05 \text{ mg/L}$ [114]. Comparando as inclinações das curvas analíticas do fotômetro, espectrofotômetro e LC-UV-Vis, a sensibilidade da LC-UV-Vis é maior, o limite de detecção e quantificação são menores, porém o custo por análise é muito maior.

O custo estimado do fotômetro foi de R\$ 76,8, a Tabela 15 apresenta a lista de material e o preço estimado de cada parte. O valor foi calculado sem contabilizar os componentes

desligados do circuito e os componentes importados estão inclusos os impostos e taxas bancárias.

Tabela 15 – Lista de materiais e custo do fotômetro.

Item	Valor (R\$)
Placa PCB	24,5
Filamento usado	10,0
BPW34	8,60
Resistor 220 Ω	0,20
Capacitor 10 nF	1,55
OPA344PA	15,8
Resistor 1 M Ω	0,20
LED Violeta	1,90
Fios	10,0
Potenciômetro 10 k Ω	4,0
Total	76,8

4.3 Análise de Leite por GDME Convencional

Após a confirmação do funcionamento do fotômetro, foi iniciado o trabalho de extração do formaldeído do leite integral. Inicialmente, foi estudado alterar o filtro Mitex pela fita PTFE por ser mais econômica. Os experimentos de avaliação entre o filtro Mitex e a fita PTFE utilizaram o planejamento fatorial 2^4 apresentados na Tabela 16. As extrações foram realizadas em uma cuba de aquecimento assistida por ultrassom colocada em uma capela desligada. A influência da ventilação na extração foi estudada repetindo o mesmo planejamento fatorial com a capela ligada. Os resultados de absorbância são apresentados na Tabela 17, sendo Abs_{Filtro} os experimentos utilizando filtro Mitex, Abs_{Fita} os experimentos utilizando fita PTFE e Abs_{FitaV} os experimentos com capela ligada, mostraram que a fita PTFE e a capela ligada melhoraram a extração do formaldeído por GDME.

Tabela 16 – Tabela com as condições experimentais para extração do formaldeído por GDME.

Experimento	Volume (mL)	Tempo (min)	Temperatura (°C)	Massa NaCl (g)
1	10	25	40	0,50
2	30	25	40	0,50
3	10	50	40	0,50
4	30	50	40	0,50
5	10	25	70	0,50
6	30	25	70	0,50
7	10	50	70	0,50
8	30	50	70	0,50
9	10	25	40	9,0
10	30	25	40	9,0
11	10	50	40	9,0
12	30	50	40	9,0
13	10	25	70	9,0
14	30	25	70	9,0
15	10	50	70	9,0
16	30	50	70	9,0

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.

Experimento	Abs_{Filtro}	Abs_{Fita}	Abs_{FitaV}
1	0,161	0,0660	0,330
2	0,084	0,141	0,316
3	0,317	0,242	0,658
4	0,258	0,321	0,743
5	0,624	0,426	1,05
6	0,673	0,472	1,70
7	1,04	0,819	2,33
8	1,12	1,06	2,79
9	0,219	0,172	0,402
10	0,228	0,174	0,385
11	0,469	0,379	0,872
12	0,254	0,340	0,770
13	0,742	0,784	1,35
14	0,930	0,917	1,72
15	1,08	1,58	2,74
16	1,29	1,52	2,77

Figura 24 – Diagrama de Pareto gerado para planejamento 2^4 , utilizando GDME preparada com filtro Mitex.

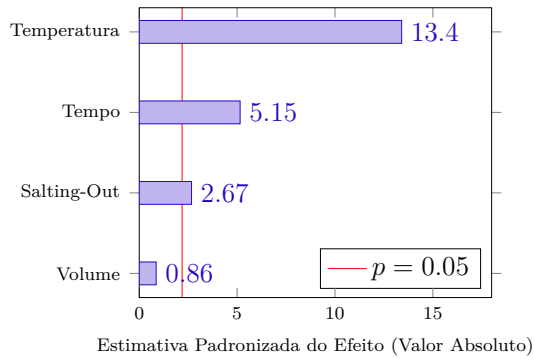


Figura 25 – Diagrama de Pareto gerado para planejamento 2^4 , utilizando GDME preparada com fita PTFE.

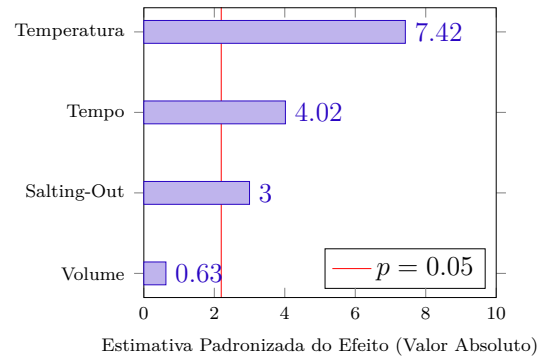
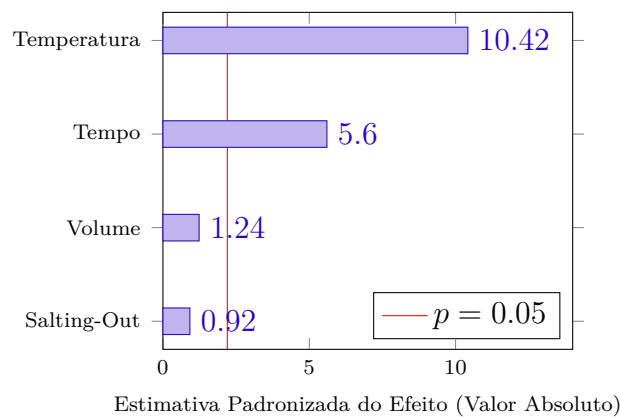


Figura 26 – Diagrama de Pareto gerado para planejamento 2^4 , utilizando GDME preparada com fita PTFE em ambiente ventilado.



Analisando os diagramas de Pareto entre os planejamentos, Figuras 24, 25 e 26, os fatores que mais influenciaram na extração de formaldeído nas amostras de leite são a temperatura (70 °C), tempo (50 min) e o salting-out (9,0 g). O efeito de salting-out não apresentou significância na extração com a capela ligada e será melhor investigado no próximo planejamento. Os resíduos apresentados nas Figuras 27, 28 e 29 são homocedásticos, não indicando a presença de tendência dos modelos, porém, os valores de resíduos dos modelos utilizando fita PTFE são maiores. No Anexo B são apresentadas as curvas de superfície para todos os planejamentos fracionários.

Figura 27 – Gráfico de resíduos gerados da extração utilizando filtro Mitex.

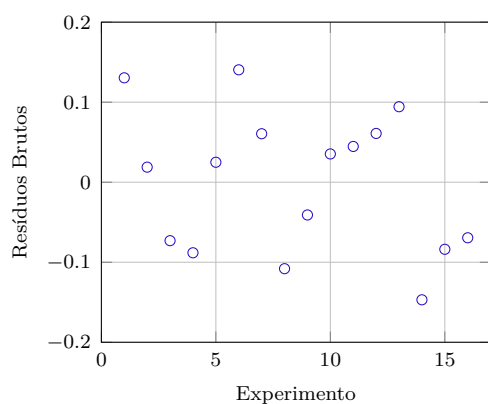


Figura 28 – Gráfico de resíduos gerados da extração utilizando fita PTFE.

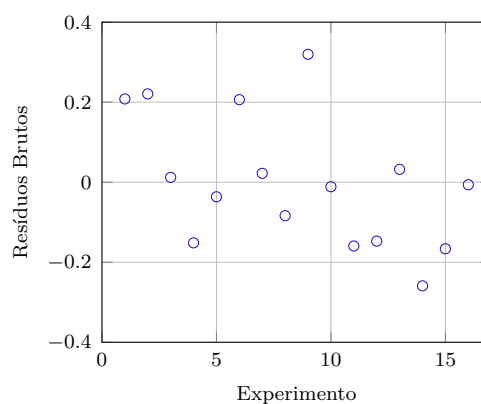
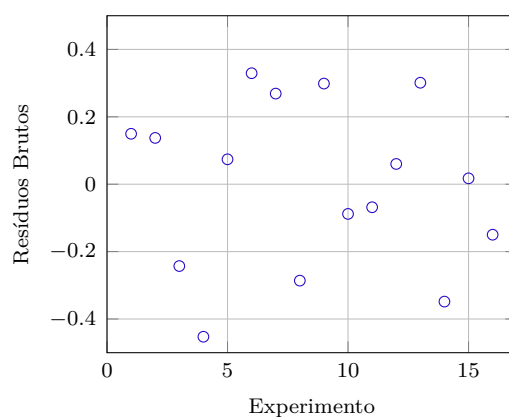


Figura 29 – Gráfico de resíduos gerados da extração utilizando fita PTFE em ambiente ventilado.

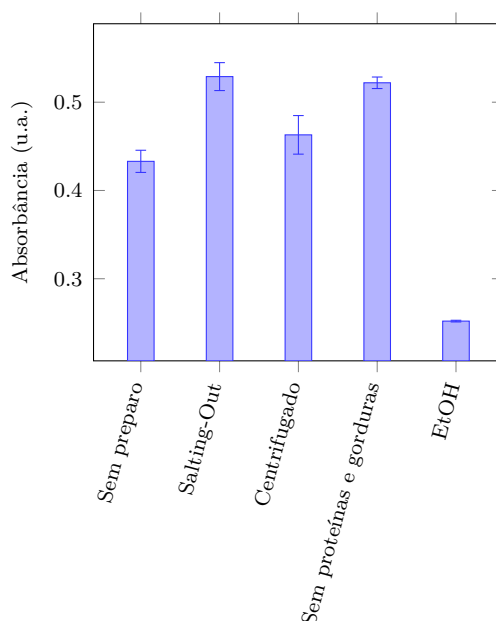


Na avaliação do preparo de amostra na extração do formaldeído, foram avaliadas as seguintes condições: sem preparo prévio, com adição de NaCl (efeito salting-out), centrifugando as amostras, removendo proteínas e gorduras, e adicionando solvente orgânico. As GDMEs foram preparadas utilizando fita PTFE, que mostrou bons resultados, como mencionado nas Figuras 25 e 28, e 250 μL de solução derivatizante de acetilacetona e 250 μL de água. A Tabela 18 apresenta os dados de absorbância da extração do formaldeído em diferentes condições e os dados são representados em um gráfico de barras na Figura 30.

Tabela 18 – Tabela de absorvância nos diferentes métodos de preparo das amostras de leite integral para a extração de formaldeído.

Método de preparo	Absorvância			Erro
Sem Preparo	0,476	0,436	0,418	6,70%
Salting-Out	0,502	0,561	0,523	5,66%
Centrifugação	0,419	0,456	0,513	10,2%
Sem proteínas e gorduras	0,513	0,516	0,536	2,40%
Etanol	0,255	0,254	0,248	1,50%

Figura 30 – Extração de formaldeído em diferentes preparos das amostras de leite na extração de formaldeído.



A extração do formaldeído com o leite centrifugado apresentou uma pequena diferença comparada à extração sem nenhum preparo, por tanto, este passo adicional não justifica a adição de mais uma etapa na extração. A utilização de NaCl mostrou aumento nas medidas de absorvância e será analisada sua influência nos planejamentos experimentais. Analisando a molécula de formaldeído, ela possui um átomo de oxigênio capaz de realizar ligação de hidrogênio [115], em que a adição de um eletrólito faz com que sua hidratação enfraqueça as ligações de hidrogênio entre o formaldeído e a água [116]. A utilização de solvente orgânico, como o etanol, não facilitou o desprendimento do formaldeído, muito menos promoveu seu arraste, que ao pipetar a solução derivatizante, foi observado um ligeiro aumento em seu volume nas extrações com etanol. Esse aumento de volume diminui a absorvância da solução. Além disso, sua possível volatilização após a extração aumenta a complexidade do método. Quando comparado com a extração sem nenhum preparo, é um parâmetro que não justifica sua investigação. O uso de outros solventes orgânicos aumentaria o custo da análise e tornaria o método menos verde.

A partir de todos os resultados observados na avaliação de parâmetros separados,

foi realizado um planejamento fracionário 2^{5-1} para identificar diferenças nos fatores de extração. Os fatores investigados foram temperatura, tempo, pH, salting-out, e o volume de leite. A Tabela 19 apresenta os experimentos realizados nos diferentes tipos de leite (integral, semidesnatado e desnatado), e a Tabela 20 apresenta os valores de absorvância registrados.

Tabela 19 – Condições experimentais do planejamento 2^{5-1} .

Experimento	Temperatura (°C)	Tempo (min)	pH	NaCl (% m/v)	Volume (mL)
1	55	15	1	0,5	20
2	55	15	7	0,5	10
3	55	15	1	30	10
4	55	15	7	30	20
5	55	30	1	0,5	10
6	55	30	7	0,5	20
7	55	30	1	30	20
8	55	30	7	30	10
9	70	15	1	0,5	10
10	70	15	7	0,5	20
11	70	15	1	30	20
12	70	15	7	30	10
13	70	30	1	0,5	20
14	70	30	7	0,5	10
15	70	30	1	30	10
16	70	30	7	30	20

Tabela 20 – Absorvâncias registradas no planejamento 2^{5-1} para o leite integral, semidesnatado e desnatado.

$Abs_{Integral}$	$Abs_{Semidesnatado}$	$Abs_{Desnatado}$
0,302	0,213	0,149
0,284	0,200	0,204
0,363	0,317	0,304
0,305	0,210	0,143
0,622	0,510	0,582
0,416	0,276	0,183
0,576	0,596	0,582
0,389	0,457	0,373
0,790	0,643	0,700
0,703	0,255	0,229
0,612	0,652	0,651
0,977	0,503	0,434
1,02	0,798	0,441
0,754	0,555	0,614
1,32	1,22	1,31
0,833	0,538	0,714

Analisando os diagramas de Pareto apresentados nas Figuras 31, 32 e 33 fica claro que os fatores mais influentes na extração, tendendo a maiores valores são a temperatura e o tempo. O leite integral apresentou apenas 2 fatores significantes enquanto o leite desnatado todos os fatores estudados foram significantes, indicando que o teor de gordura em maior quantidade no leite integral possa favorecer a volatilização do formaldeído enquanto o leite desnatado necessita de outros fatores. Possivelmente, as gorduras e proteínas contidas em maior quantidade no leite integral diminuem a solvatação do formaldeído pelas moléculas de água presente, facilitando sua volatilização. As Figuras 34, 35, 36 apresentam os resíduos calculados dos planejamentos para cada tipo de leite, e sua dispersão aleatória não indica tendências no modelo.

Figura 31 – Pareto gerado do planejamento 2^{5-1} em leite integral.

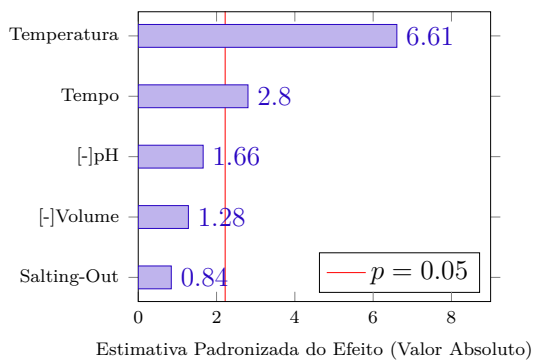


Figura 32 – Pareto gerado do planejamento 2^{5-1} em leite semidesnatado.

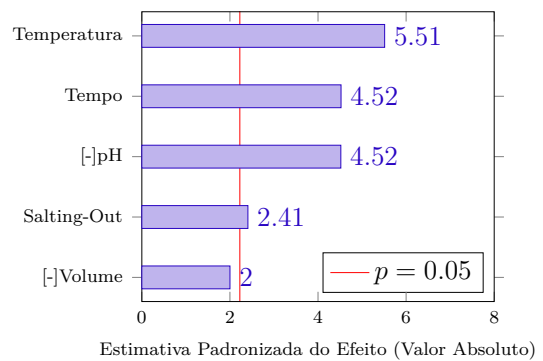


Figura 33 – Pareto gerado do planejamento 2^{5-1} em leite desnatado.

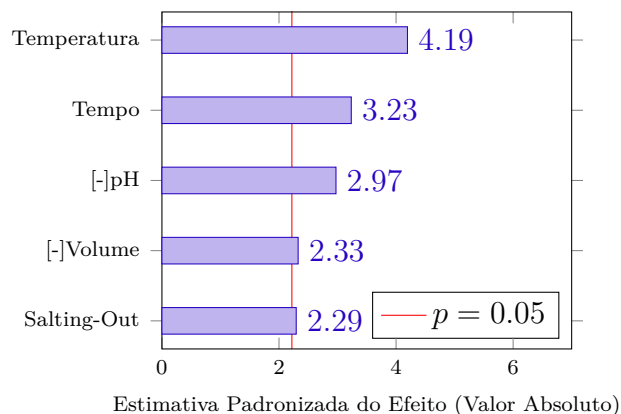


Figura 34 – Gráfico de resíduos do planejamento 2^{5-1} em leite integral.

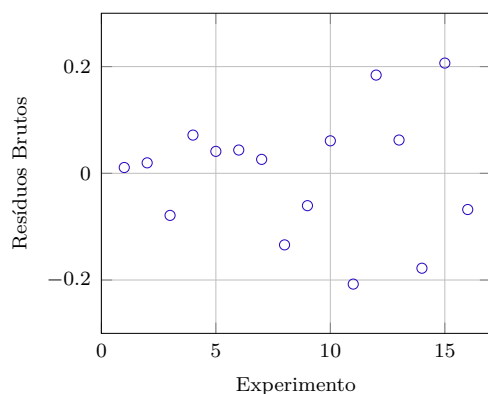


Figura 35 – Gráfico de resíduos do planejamento 2^{5-1} em leite semidesnatado.

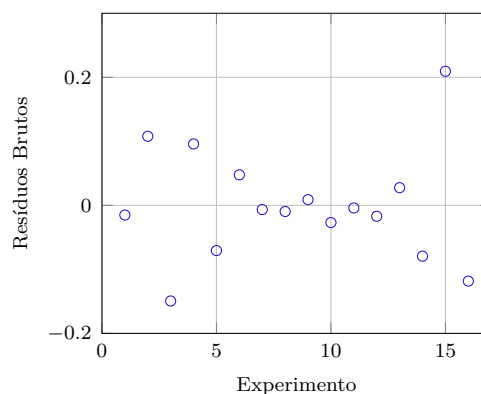
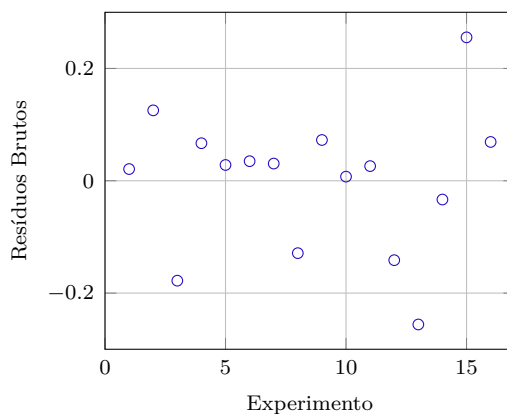


Figura 36 – Gráfico de resíduos do planejamento 2^{5-1} em leite desnatado.



Após a identificação dos principais fatores na extração, foi realizado um planejamento Box-Behnken para o refinamento dos dados e obter as condições ótimas da extração. Os experimentos foram realizados com o leite desnatado, uma vez que no planejamento anterior todos os fatores foram influentes. Desta vez, a temperatura, que sempre tendeu a valores positivos, foi fixada em 70 °C por limitação da cuba de aquecimento que atingiu sua temperatura máxima. O volume, que tendeu a valores menores, foi fixado em 10 mL. A Tabela 21 apresenta os experimentos realizados. A variável pH foi alterada em função do volume de HCl para agilizar o preparo das amostras e durante a determinação do formaldeído para aumentar a frequência analítica. A Tabela 21 apresenta os experimentos realizados e as absorvâncias registradas. Foram utilizados 5 pontos centrais no planejamento para melhor avaliar a reprodutibilidade das GDMEs.

Tabela 21 – Experimentos realizados para a otimização da extração de formaldeído em leite desnatado.

Experimento	pH ($\mu\text{L HCl } 6 \text{ mol L}^{-1}$)	Salting-Out ($\% \text{ m/v}$)	Tempo (min)	Abs
1	400	15,0	35,0	0,459
2	800	15,0	35,0	0,370
3	400	25,0	35,0	0,433
4	800	25,0	35,0	0,308
5	400	20,0	25,0	0,313
6	800	20,0	25,0	0,283
7	400	20,0	45,0	0,485
8	800	20,0	45,0	0,414
9	600	15,0	25,0	0,341
10	600	25,0	25,0	0,295
11	600	15,0	45,0	0,502
12	600	25,0	45,0	0,445
13	600	20,0	35,0	0,396
14	600	20,0	35,0	0,365
15	600	20,0	35,0	0,414
16	600	20,0	35,0	0,387
17	600	20,0	35,0	0,410

Figura 37 – Pareto de refinamento em leite desnatado.

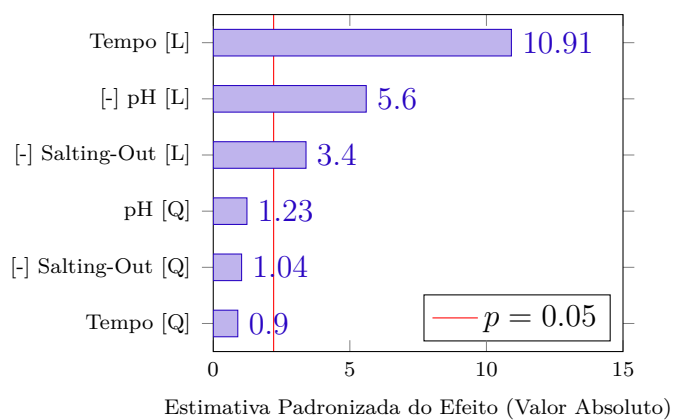


Figura 38 – Modelo de refinamento gerado em leite desnatado.

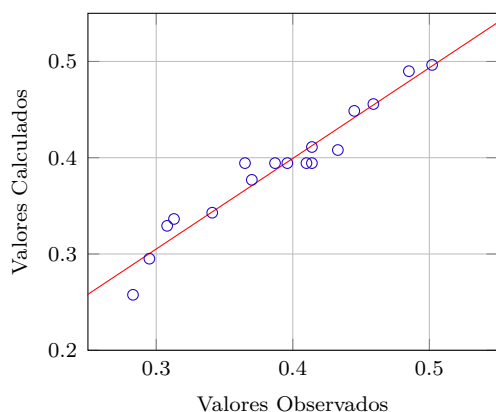
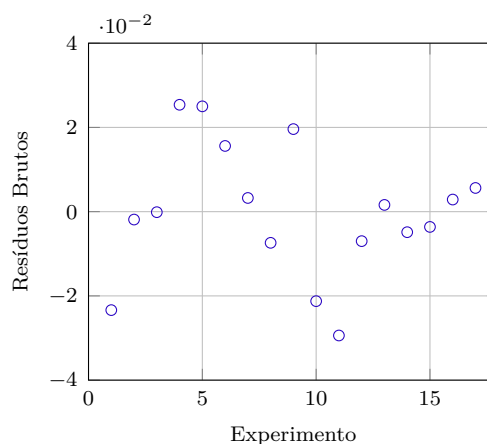


Figura 39 – Gráfico de resíduos do modelo de refinamento em leite desnatado.



O diagrama de Pareto apresentado na Figura 37 mostra que os efeitos lineares ($[L]$) são os significativos no modelo. A Figura 38 apresenta a regressão linear do modelo de refinamento, seu coeficiente de determinação $R^2=0,943$ e o baixo valor dos resíduos mostrados na Figura 39 indicam que o modelo possui bom ajuste entre os experimentos para a extração em amostras de leite desnatado. Os valores críticos do modelo, 270,5 μL de HCl e 25,94 % de NaCl, foram as condições estabelecidas para realizar as curvas analíticas nos diferentes tipos de leite. Além disso, o tempo crítico foi reduzido de 79,11 min para 45,00 min, a fim de aumentar a frequência analítica. A Tabela 22 resume os valores críticos calculados e as condições utilizadas para a produção das curvas analíticas em amostras de leite. As curvas de superfície do planejamento de refinamento são apresentadas no Anexo C.

As Tabelas 22 até 27, correspondem as curvas analíticas com as condições otimizadas do planejamento de experimentos nas diferentes amostras de leite integral, semidesnatado e desnatado em concentrações 1,0 até 15 mg L^{-1} , realizadas no espectrofotômetro e no fotômetro impresso.

Tabela 22 – Resumo dos valores críticos para o planejamento Box-Behnken em leite desnatado e os valores utilizados nas extrações das curvas analíticas.

Fator	Valor Crítico	Valor utilizado nos experimentos
pH ($\mu\text{L HCl } 6 \text{ mol L}^{-1}$)	270,5	270,0
Salting-Out (m/v)	25,94	26,00
Tempo (min)	79,11	45,00

Tabela 23 – Dados da curva analítica em leite integral usando a extração por GDME nas condições otimizadas em espectrofotômetro.

Concentração (mg L ⁻¹)	Absorbância			Desvio Padrão	Média	Erro (%)
1,00	0,0600	0,0640	0,0610	0,00208	0,0617	3,38
2,50	0,179	0,171	0,151	0,0144	0,167	8,64
5,00	0,311	0,335	0,372	0,0307	0,339	9,06
10,0	0,728	0,720	0,700	0,0144	0,716	2,01
15,0	1,08	1,06	1,13	0,0400	1,09	3,67

$$A = 0,0736[\text{Formaldeído}] - 0,0186, R^2 = 0,999$$

Tabela 24 – Dados da curva analítica em leite integral usando a extração por GDME nas condições otimizadas utilizando o fotômetro impresso.

Concentração (mg L ⁻¹)	Absorbância			Desvio Padrão	Média	Erro (%)
1,00	0,0525	0,0500	0,0520	0,00131	0,0515	2,55
2,50	0,140	0,159	0,118	0,0203	0,139	14,7
5,00	0,230	0,257	0,291	0,0310	0,259	12,0
10,0	0,581	0,566	0,581	0,00860	0,576	1,49
15,0	0,850	0,847	0,921	0,0420	0,873	4,81

$$A = 0,0589[\text{Formaldeído}] - 0,0152, R^2 = 0,999$$

Tabela 25 – Dados da curva analítica em leite semidesnatado usando a extração por GDME nas condições otimizadas em espectrofotômetro.

Concentração (mg L ⁻¹)	Absorbância			Desvio Padrão	Média	Erro (%)
1,00	0,0820	0,0850	0,0910	0,00458	0,0860	5,33
2,50	0,319	0,337	0,326	0,00907	0,327	2,77
5,00	0,347	0,343	0,328	0,0100	0,339	2,95
10,0	0,637	0,643	0,550	0,0520	0,610	8,53
15,0	0,963	1,02	0,944	0,0390	0,975	4,00

$$A = 0,0578[\text{Formaldeído}] + 0,0807, R^2 = 0,962$$

Tabela 26 – Dados da curva analítica em leite semidesnatado usando a extração por GDME nas condições otimizadas utilizando o fotômetro impresso.

Concentração (mg L ⁻¹)	Absorbância			Desvio Padrão	Média	Erro (%)
1,00	0,0530	0,0510	0,0575	0,00333	0,0538	6,19
2,50	0,256	0,265	0,274	0,00893	0,265	3,37
5,00	0,281	0,284	0,268	0,00850	0,278	3,06
10,0	0,529	0,541	0,464	0,0415	0,511	8,11
15,0	0,789	0,783	0,838	0,0298	0,803	3,72

$$A = 0,0487[\text{Formaldeído}] + 0,0560, R^2 = 0,963$$

Tabela 27 – Dados da curva analítica em leite desnatado usando a extração por GDME nas condições otimizadas em espectrofotômetro.

Concentração (mg L^{-1})	Absorbância			Desvio Padrão	Média	Erro (%)
1,00	0,0870	0,0630	0,0730	0,0121	0,0743	16,2
2,50	0,0760	0,0750	0,0760	0,000577	0,0757	0,763
5,00	0,332	0,350	0,314	0,0180	0,332	5,42
10,0	0,639	0,669	0,721	0,0415	0,676	6,13
15,0	1,10	1,04		0,0403	1,07	3,76

$A = 0,0738[\text{Formaldeído}] + 0,0491, R^2 = 0,9911$

Tabela 28 – Dados da curva analítica em leite desnatado usando a extração por GDME nas condições otimizadas utilizando o fotômetro impresso.

Concentração (mg L^{-1})	Absorbância			Desvio Padrão	Média	Erro (%)
1,00	0,0667	0,0600	0,0797	0,0100	0,0688	14,6
2,50	0,0729	0,0687	0,0750	0,00318	0,0722	4,41
5,00	0,299	0,270	0,270	0,0169	0,280	6,05
10,0	0,562	0,558	0,626	0,0379	0,582	6,52
15,0	0,872	0,925		0,0370	0,899	4,12

$A = 0,0618[\text{Formaldeído}] - 0,0338, R^2 = 0,992$

Os valores de erro do fotômetro estão próximos ao espectrofotômetro, sendo observados erros maiores (14 e 16%) na concentração de $1,00 \text{ mg L}^{-1}$ para a amostra de leite desnatado. As Figuras 40, 41 e 42, que apresentam as curvas analíticas obtidas, mostram que o fotômetro impresso possui um desempenho e sensibilidade próximo do espectrofotômetro, conseguindo, também, registrar as mesmas variações de absorbância em seus dados. Com base na regressão linear das curvas analíticas, a eficiência da extração de formaldeído para os leites integral e desnatado foram próximas, mas para o leite semidesnatado a eficiência foi menor, podendo estar relacionada à sua composição.

Figura 40 – Curva analítica leite integral comparando os dados do espectrofotômetro e fotômetro impresso.

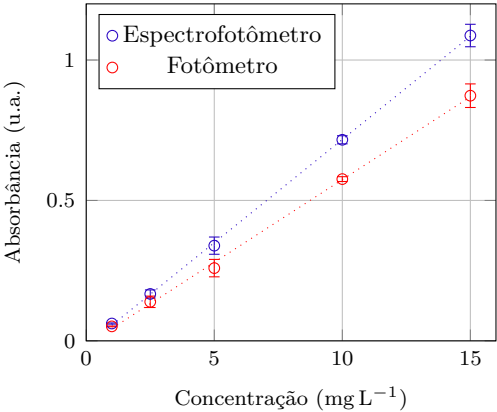


Figura 41 – Curva analítica em leite semidesnatado comparando os dados do espectrofotômetro e do fotômetro impresso.

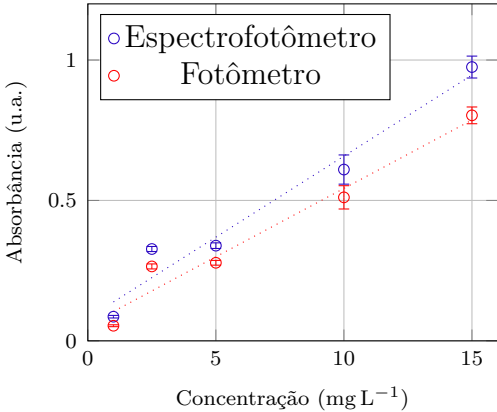
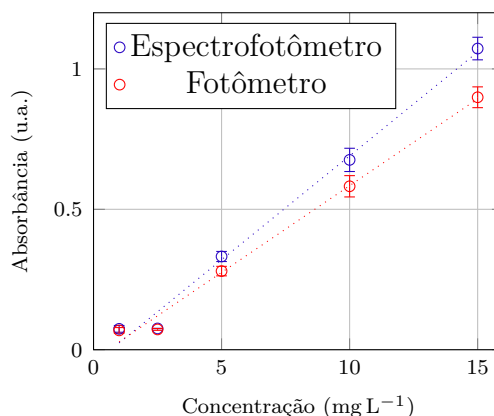


Figura 42 – Curva analítica leite desnatado comparando os dados do espectrofotômetro e do fotômetro impresso.



A análise estatística de comparação dos resultados entre o espectrofotômetro com o fotômetro impresso utilizando o teste-t pareado (utilizando 95% de significância) são apresentados nas Tabelas 29, 30 e 31. Avaliando as tabelas, apenas o leite semidesnatado apresentou diferença significativa ($p < 0,05$). Ao comparar as curvas analíticas entre os diferentes tipos de leite entre cada instrumento, as Tabelas 32 e 33 mostram que não houve diferença entre as extrações e confirmam que o planejamento de otimização foi eficaz para os leites analisados.

Tabela 29 – Teste de comparação de curva analítica de leite integral entre o espectrofotômetro e fotômetro impresso.

Instrumento	Média	Desvio Padrão	N	t	p	Confiança -95%	Confiança +95%
Espectrofotômetro	0,475	0,424	5	2,50	0,0664	-0,0103	0,200
Fotômetro	0,380	0,340					

Tabela 30 – Teste de comparação de curva analítica de leite semidesnatado entre o espectrofotômetro e fotômetro impresso.

Instrumento	Média	Desvio Padrão	N	t	p	Confiança -95%	Confiança +95%
Espectrofotômetro	0,468	0,339	5	3,54	0,0234	0,0185	0,152
Fotômetro	0,382	0,286					

Tabela 31 – Teste de comparação de curva analítica de leite desnatado entre o espectrofotômetro e fotômetro impresso.

Instrumento	Média	Desvio Padrão	N	t	p	Confiança -95%	Confiança +95%
Espectrofotômetro	0,446	0,427	5	2,09	0,105	-0,0216	0,152
Fotômetro	0,380	0,357					

Tabela 32 – Teste de comparação da curva analítica entre os diferentes tipos de leite no espectrofotômetro.

Leite	Média	Desvio Padrão	N	t	p	Confiança -95%	Confiança +95%
Integral	0,475	0,424	5	0,142	0,894	-0,132	0,146
Semidesnatado	0,468	0,339					
Integral	0,475	0,424	5	1,64	0,176	-0,0201	0,0784
Desnatado	0,446	0,427					
Semidesnatado	0,468	0,339	5	0,361	0,736	-0,147	0,191
Desnatado	0,446	0,427					

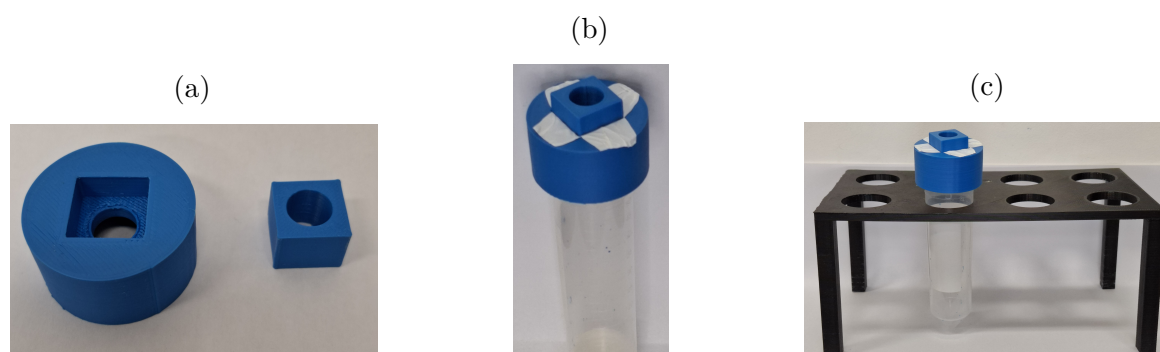
Tabela 33 – Teste de comparação da curva analítica entre os diferentes tipos de leite no fotômetro impresso.

Leite	Média	Desvio Padrão	N	t	p	Confiança -95%	Confiança +95%
Integral	0,380	0,340	5	-0,0697	0,948	-0,101	0,0960
Semidesnatado	0,382	0,286					
Integral	0,380	0,340	5	-0,0311	0,977	-0,0480	0,0470
Desnatado	0,380	0,357					
Semidesnatado	0,382	0,286	5	0,0383	0,971	-0,139	0,142
Desnatado	0,380	0,357					

4.4 Avaliação das GDMEs Impressas

A GDME impressa em FDM pode ser vista na Figura 43a. A GDME é montada utilizando duas fitas perpendiculares de PTFE (Figura 43b) e a extração é realizada utilizando um suporte (Figura 43c), também impresso, que permite realizar oito extrações ao mesmo tempo.

Figura 43 – Imagem da GDME produzida por FDM e montada no tubo Falcon.



As Tabelas 34, 35 e 36 apresentam os resultados das curvas analíticas nas diferentes GDMEs produzidas em impressora 3D. A Figura 45 faz uma comparação direta entre a GDME em PTFE e a impressa, uma vez que utilizam o mesmo recipiente de amostra. A sensibilidade da GDME impressa por FDM, evidenciada pela inclinação da reta, indica que possivelmente apenas a vedação com PDMS não foi suficiente para vedar o recipiente. Portanto, o erro apresentado pelas GDMEs impressas, próximo ao erro da GDME

convencional, a linearidade dos resultados e do coeficiente de determinação mostraram a possibilidade de usar GDMEs impressas em análises químicas.

O modelo de GDME impresso por SLA (Figura 44) apresentou melhor sensibilidade, na extração, evidenciado pela maior inclinação da equação de reta (Figura 45). O menor headspace possivelmente facilita na extração, mas não é possível confirmar, uma vez que o volume foi alterado e mantida a massa de formaldeído adicionado. Além disso, sua construção maciça impede que o formaldeído seja adsorvido por cavidades geradas pela impressão 3D e impede sua difusão para fora da GDME, fazendo com que o único caminho possível seja a membrana.

Figura 44 – Imagem da GDME produzida por SLA.

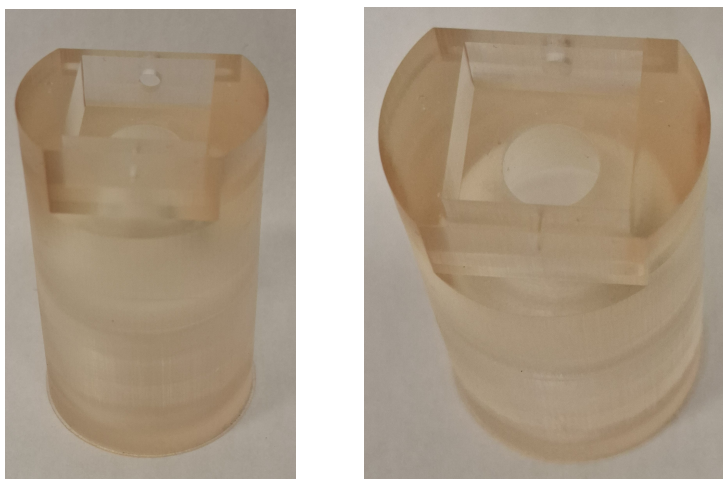


Tabela 34 – Curva analítica de formaldeído em água utilizando GDME de PTFE e analisada no fotômetro impresso.

Volume adicionado (μL)	Absorbância			Média	Desvio	Erro (%)
20	0,0370	0,0225	0,0240	0,0279	0,00797	28,6
40	0,0849	0,0720	0,0655	0,0741	0,00987	13,3
60	0,125	0,117	0,1000	0,114	0,0126	11,1
100	0,210	0,197	0,199	0,202	0,00700	3,53
150	0,296	0,298	0,265	0,286	0,0188	6,57

$A = 0,00200[\text{Volume de Formaldeído}] - 0,00693, R^2 = 0,996$

Tabela 35 – Curva analítica de formaldeído em água utilizando GDME produzida em FDM e analisada no fotômetro impresso.

Volume adicionado (μL)	Absorbância			Média	Desvio	Erro (%)
20	0,0243	0,0194	0,0269	0,0235	0,00381	16,2
40	0,0542	0,0542	0,0504	0,0529	0,00219	4,14
60	0,0846	0,0989	0,0916	0,0917	0,00715	7,80
100	0,162	0,168	0,134	0,1546	0,0182	11,79
150	0,183	0,226	0,232	0,2133	0,0268	12,55

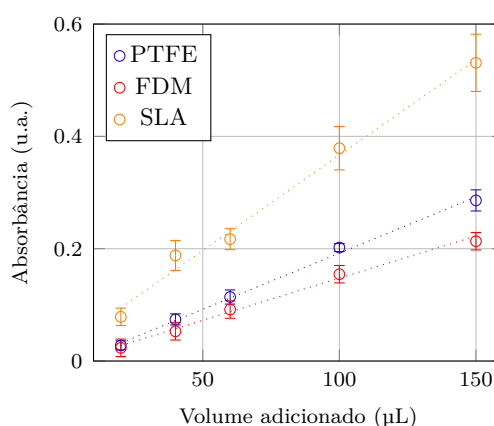
$A = 0,00148[\text{Volume de Formaldeído}] - 0,00239, R^2 = 0,992$

Tabela 36 – Curva analítica de formaldeído em água utilizando GDME produzida em SLA e analisada no fotômetro impresso.

Volume adicionado (μL)	Absorbância			Média	Desvio	Erro (%)
20	0,0887	0,0609	0,0866	0,0787	0,0155	19,7
40	0,162	0,187	0,215	0,188	0,0267	14,2
60	0,213	0,200	0,237	0,217	0,0187	8,63
100	0,339	0,417	0,381	0,379	0,0388	10,2
150	0,499	0,504	0,589	0,531	0,0509	9,60

$A = 0,00340[\text{Volume de Formaldeído}] + 0,0267, R^2 = 0,990$

Figura 45 – Curva Analítica comparando as GDMEs em PTFE, e as impressas em FDM e SLA.



O valor estimado para a GDME impressa utilizando filamento PLA de alta qualidade foi de R\$ 16,00. A maior fração do valor (R\$ 14,00) corresponde ao PDMS, então o uso de filamentos mais baratos não gera uma redução significativa no valor final da GDME, enquanto o valor estimado GDME produzida em impressora do tipo SLA foi de R\$ 8,00.

4.5 Análise de Formaldeído em Esmalte Infantil utilizando GDME Impressa por FDM

As análises de formaldeído em esmalte infantil foram realizadas utilizando as GDMEs impressas em FDM. A escolha da GDME impressa por FDM frente à GDME impressa por SLA foi feita pela intenção de se reutilizar os tubos falcon nas análises, diminuindo ainda mais o custo por análise. Ao trabalhar com a amostra de esmalte sem preparo, o resíduo gerado no final das análises ficava aderido nas paredes do recipiente, então, o formato da GDME impressa por SLA dificultava sua limpeza, diminuindo a frequência analítica.

Para a determinação de formaldeído em amostras de esmalte infantil, foi necessária a realização da curva analítica por adição de padrão. As Tabelas 37 e 38 apresentam os dados da extração de esmalte pela GDME impressa em FDM, enquanto as Figuras 46

e 47 apresentam as curvas analíticas produzidas. Os erros foram maiores conforme era esperado, já que trata de amostras reais, que podem possuir outros analitos interferentes.

Tabela 37 – Dados da curva analítica por adição de padrão em amostra de esmalte infantil utilizando espectrofotômetro.

Volume adicionado (μL)	Absorbância			Média	Desvio Padrão	Erro (%)
0,00	0,226	0,233	0,177	0,212	0,0305	14,4
20,0	0,240	0,282	0,264	0,262	0,0211	8,04
40,0	0,340	0,295	0,271	0,302	0,0350	11,6
60,0	0,345	0,305	0,304	0,318	0,0234	7,35
80,0	0,365	0,350	0,353	0,356	0,00794	2,23
100	0,419	0,402	0,369	0,397	0,0254	6,41

$A = 0,00174[\text{Volume de Formaldeído}] + 0,220, R^2 = 0,985$

Tabela 38 – Dados da curva analítica por adição de padrão em amostra de esmalte infantil utilizando o fotômetro impresso.

Volume adicionado (μL)	Absorbância (u.a.)			Média	Desvio Padrão	Erro (%)
0,00	0,220	0,160	0,221	0,200	0,0351	17,5
20,0	0,246	0,248	0,223	0,239	0,0138	5,77
40,0	0,322	0,254	0,262	0,279	0,0369	13,2
60,0	0,326	0,283	0,290	0,300	0,0229	7,65
80,0	0,361	0,328	0,322	0,337	0,0212	6,30
100	0,361	0,337	0,389	0,372	0,0309	8,29

$A = 0,00168[\text{Volume de Formaldeído}] + 0,204, R^2 = 0,994$

Figura 46 – Curva analítica por adição de padrão em amostra de esmalte infantil utilizando espectrofotômetro.

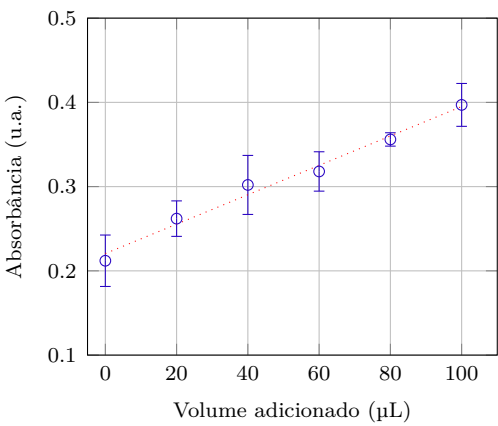
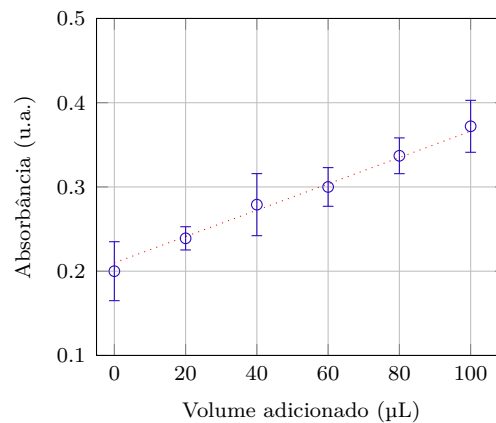


Figura 47 – Curva analítica por adição de padrão em amostra de esmalte infantil utilizando o fotômetro impresso.



Analizando os dados de ANOVA para cada curva analítica produzida no espectrofotômetro, Figuras 39 a 44, é possível afirmar que as regressões lineares são significativas ($F_{\text{tabelado}} < F$), indicando que o modelo gerado pela regressão linear é significativo.

Tabela 39 – Dados ANOVA para a primeira curva analítica por adição de padrão para amostra de esmalte infantil em espectrofotômetro.

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F tabelado</i>
Regressão	1	0,0258	0,0258	46,8	0,00238
Resíduo	4	0,00221	0,000552		
Total	5	0,0280			

Tabela 40 – Dados ANOVA para a segunda curva analítica por adição de padrão para amostra de esmalte infantil em espectrofotômetro.

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F tabelado</i>
Regressão	1	0,0160	0,0160	64,2	0,00131
Resíduo	4	0,000998	0,000249		
Total	5	0,0170			

Tabela 41 – Dados ANOVA para a terceira curva analítica por adição de padrão para amostra de esmalte infantil em espectrofotômetro.

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F tabelado</i>
Regressão	1	0,0227	0,0227	59,2	0,00153
Resíduo	4	0,00153	0,000383		
Total	5	0,0242			

Tabela 42 – Dados ANOVA para a primeira curva analítica por adição de padrão para amostra de esmalte infantil utilizando o fotômetro impresso.

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F tabelado</i>
Regressão	1	0,0207	0,0207	82,0	0,000823
Resíduo	4	0,00101	0,000252		
Total	5	0,0217			

Tabela 43 – Dados ANOVA para a segunda curva analítica por adição de padrão para amostra de esmalte infantil utilizando o fotômetro impresso.

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F tabelado</i>
Regressão	1	0,0190	0,0190	40,8	0,00308
Resíduo	4	0,00186	0,000465		
Total	5	0,0208			

Tabela 44 – Dados ANOVA para a terceira curva analítica por adição de padrão para amostra de esmalte infantil utilizando o fotômetro impresso.

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F tabelado</i>
Regressão	1	0,0194	0,0194	61,3	0,00144
Resíduo	4	0,00127	0,000317		
Total	5	0,0207			

Para exemplificar o cálculo da concentração de formaldeído em amostra de esmalte, a regressão linear utilizada será com os valores médios das absorbâncias registradas pelo espectrofotômetro.

$$A = 0,00174[\text{Volume de Formaldeído}] + 0,220 \quad (4.3)$$

O volume de formaldeído é calculado pelo módulo da Equação 4.3 quando zerada a absorbância.

$$\text{Volume de formaldeído} = \left| \frac{-0,220}{0,00174} \right| = 126 \mu\text{L} \quad (4.4)$$

O volume calculado na Equação 4.4 é convertido para mL e calculado a concentração de formaldeído presente na amostra.

$$\frac{0,126 \text{ mL} \times 100 \text{ mg L}^{-1}}{1000 \text{ mL}} = 0,00126 \text{ mg L}^{-1} \quad (4.5)$$

Considerando a densidade do esmalte igual a 1 g cm^{-3} , a massa de formaldeído presente em 0,1 g de esmalte é:

$$\frac{0,00126 \text{ mL} \times 100 \text{ mg}}{1000 \text{ mL}} = 0,00126 \text{ mg} = 0,00126\% \quad (4.6)$$

Com base no exemplo de cálculo acima, a Tabela 45 resume os valores das regressões lineares para cada curva analítica e a concentração de formaldeído calculada em amostra de esmalte infantil. Portanto, a concentração calculada de formaldeído nas amostras de esmalte é de $0,00128\% \pm 0,000242\%$.

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.

Regressão Linear	Concentração Calculada
$A = 0,00192[\text{Formaldeído}] + 0,226$	0,00118%
$A = 0,00151[\text{Formaldeído}] + 0,236$	0,00156%
$A = 0,00180[\text{Formaldeído}] + 0,200$	0,00111%

Realizando os mesmos cálculos para o fotômetro com base nos dados da Tabela 46, a concentração estimada de formaldeído na amostra de esmalte infantil utilizando GDME impressa em FDM é de $0,00122\% \pm 0,0000902\%$.

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.

Regressão Linear	Concentração Calculada
$A = 0,00172[\text{Formaldeído}] + 0,225$	0,00131 %
$A = 0,00165[\text{Formaldeído}] + 0,186$	0,00113 %
$A = 0,00166[\text{Formaldeído}] + 0,201$	0,00121 %

As concentrações de formaldeído determinadas em amostras de esmalte estavam em concordância com os valores permitidos pela legislação brasileira (RDC N° 15, de 26 de março de 2013), já que esta concentração encontra-se abaixo do limite (0,05%) para ser incluída no rótulo do produto. O fotômetro apresentou desempenho próximo ao espectrofotômetro, com erro calculado de 4,70%. Comparando com outros trabalhos, a Tabela 47 resume os valores informados de formaldeído em esmalte não infantil. Voller *et al.*, informa concentração de formaldeído entre 0,0004% e 0,171% [117], e Lv *et al.* informa concentração de formaldeído de 0,00166% [118], portanto, concentração de formaldeído no esmalte infantil está dentro a faixa de concentração utilizada pela indústria.

Tabela 47 – Comparação entre diversos trabalhos de determinação de formaldeído presente em esmaltes.

Autor	Concentração	Método
Este Trabalho	0,00128%	Espectrofotômetro
Este Trabalho	0,00122%	Fotômetro
Voller. et al.	0,0004% 0,171%	HPLC
Lv. et al.	0,00166%	HPLC

4.6 Análise de Formaldeído em Creme Alisante Utilizando GDME Impressa por SLA

As Tabelas 48 e 49 apresentam os dados do espectrofotômetro e fotômetro na extração do formaldeído em creme capilar pela GDME impressa por SLA. Foi possível observar nas amostras de creme, juntamente com a GDME produzida em SLA o bom desempenho do fotômetro impresso, que conseguiu identificar variações nas absorbâncias iguais ao espectrofotômetro. As maiores variações nas extrações ocorreram na amostra sem adição de padrão e na adição de 100 μL de formaldeído. Por meio do teste de Grubbs, não é possível excluir as absorbâncias de 0,734 para o espectrofotômetro e 0,629 para o fotômetro, que diminuem os coeficientes de correlação abaixo de 0,99. As curvas analíticas plotadas nas Figuras 48 e 49 possuem formas similares, porém o fotômetro apresentou maior variação em relação à regressão linear quando comparado com o espectrofotômetro. Os dados de ANOVA, apresentados nas Tabelas 52 a 55, mostram que os modelos de regressão gerados são significativos.

Tabela 48 – Dados da curva analítica por adição de padrão em amostra de creme alisante utilizando espectrofotômetro.

Volume adicionado (μL)	Absorbância (u.a.)			Média	Desvio Padrão	Erro (%)
0,00	0,342	0,459	0,298	0,366	0,0832	22,7
20,0	0,470	0,575	0,407	0,484	0,0849	17,5
40,0	0,541	0,621	0,547	0,570	0,0446	7,82
60,0	0,552	0,736	0,551	0,613	0,107	17,4
80,0	0,888	0,983	0,721	0,864	0,133	15,4
100	1,04	1,21	0,734	0,995	0,241	24,3

$$A = 0,004231[\text{Volume de Formaldeído}] + 0,3892, R^2 = 0,9815$$

Tabela 49 – Dados da curva analítica por adição de padrão em amostra de creme alisante utilizando o fotômetro impresso.

Volume adicionado (μL)	Absorbância (u.a.)			Média	Desvio Padrão	Erro (%)
0,00	0,325	0,388	0,222	0,312	0,0838	26,9
20,0	0,441	0,497	0,342	0,427	0,0786	18,4
40,0	0,507	0,538	0,485	0,510	0,0262	5,1
60,0	0,528	0,633	0,471	0,544	0,0823	15,1
80,0	0,801	0,858	0,611	0,757	0,129	17,1
100	0,921	0,970	0,629	0,840	0,184	21,9

$$A = 0,003550[\text{Volume de Formaldeído}] + 0,3459, R^2 = 0,9670$$

Figura 48 – Curva analítica por adição de padrão em amostra de creme alisante utilizando espectrofotômetro.

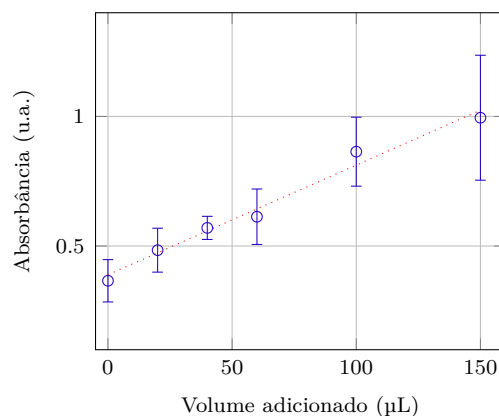


Figura 49 – Curva analítica por adição de padrão em amostra de creme alisante utilizando o fotômetro impresso.

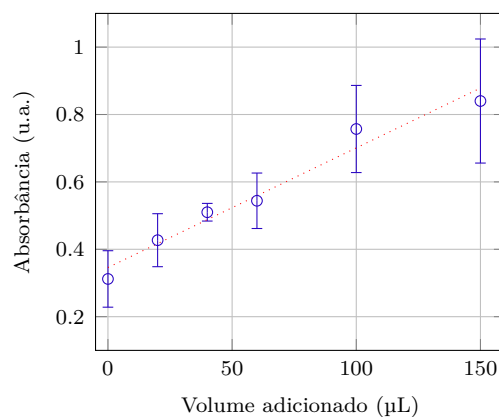


Tabela 50 – Dados ANOVA para a primeira curva analítica por adição de padrão para amostra de creme alisante em espectrofotômetro.

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F tabelado</i>
Regressão	1	0,346	0,346	117	0,000417
Resíduo	4	0,0119	0,00297		
Total	5	0,358			

Tabela 51 – Dados ANOVA para a segunda curva analítica por adição de padrão para amostra de creme alisante em espectrofotômetro.

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F tabelado</i>
Regressão	1	0,396	0,396	601	$1,64 \times 10^{-5}$
Resíduo	4	0,00264	0,000659		
Total	5	0,399			

Tabela 52 – Dados ANOVA para a terceira curva analítica por adição de padrão para amostra de creme alisante em espectrofotômetro.

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F tabelado</i>
Regressão	1	0,125	0,125	22,0	0,00934
Resíduo	4	0,0227	0,00567		
Total	5	0,148			

Tabela 53 – Dados ANOVA para a primeira curva analítica por adição de padrão para amostra de creme alisante utilizando o fotômetro impresso.

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F tabelado</i>
Regressão	1	0,250	0,250	134	0,000317
Resíduo	4	0,00743	0,00186		
Total	5	0,257			

Tabela 54 – Dados ANOVA para a segunda curva analítica por adição de padrão para amostra de creme alisante utilizando o fotômetro impresso.

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F tabelado</i>
Regressão	1	0,245	0,245	185	0,000169
Resíduo	4	0,00530	0,00132		
Total	5	0,251			

Tabela 55 – Dados ANOVA para a terceira curva analítica por adição de padrão para amostra de creme alisante utilizando o fotômetro impresso.

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F tabelado</i>
Regressão	1	0,104	0,104	21,4	0,00979
Resíduo	4	0,0193	0,00483		
Total	5	0,123			

Como exemplo de cálculo utilizando os valores de absorbância média, a concentração de formaldeído em amostra de creme alisante, utilizando GDME impressa em SLA.

$$A = 0,004231[Volume\ de\ Formaldeído] + 0,3892 \quad (4.7)$$

O volume de formaldeído é calculado pelo módulo da Equação 4.7 quando zerada a absorbância.

$$Volume\ de\ formaldeído = \left| \frac{-0,3892}{0,004231} \right| = 91,99\ \mu\text{L} \quad (4.8)$$

O volume calculado na Equação 4.8 é convertido para mL e calculado a massa de formaldeído presente na amostra de 1 mL adicionado à GDME.

$$\frac{0,09199\ \text{mL} \times 1000\ \text{mg}}{1000\ \text{mL}} = 0,09199\ \text{mg} \quad (4.9)$$

Considerando que a alíquota de 1 mL foi tomada de uma solução de 25 mL a massa de formaldeído presente é 25 vezes maior, igual a 2,230 mg. A massa de creme pesada foi de 2,0015 g, então a contração de formaldeído é:

$$\frac{2,230\ \text{mg} \times 100\%}{2002\ \text{mg}} = 0,1113\% \quad (4.10)$$

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.

Regressão Linear	Concentração Calculada
$A = 0,00476[\text{Formaldeído}] + 0,346$	0,0908 %
$A = 0,00509[\text{Formaldeído}] + 0,450$	0,110 %
$A = 0,00286[\text{Formaldeído}] + 0,372$	0,162 %

A partir dos dados da Tabela 56 coletados em espectrofotômetro, a concentração de formaldeído presente no creme alisante é de $0,121\% \pm 0,0368\%$.

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.

Regressão Linear	Concentração Calculada
$A = 0,00404[\text{Formaldeído}] + 0,338$	0,104 %
$A = 0,00400[\text{Formaldeído}] + 0,400$	0,125 %
$A = 0,00260[\text{Formaldeído}] + 0,300$	0,144 %

A partir da Tabela 57, a concentração de formaldeído em creme alisante utilizando o fotômetro impresso é de 0,124% $\pm$ 0,0200%. Comparando os dados do espectrofotômetro e do fotômetro impresso, os dados possuem 2,42% de variação.

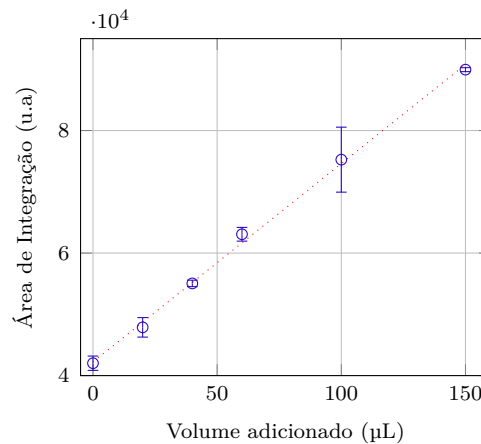
Na comparação dos resultados obtidos da GDME com um método analítico muito mais sensível, como a cromatografia gasosa com detecção de massas (GC-MS), a Tabela 58 apresenta os dados obtidos a partir da cromatografia gasosa. É possível notar a maior sensibilidade da técnica, evidenciada pelo coeficiente angular da regressão linear (A . de Integração = 323,55[Volume de Formaldeído + 42247]). O menor erro da técnica está provavelmente associado a maior precisão que os equipamentos de cromatografia possuem, a automatização do equipamento para realizar as injeções de amostra na coluna cromatográfica, e a precisão e estabilidade da câmara de aquecimento que aquece os frascos contendo as amostras antes da injeção no cromatógrafo.

Tabela 58 – Dados de curva analítica por adição de padrão em amostra de creme alisante utilizando HS-GC-MS.

Volume adicionado (μL)	Área de integração			Média	Desvio Padrão	Erro (%)
0,00	42985	42355	40722	42021	1168,0	2,7795
20,0	48498	46066	49062	47875	1592,1	3,3255
40,0	55655	54736	54750	55047	526,59	0,95662
60,0	61795	63906	63507	63069	1121,5	1,7782
100	75471	80435	69835	75247	5303,5	7,0482
150	89564	90160	90083	89936	324,17	0,36044

$$\text{Área de Integração} = 323,55[\text{Volume de Formaldeído}] + 42247, R^2 = 0,99757$$

Figura 50 – Curva analítica por adição de padrão em amostra de creme alisante utilizando HS-GC-MS.



Os dados de ANOVA, apresentados nas Tabelas 59 a 61 mostram que as curvas analíticas produzidas utilizando HS-GC-MS são representativas à extração de formaldeído em amostras de creme alisante.

Tabela 59 – Dados ANOVA para a primeira curva analítica por adição de padrão para amostra de creme alisante utilizando HS-GC-MS.

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F tabelado</i>
Regressão	1	$1,520 \times 10^9$	$1,52 \times 10^9$	$3,03 \times 10^3$	$6,51 \times 10^{-7}$
Resíduo	4	$2,01 \times 10^6$	501996	$5,02 \times 10^5$	
Total	5	$1,52 \times 10^9$			

Tabela 60 – Dados ANOVA para a segunda curva analítica por adição de padrão para amostra de creme alisante utilizando HS-GC-MS.

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F tabelado</i>
Regressão	1	$1,79 \times 10^9$	$1,79 \times 10^9$	186	$1,66 \times 10^{-4}$
Resíduo	4	$3,83 \times 10^7$	$9,57 \times 10^6$		
Total	5	$1,82 \times 10^9$			

Tabela 61 – Dados ANOVA para a terceira curva analítica por adição de padrão para amostra de creme alisante utilizando HS-GC-MS.

	<i>gl</i>	<i>SQ</i>	<i>MQ</i>	<i>F</i>	<i>F tabelado</i>
Regressão	1	$1,50 \times 10^9$	$1,50 \times 10^9$	260	$8,64 \times 10^{-5}$
Resíduo	4	$2,30 \times 10^7$	$5,79 \times 10^6$		
Total	5	$1,52 \times 10^9$			

Como exemplo de cálculo, a concentração de formaldeído na amostra de creme utilizando HS-GC-MS a partir da área média de integração.

$$\text{Área de Integração} = 323,55[\text{Volume de Formaldeído}] + 42247 \quad (4.11)$$

O volume de formaldeído é calculado pelo módulo da Equação 4.11 quando zerada a área de integração.

$$\text{Volume de formaldeído} = \left| \frac{-42247}{323,55} \right| = 130,57 \mu\text{L} \quad (4.12)$$

O volume calculado na Equação 4.12 é convertido para mL e calculado a massa de formaldeído presente na amostra de 1 mL adicionado à GDME.

$$\frac{0,13057 \text{ mL} \times 1000 \text{ mg}}{1000 \text{ mL}} = 0,13057 \text{ mg} \quad (4.13)$$

Considerando que a alíquota de 1 mL foi tomada de uma solução de 25 mL a massa de formaldeído presente é 25 vezes maior, igual a 3,264 mg. A massa de creme pesada foi de 2,0502 g, então a contração de formaldeído é:

$$\frac{3,264 \text{ mg} \times 100\%}{2050 \text{ mg}} = 0,1592\% \quad (4.14)$$

A Tabela 62 resume a concentração de formaldeído para cada curva analítica em amostra de creme alisante utilizando HS-GC-MS. Portanto, a concentração de formaldeído é de 0,15972% $\pm$ 0,0088451%.

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.

Regressão Linear	Concentração Calculada
$A = 315,65[\text{Volume de Formaldeído}] + 42863$	0,16560%
$A = 341,79[\text{Volume de Formaldeído}] + 41866$	0,14937%
$A = 313,20[\text{Volume de Formaldeído}] + 42012$	0,16358%

Ao comparar concentração de formaldeído utilizando GDME e HS-GC-MS, a variação por espectrofotômetro é de 24,4%, enquanto a variação pelo fotômetro impresso é de 22,5%. A Tabela 63 resume a concentração de formaldeído calculada entre o espectrofotômetro, fotômetro e por cromatografia.

Tabela 63 – Comparação da concentração de formaldeído em amostra de creme alisante calculada por espectrofotômetro, fotômetro impresso e HS-GC-MS.

Instrumento	Concentração
Espectrofotômetro	0,121% $\pm$ 0,0368%
Fotômetro impresso	0,124% $\pm$ 0,0200%
HS-GC-MS	0,160% $\pm$ 0,00884%

A concentração de formaldeído em creme alisante, calculada neste trabalho, está dentro da legislação vigente (limite de 0,2%). Ao comparar com trabalhos realizados em 2024,

Echerfaoui. *et al.* informa concentrações de formaldeído em produtos para cabelo entre 0,01 a 0,1% [74], enquanto Aziz *et al.* informa concentrações entre 0,0114 a 0,0280% [119], a concentração de formaldeído calculada neste trabalho está ultrapassa 80%. Porém, ao comparar com o trabalho de Lobo *et al* [120], que realizou a determinação de formaldeído em cosméticos fabricados antes da RDC N° 15, de 26 de março de 2013, a concentração de formaldeído desta pesquisa é 1000% menor. A Tabela 64 resume os dados apresentados nos trabalhos citados acima e informa a técnica utilizada para a determinação de formaldeído.

Tabela 64 – Concentração de formaldeído relatada por outros autores e as técnicas de detecção utilizadas.

Autor	Concentração	Método
Echerfaoui <i>et al.</i> [74]	0,0100 - 0,100%	HPLC-PDA
Azis <i>et al.</i> [119]	0,0114 - 0,0280	GC-MS
Lobo <i>et al.</i> [120]	1,75 - 2,92	GC-MS

4.7 Avaliação das Métricas em Química Verde

Utilizando o software AGREE: Analytical GREennEss Calculator [121], é possível calcular a métrica verde da extração de formaldeído por GDME (Figuras 52, 54, e 55) e comparar com os métodos oficiais (Figuras 51 e 53) utilizados pelo MAPA e ANVISA. Ele foi escolhido para o cálculo de sustentabilidade pois inclui todo o processo de preparo e análise das amostras, volume e toxicidade dos reagentes, gasto energético e segurança do operados. Outros

O método oficial utilizado pelo MAPA para análise de formaldeído em leite, apresentado no Anexo D e E, é um método que utiliza grande quantidade de amostra e reagentes, e o derivatizante, 72% ácido sulfúrico, oferece risco ao analista. O uso de destilação diminui a frequência analítica de laboratórios com espaço reduzido. Todos esses fatores fazem com que a métrica verde seja de 0,34. Ao comparar com a extração por GDME, a métrica verde é de 0,62.

Figura 51 – Métrica verde calculada para análise de formaldeído em leite utilizando o método oficial.

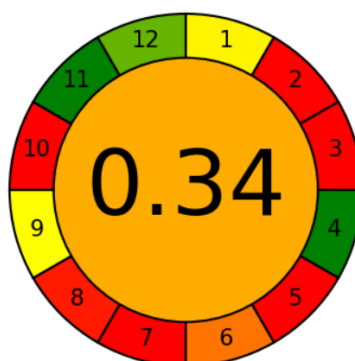


Figura 52 – Métrica verde calculada para análise de formaldeído em leite utilizando GDME.

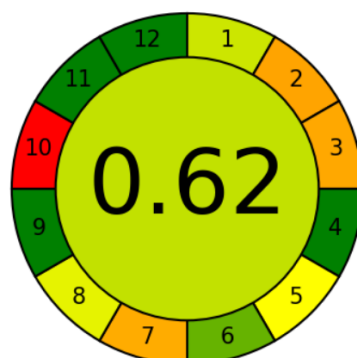


Figura 53 – Métrica verde calculada para análise de formaldeído em cosméticos utilizando o método oficial.

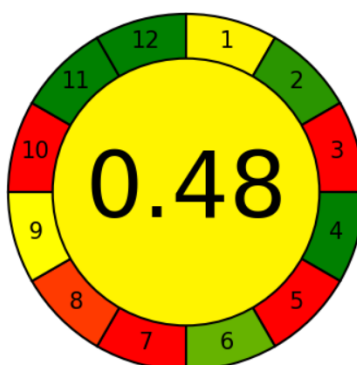
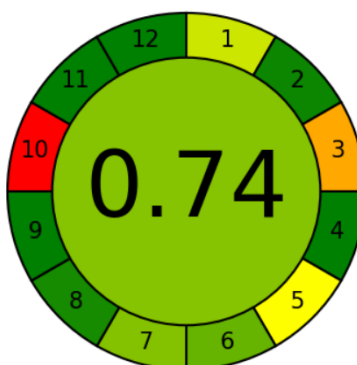


Figura 54 – Métrica verde calculada para análise de formaldeído em esmalte infantil utilizando GDME.



As vantagens da GDME para análise de formaldeído em leite e são:

1. Menor volume de amostra;
2. Menor resíduo gerado;
3. Não utiliza ácido em alta concentração;
4. O método é quantitativo;
5. O tamanho da cuba de aquecimento permite a análise de diversas amostras;

Figura 55 – Métrica verde calculada para análise de formaldeído em em creme alisante utilizando GDME.



6. Menor gasto energético.

O método oficial utilizado pela ANVISA para análise de formaldeído em cosméticos, apresentado no Anexo D, é um método que utiliza grande volume de reagentes e possui elevado número de etapas. Esses fatores fazem com que a métrica verde seja de 0,48, enquanto a métrica para as GDMEs seja de 0,74 em amostras de esmalte e 0,73 em amostras de creme capilar.

As vantagens da GDME para análise de formaldeído em leite e são:

1. Menor volume de amostra;
2. Menor resíduo gerado;
3. O tamanho das GDMEs permitem a análise de maior quantidade de amostras em uma mesma cuba de aquecimento;
4. Menor número de etapas;
5. Menor gasto energético por amostra.

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.

6 Perspectivas

A constante evolução nos componentes eletrônicos e a diminuição dos preços permitem aplicar melhorias ao fotômetro. A utilização de fotodiodos capazes de gerar maior corrente em relação ao comprimento de onda utilizado neste trabalho, em teoria, melhoraria a sensibilidade do fotômetro. A utilização de um LED que possua emissão mais próximo à absorção máxima do DDL melhora a sensibilidade e também diminui os desvios da lei de Lambert-Beer.

As GDMEs produzidas em FDM podem ser anexadas em outra peça impressa em 3D, mas com menor headspace, diminuindo o tempo necessário para estabelecimento do equilíbrio entre as diferentes fases do sistema.

As GDMEs produzidas em SLA permitem a leitura direta da absorbância. Espera-se encontrar um material de baixo custo que possa servir tanto como recipiente para a solução derivatizante quanto como cubeta para a leitura de absorbância em um fotômetro adaptado para esse fim.

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. **Microsistemas 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 Kenntniss 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.

ANEXO A – Programação do Arduino

```
/*
```

```
Smoothing
```

```
Reads repeatedly from an analog input, calculating a running
average and printing it to the computer. Keeps ten readings
in an array and continually averages them.
```

```
The circuit:
```

```
– analog sensor (potentiometer will do) attached to analog
input 0
```

```
created 22 Apr 2007
```

```
by David A. Mellis <dam@mellis.org>
```

```
modified 9 Apr 2012
```

```
by Tom Igoe
```

```
This example code is in the public domain.
```

```
https://www.arduino.cc/en/Tutorial/BuiltInExamples/Smoothing
*/
```

```
// Define the number of samples to keep track of. The higher
the number, the more the readings will be smoothed, but the
slower the output will respond to the input. Using a constant
rather than a normal variable lets us use this value to
determine the size of the readings array.
```

```
const int numReadings = 10;
```

```
int readings[numReadings]; // the readings from
                           // the analog input
```

```
int readIndex = 0;         // the index of the
                           // current reading
```

```
int total = 0;             // the running total
```

```
int average = 0;                // the average

int inputPin = A0;

void setup() {
    // initialize serial communication with computer:
    Serial.begin(9600);
    // initialize all the readings to 0:
    for (int thisReading = 0; thisReading < numReadings;
        thisReading++) {
        readings[thisReading] = 0;
    }
}

void loop() {
    // subtract the last reading:
    total = total - readings[readIndex];
    // read from the sensor:
    readings[readIndex] = analogRead(inputPin);
    // add the reading to the total:
    total = total + readings[readIndex];
    // advance to the next position in the array:
    readIndex = readIndex + 1;

    // if we're at the end of the array...
    if (readIndex >= numReadings) {
        // ...wrap around to the beginning:
        readIndex = 0;
    }

    // calculate the average:
    average = total / numReadings;
    // send it to the computer as ASCII digits
    Serial.println(average);
    delay(1); // delay in between reads for stability
}
```


ANEXO B – Curvas de Superfície

Figura 56 – Gráfico de superfície do planejamento 2^4 para GDME preparada com filtro Mitex em leite.

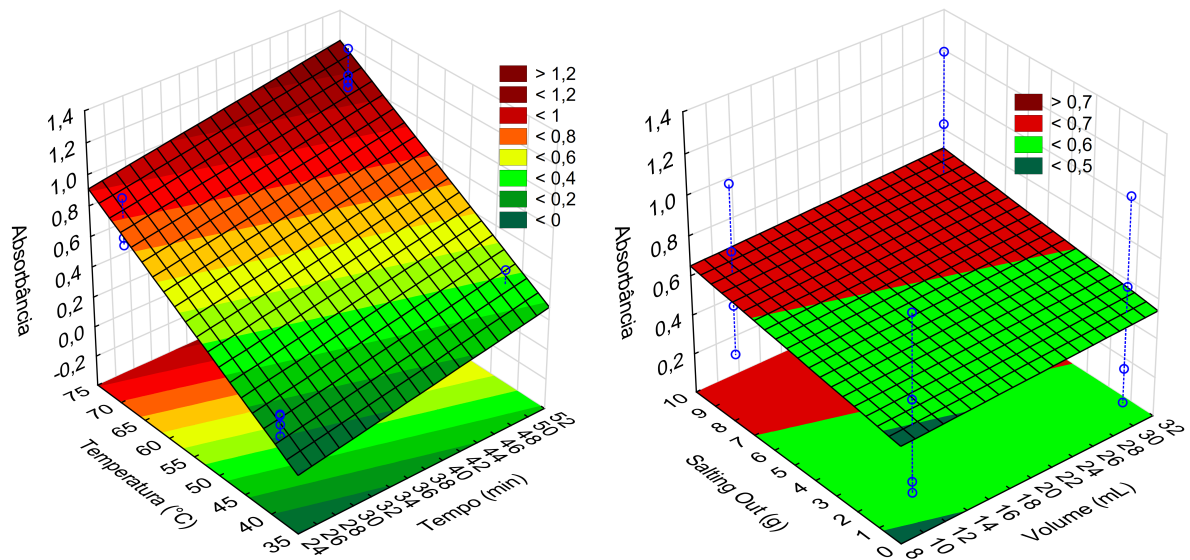


Figura 57 – Gráfico de superfície do planejamento 2^4 para GDME preparada com fita PTFE em leite.

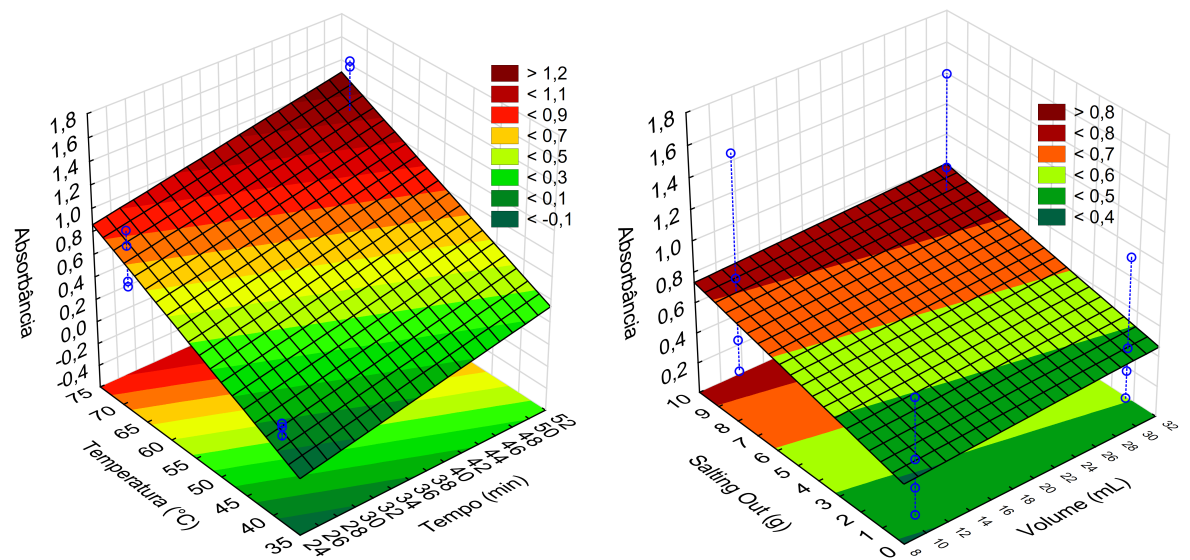


Figura 58 – Gráfico de superfície do planejamento 2^4 para GDME preparada com fita PTFE e ventilação.

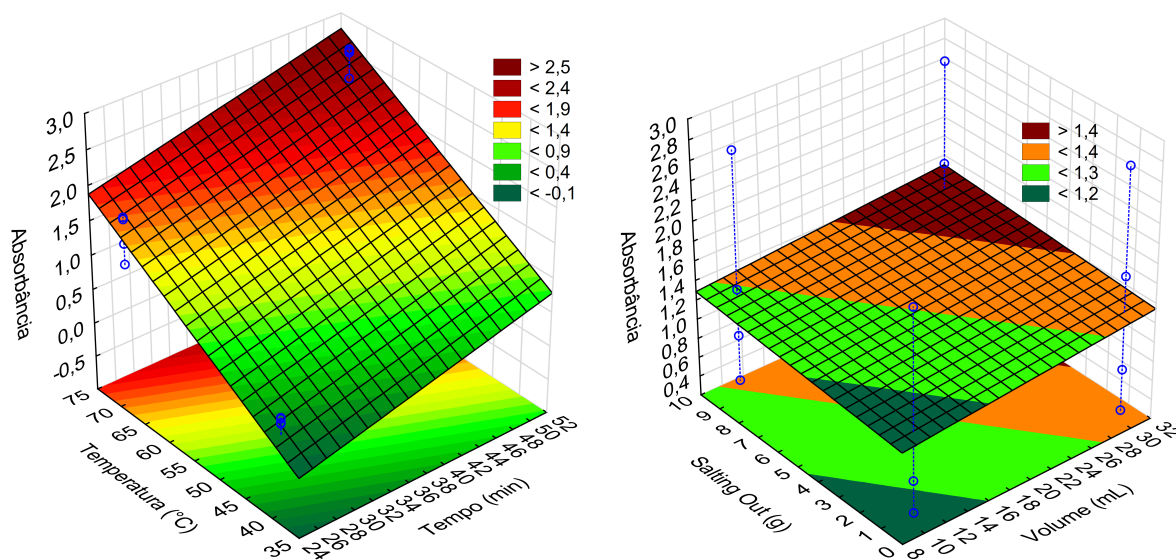


Figura 59 – Gráfico de superfície do planejamento 2^{5-1} em leite integral.

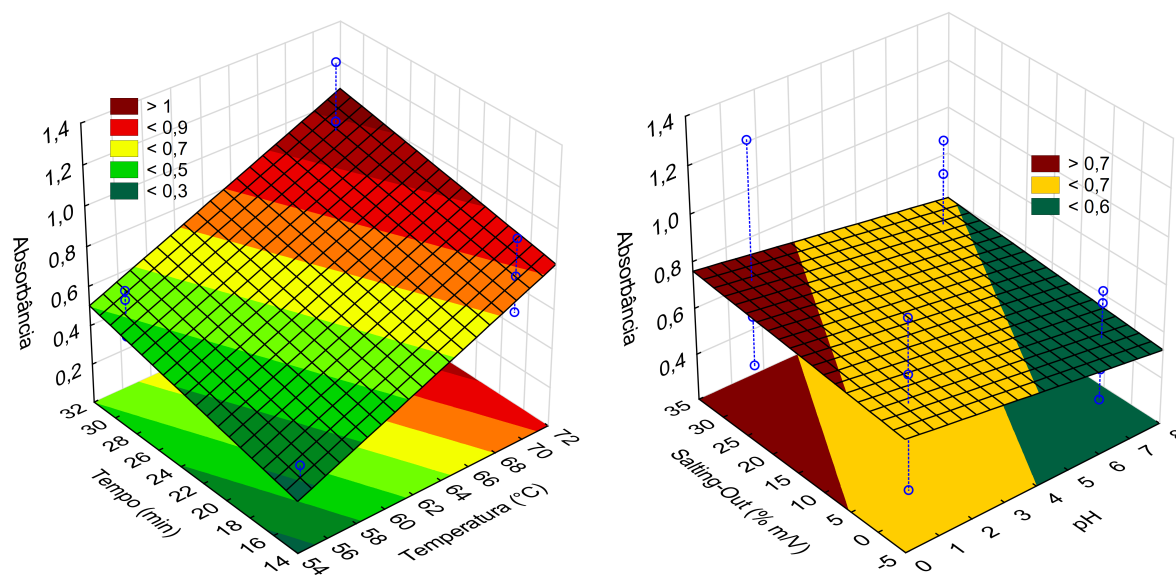
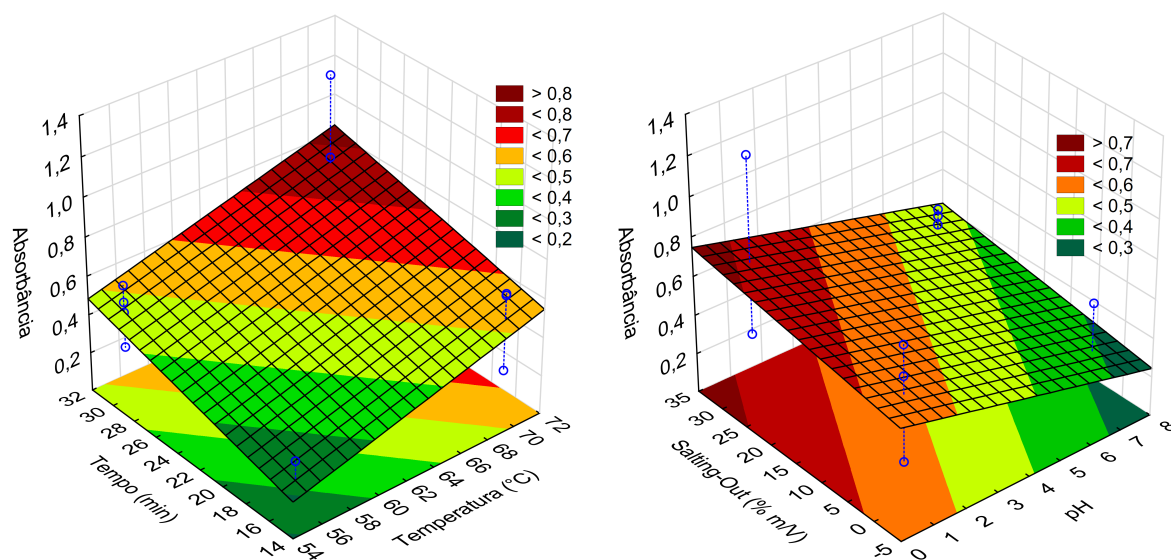
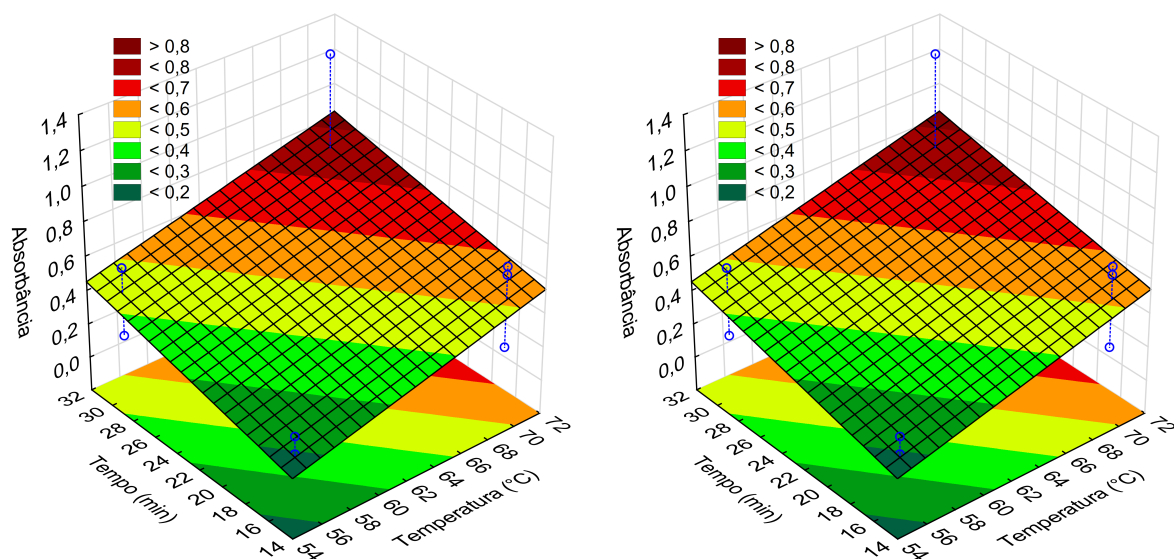
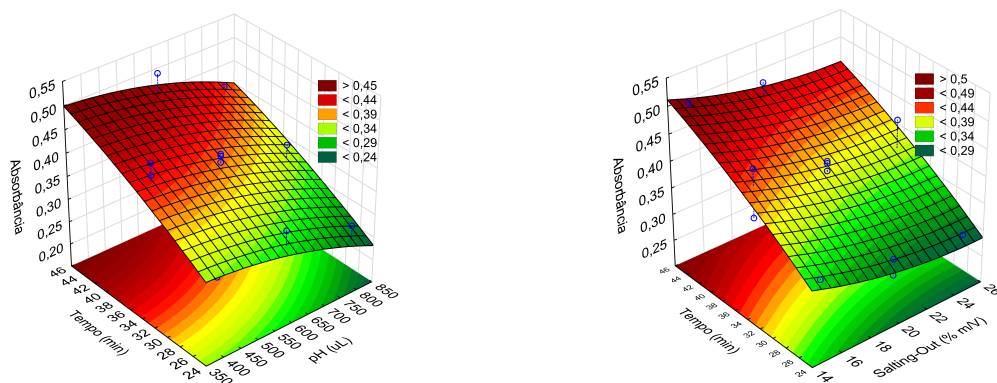


Figura 60 – Gráfico de superfície do planejamento 2^{5-1} em leite semidesnatado.Figura 61 – Gráfico de superfície do planejamento 2^{5-1} em leite desnatado.

ANEXO C – Curvas de Superfície

Figura 62 – Gráfico de superfície para o modelo de refinamento em leite desnatado.



ANEXO D – Métodos Oficiais para Análise de Produtos de Origem Animal

2.13 Detecção de formaldeído

Utilizar o método B da norma AOAC 931.08. Reportar “positivo” caso seja detectada a presença de formaldeído na amostra e “negativo” em caso contrário.

ANEXO E – AOAC 931.08 - Formaldeído em alimentos

A. Preparo de amostra

Se a amostra for sólida ou semissólida, macere 100 g com 100 mL de H_2O em uma almofariz. Transfira para um frasco Kjeldahl de 800 mL, acidifique com H_3PO_4 , adicione 1 mL de excesso, conecte com o condensador através de armadilha e destile lentamente 50 mL. Para leite, dilua 100 mL com 100 mL de H_2O e acidifique e destile para sólidos. Com outros alimentos líquidos, acidifique 200 mL e destile como para sólidos.

B. Teste de ácido cromotrópico

(a) Reagente. Prep. solução saturada de ácido 1,8-diidroquinaftaleno-3,6-dissulfônico (aproximadamente 500 mg/100 mL) em aproximadamente 72% de H_2SO_4 (despeje 150 mL de H_2SO_4 em 100 mL de H_2O e deixe esfriar). A solução é de cor palha clara.

(b) Teste.-Coloque 5 mL de reagente em tubo de ensaio e adicione, com mistura, 1 mL de destilado, 931.08A. Coloque em banho de H_2O fervente por 15 min, e observe durante o período de aquecimento. A presença de HCHO é indicada pelo aparecimento de roxo claro a escuro (profundidade da cor dependendo da quantidade de HCHO presente).

C. Teste de Hehner-Fulton

(Cuidado: Veja notas de segurança sobre ácido sulfúrico e bromo.)

(a) Soluç. oxidante - Adicionar, em pequenas porções, Br- H_2O saturado em volume igual ao H_2SO_4 frio, resfriando durante toda a operação.

(b) Teste. A 6 mL de H_2SO_4 frio adicione 5 mL de destilado, 931.08A, lentamente e com resfriamento. Coloque 5 mL da mistura no tubo de ensaio e adicione, lentamente e com resfriamento, 1 mL de leite sem aldeído, depois 0,5 mL de solução oxidante. Misture. Rosa-púrpura indica HCHO.

ANEXO F – Guia de Controle de Qualidade de Produtos Cosméticos.

Identificação e Doseamento de Formaldeído Livre

Preparo do Reagente de Schiff

Pesar 100 mg de fucsina em um béquer e dissolver em 75 mL de água a 80 °C. Após o resfriamento, acrescentar 2,5 g de sulfito de sódio heptaidratado. Completar até 100 mg L⁻¹. Tempo de conservação: duas semanas.

Procedimento

Pesar analiticamente 2 g de amostra em um béquer de 10 mg L⁻¹. Juntar duas gotas de ácido sulfúrico 1 mol L⁻¹ e 2 mg L⁻¹ de reagente de Schiff. Esse reagente deve estar incolor no momento da utilização. Agitar e deixar reagir durante cinco minutos. O surgimento de uma coloração rosa ou malva, após cinco minutos, indica a presença de uma quantidade de formaldeído superior a 0,01%.

Doseamento Global do Formaldeído por Colorimetria com Acetilacetona

Preparo de Soluções

a) Reagente de acetilacetona

Pesar 150 g de acetato de amônio anidro em um balão volumétrico de 1000 mg L⁻¹. Adicionar 2 mg L⁻¹ de acetilacetona (recentemente destilada a pressão reduzida – 25 mm Hg 25 °C – e que não deve apresentar absorção a 410 nm) e 3 mg L⁻¹ de ácido acético concentrado, completando o volume com água. O pH da solução deve estar em torno de 6,4. Esse reagente deve ser preparado no momento do uso.

b) Reagente sem acetilacetona

Proceder como descrito acima, porém não adicionar a acetilacetona.

c) Solução mãe de formaldeído padrão

Pesar 5 g de formaldeído (37-40%) e transferir para um balão volumétrico de 1000 mg L⁻¹, completando o volume com água.

d) Determinação do título da solução mãe

Pipetar 10 mg L⁻¹ da solução padrão. Adicionar 25 mg L⁻¹ de solução padrão de iodo 0,05M e 10 mg L⁻¹ de solução de hidróxido de sódio 1 mol L⁻¹. Deixar repousar durante cinco minutos. Acidificar com 11 mg L⁻¹ de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹ e dosear o iodo

em excesso com uma solução padrão de tiosulfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em presença de goma de amido como indicador; 1 mg L^{-1} dessa solução de iodo $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ consumida corresponde a $1,5 \text{ mg}$ de formaldeído.

e) Solução diluída de formaldeído padrão

Efetuar sucessivamente uma diluição $1/20$ e depois uma diluição $1/100$ da solução mãe em água; 1 mg L^{-1} dessa solução mãe contém cerca de $1 \text{ } \mu\text{g}$ de formaldeído. Calcular o seu teor exato.

f) Solução amostra

Pesar uma quantidade de amostra de aproximadamente $150 \text{ } \mu\text{g}$ de formaldeído. Transferir para um balão volumétrico de 100 mg L^{-1} . Completar o volume com água e misturar. Verificar se o pH está próximo de 6. Caso contrário, ajustar com solução de ácido clorídrico $0,1\text{M}$. Em um erlenmeyer de 50 mg L^{-1} , transferir 10 mg L^{-1} da solução amostra e 5 mg L^{-1} de reagente de acetilacetona, e adicionar água até o volume de 30 mg L^{-1} .

g) Solução testemunha

A interferência da coloração de fundo na amostra de ensaio é eliminada da seguinte forma: em um erlenmeyer de 50 mg L^{-1} , transferir 10 mg/L da solução amostra e 5 mg L^{-1} de reagente sem acetilacetona, e adicionar água até o volume de 30 mg L^{-1} .

h) Ensaio em branco

Em um erlenmeyer de 50 mg L^{-1} , transferir 5 mg L^{-1} de reagente de acetilacetona, até completar um volume de 30 mg L^{-1} com água.

Procedimento

Agitar as misturas preparadas das soluções de amostra, testemunha e branco. Deixar os erlenmeyers em banho-maria a $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$, durante dez minutos. Esfriar durante dois minutos em um banho de água gelada.

Transferir para um filtro de decantação de 50 mg L^{-1} contendo exatamente 10 mg L^{-1} de 1-butanol. Lavar com 3 a 5 mg L^{-1} de água. Agitar a mistura durante trinta segundos e deixar decantar.

Filtrar a fase butanólica por um filtro separador de fase (ref. Whatman 1PS ou equivalente) para cubetas do espectrofotômetro. Pode-se também centrifugar a 300 rpm durante cinco minutos.

Determinar a absorbância A (A1) a 410 nm do extrato da solução amostra em relação ao extrato da solução testemunha. Da mesma forma, determinar a absorbância A (A2) do extrato do ensaio em branco em relação a 1-butanol.

Nota: Todas essas operações devem ser realizadas no período de 25 minutos a partir do momento em que os erlenmeyers são colocados em banho-maria a $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Curva de Calibração

Transferir 5 mg L⁻¹ de solução padrão diluída e 5 mg L⁻¹ de reagente de acetilacetona para um erlenmeyer de 50 mg L⁻¹. Completar o volume com água, até 30 mg L⁻¹.

Determinar a absorbância (A1) a 410 nm do extrato da solução amostra em relação ao 1-butanol. Continuar o procedimento segundo as indicações para o doseamento e determinar a absorbância em relação ao 1-butanol. Repetir o processo com 10, 15, 20 e 25 mg L⁻¹ de solução padrão diluída.

Para obter o valor do ponto '0' (correspondente à coloração dos reagentes), proceder determinando a absorbância (A2) do extrato do ensaio em branco em relação a 1-butanol.

Construir a curva de calibração após a subtração do valor do ponto '0' de cada uma das absorbâncias obtidas nas soluções anteriores.

ANEXO G – Parâmetros de Impressão.

GDME impressa por FDM utilizando impressora Creality K1C

Foram utilizadas as configurações padrão do software Creality: 0,20 mm Standard Creality K1C 0.4 nozzle, ativando a opção de suporte. A temperatura de impressão foi configurada para o polímero Hyper PLA. As principais configurações foram:

Temperatura do Bico: 220 °C;

Temperatura da Mesa: 50 °C;

Altura da Camada: 0,2 mm;

Altura da Primeira Camada: 0,2 mm;

Perímetros: 2;

Padrão de Superfície Superior: Linha Monótona;

Camadas do Topo: 5;

Espessura da Parede do Topo: 0,8 mm;

Padrão de Superfície Inferior: Monótono;

Camadas de Base: 3;

Densidade do Preenchimento: 15%;

Padrão de preenchimento: Grade;

Suporte: Ativado;

Tipo de Suporte: Normal;

Estilo do Suporte: Padrão.

GDME impressa por SLA utilizando impressora Creality Halot Mage Pro

As principais configurações foram:

Espessura da Camada: 0,05 mm;

Tempo de Exposição: 1,4 s;

Light off Delay: 4 s;

Velocidade do Motor: 5 mm s⁻¹;

Altura de Elevação: 8 mm;

Exposição Inicial: 30 s;

Camada de Exposição Inferior: 4.

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).	