



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DA PARAÍBA
CAMPUS I
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA INDUSTRIAL**

CECILIA XIMENES PEREIRA

**ANÁLISE SCREENING DE CREMES CAPILARES
COM RELAÇÃO À CONCENTRAÇÃO DE FORMOL
UTILIZANDO UM ESPECTRÔMETRO NIR PORTÁTIL**

**CAMPINA GRANDE – PB
2020**

CECILIA XIMENES PEREIRA

**ANÁLISE SCREENING DE CREMES CAPILARES
COM RELAÇÃO À CONCENTRAÇÃO DE FORMOL
UTILIZANDO UM ESPECTRÔMETRO NIR PORTÁTIL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à coordenação do curso de Química Industrial, do Centro de Ciências e Tecnologia, da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito para a obtenção do título de Bacharela em Química Industrial.

Área de concentração: Química Analítica.

Orientadora: Profa. Dra. Simone da Silva Simões

**CAMPINA GRANDE – PB
2020**

É expressamente proibido a comercialização deste documento, tanto na forma impressa como eletrônica. Sua reprodução total ou parcial é permitida exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, desde que na reprodução figure a identificação do autor, título, instituição e ano do trabalho.

P436a Pereira, Cecília Ximenes.

Análise screening de cremes capilares com relação à concentração de formol utilizando um espectrômetro NIR portátil [manuscrito] / Cecilia Ximenes Pereira. - 2020.

38 p.

Digitado.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Universidade Estadual da Paraíba, Centro de Ciências e Tecnologia , 2020.

"Orientação : Profa. Dra. Simone da Silva Simões , Coordenação do Curso de Química Industrial - CCT."

1. Alisamento capilar. 2. Espectroscopia. 3. Química analítica. 4. Quimiometria. I. Título

21. ed. CDD 543

CECILIA XIMENES PEREIRA

**ANÁLISE SCREENING DE CREMES CAPILARES
COM RELAÇÃO À CONCENTRAÇÃO DE FORMOL
UTILIZANDO UM ESPECTÔMETRO NIR PORTÁTIL**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à coordenação do curso de Química Industrial do Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba, como requisito para a obtenção do título de Bacharela em Química Industrial.

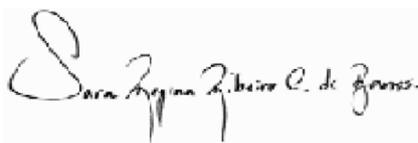
Área de concentração: Química Analítica.

Aprovado em: 13/ 11/ 2021

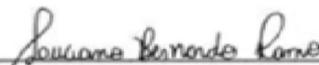
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dra. Simone da Silve Simões (Orientadora)
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Prof. Dra. Sara Regina Ribeiro Carneiro
Universidade Estadual da Paraíba (UEPB)



Msc. Luciano Bernardo Ramo
Universidade Federal da Paraíba (UFPB)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, que foi minha maior força nos momentos de angústia e desespero. Sem ele, nada disso seria possível. Obrigada, senhor, por colocar esperança, amor e fé no meu coração.

Sou grato aos meus pais, João do Rosário e Teresa da Cruz, pelo amor incondicional, pelas orações, cuidados, ensinamentos e também aos meus irmãos pela ajuda e apoio.

As minhas famílias, que contribuíram de forma direta e indireta ao longo desta jornada.

Agradeço de coração a minha orientadora professora Simone da Silva Simões, pela amizade, dedicação, paciência, por nunca ter desistido de mim. Manifesto minha imensa gratidão por ter dando apoio e sugestões nas realizações deste trabalho.

Agradeço ao Núcleo de Química Analítica Avançada do Estado de Pernambuco (NUQAA-PE) e o Laboratório de Combustíveis da UFPE (LAC-UFPE) pelo empréstimo de equipamento NIR portátil que viabilizou o desenvolvimento deste trabalho.

Um agradecimento muito especial para Gaspar da Costa Martins que sempre me ajudou me dando força e apoio para superar as dificuldades da graduação.

Aos meus Verdadeiros amigos: Leonisia, Fidélia, Genetrix, Marciana, Jacinta Vito, Maria Fatima e todos amigos Timorenses pela amizade, carinho, respeito e suporte quando preciso.

Também agradeço a Mayara que sempre me ajudou com sua imensa experiência desde o início deste projeto de pesquisa.

Por fim aos colegas que me acompanharam na UEPB desde o início: Gabriel Monteiro, Moises, Julia, João, Amaro, Josefina e também a turma Química Industrial período 2016, pelas trocas de ideias e ajuda mútua. Juntos conseguimos avançar e ultrapassar todos os obstáculos.

A todos, muito obrigada!

RESUMO

A padronização da beleza em relação à estética capilar, faz do alisamento de cabelos um serviço muito requisitado em salões de beleza. No entanto, essa prática pode levar a sérios danos à saúde, caso o produto utilizado contenha formol em concentração superior a recomendada pela legislação (0,2% m\m). Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo desenvolver um método simples e confiável baseado em um espectrômetro NIR portátil para distinguir entre formulações capilares seguras das que estão fora das especificações em relação à concentração de formol. Para isso, um conjunto de 83 amostras, composto por 30 amostras de creme puro, 15 amostras com concentração acima da permitida e 38 amostras com concentração abaixo da permitida foram analisadas. Os espectros foram registrados utilizando um espectrômetro NIR portátil. Foram desenvolvidos métodos de reconhecimento de padrões. A partir do método exploratório de análise em componentes principais (PCA) não foi possível perceber os agrupamentos naturais entre as amostras. Já o modelo de reconhecimento de padrões construído, PLS-DA, mostrou uma taxa de 89,57% de acerto na etapa de treinamento e 93,18% na etapa de teste. Mostrando a possibilidade de uso do espectrômetro NIR portátil para análises de fiscalização quanto a concentração de formol em cremes capilares de maneira rápida.

Palavras-chave: Alisamento capilar. Espectroscopia. Química analítica. Quimiometria.

ABSTRACT

The standardization of beauty in relation to hair aesthetics makes hair straightening a much-requested service in beauty salons. However, this practice can lead to serious damage to health, if the product used contains formaldehyde in a concentration higher than recommended by law (0.2% m \ m). Given the above, this work aims to develop a simple and reliable method based on a portable NIR spectrometer to distinguish between safe capillary formulations from those that are out of specification in relation to formaldehyde concentration. For this, a set of 83 samples, consisting of 30 samples of pure cream, 15 samples with a concentration above the allowed and 38 samples with a concentration below the allowed, were analyzed. The spectra were recorded using a portable NIR spectrometer. Pattern recognition methods have been developed. From the exploratory method of principal component analysis (PCA) it was not possible to perceive the natural groupings between the samples. The constructed pattern recognition model, PLS-DA, showed a rate of 89.57% correctness in the training stage and 93.18% in the testing stage. Showing the possibility of using the portable NIR spectrometer for quick analysis of the formaldehyde concentration in formaldehyde creams.

Keywords: Hair straightening. Spectroscopy. Analytical chemistry. Chemometrics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Fórmula estrutural do formaldeído	12
Figura 2- Equipamento de Micro NIR Portátil.....	16
Figura 3- Gráfico representativo da PCA, componentes principais e de outliers nos dados.	19
Figura 4- Representação esquemática do PLS-DA	20
Figura 5- Um exemplo do gráfico de dispersão	21
Figura 6- Ilustra a preparação das amostras	24
Figura 7- MicroNir portátil.....	25
Figura 8- Espectros brutos.....	26
Figura 9- Gráficos da análise em componentes principais A) Qresidual x T2 de Hotelling, (B) Scores de PC1 vs PC2 e elipse de confiança e (C) Scores de PC1 Por amostra	27
Figura 10- Espectros pre-processados.	28
Figura 11- Gráfico de T2 de Hrotelling x Qresidual x amostras (A) com todas as amostras e (B) sem a presença da amostra anômala (em rosa).....	28
Figura 12- Gráfico dos valores previstos para cada amostra do conjunto de treinamento e teste	29

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
2	OBJETIVOS	10
2.1	OBJETIVO GERAL	10
2.2	OBJETIVOS ESPECIFICOS	10
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	11
3.1	CREMES ALISANTES CAPILARES	11
3.2	FORMOL.....	12
3.3	METODOS ANALITICOS PARA IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE FORMOL EM CREME CAPILARES.....	15
3.4	ESPECTROSCOPIA NIR	15
3.5	QUIMIOMETRIA	17
3.5.1	Métodos de reconhecimento de padrões.....	17
3.5.1.1	<i>Não-supervisionado</i>	18
3.5.1.2	<i>Métodos de reconhecimento de padrões supervisionados</i>	19
3.6	PARAMETROS DE VALIDACAO DOS MODELOS	21
4	METODOLOGIA	23
4.1	LOCAL DA PESQUISA	23
4.2	EXPERIMENTAL.....	23
4.3	ESPECTROSCOPIA NIR	24
4.4.	CONSTRUÇÃO DOS MODELOS	25
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
6	CONCLUSÃO	30
7	PERSPECTIVAS	31
	REFERÊNCIA	32
	APÊNDICE 1	37
	APÊNDICE 2	38

1 INTRODUÇÃO

Cosméticos são preparações constituídas por substâncias naturais ou sintéticas, de uso externo nas diversas partes do corpo humano e que tem como objetivo, exclusivo ou principal, a limpeza, correção de odores, estética ou proteção. Dentre os cosméticos encontram-se os produtos capilares são um tipo de cosmético e são classificados, em função do risco, em produtos de risco 1 e risco 2. De acordo com a classificação da ANVISA (RDC 211/2005), este tipo de cosmético pertence à classe dos produtos de grau de risco 2, o qual a comercialização só pode ser realizada após a apresentação dos resultados de avaliações de segurança ou eficácia pela empresa produtora, à ANVISA (BRASIL, 2005). Os critérios para esta classificação são definidos em função da probabilidade de ocorrência de efeitos indesejáveis, devido ao uso, formulação, finalidade e áreas do corpo a que se destinam (BRASIL, 2015).

Os componentes de alguns cremes capilares atuam diretamente sobre a estrutura do fio de cabelo, mais precisamente na região do córtex. Eles agem rompendo as ligações dissulfídicas, o que deforma a fibra rapidamente e a deixa sem elasticidade. Para em seguida fixá-las na forma desejada pela reconstrução dessas ligações por aplicação de um agente neutralizante, recolocando a queratina dentro do córtex e reorganizando as escamas da cutícula capilares e selando o fio de cabelo, fazendo com que o mesmo adquira o formato liso de forma duradoura (VARELA, 2007; MELLO, 2010).

Os cremes alisantes capilares convencionais geralmente tem como base o hidróxido de sódio, tioglicolata de amônia e hidróxido de guanidina. A partir de 2003, aparecerem no mercado os produtos denominados escovas progressivas são classificadas de grau 2 que utilizam formaldeído.

Formol é um dos produtos de beleza para o alisamento dos cabelos que gera riscos, já que possui elementos químicos, como o metanal, que causa alguns prejuízos como irritação, é inflamável, tóxico, e pode acarretar o surgimento de câncer. Isto porque o formol pode provocar alterações no DNA, o que resulta na proliferação de células anormais e, conseqüentemente, câncer. Conforme o artigo 2º, da Lei nº 6.437, de 20 de agosto de 1977 (BRASIL, 1977), a adição de formaldeído a produtos cosméticos acabado em salões de beleza ou de qualquer outro estabelecimento, acarreta risco à saúde da população e configura infração sanitária. Assim, a ANVISA publicou a Resolução RDC nº 15/2013, que definiu o uso do formol em produtos cosméticos apenas como como a

gente endurecedor de unhas numa concentração de 5% ou como agente conservante de cabelo em concentração de até 0,2%.

Diante do exposto, o presente trabalho aborda um problema relacionado ao uso de formaldeído em cosméticos que ainda é um caso de grande importância em termos de saúde e segurança para o consumidor. Deste modo, propõe-se o desenvolvimento de modelos de reconhecimento de padrões supervisionados com o uso da espectroscopia NIR para identificar preparações de cremes capilares que estejam acima das concentrações preconizadas pelos órgãos reguladores.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Utilizar o espectrômetro NIR portátil para verificar adequação de preparações de cremes capilares quanto à concentração de formol estabelecida de pelos órgãos reguladores.

2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Encontrar o melhor pré-processamento para os modelos de reconhecimento de padrões.
- Desenvolver e validar um modelo de reconhecimento de padrões supervisionado para identificar formulações com concentração de formol acima da especificada pelos órgãos reguladores.
- Avaliar a adequação do espectrômetro NIR portátil para diferenciar formulações dentro e fora das especificações em termos de concentração de formol.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 CREMES ALISANTES CAPILARES

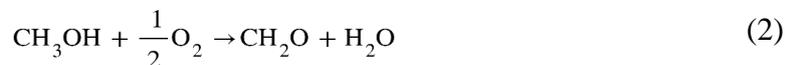
Crems alisantes capilares são cosméticos utilizados para alisar, suavizar ou abrandar a dimensão do cabelo em um determinado período de tempo. O mesmo precisa ser registrado obrigatoriamente e em sua composição há a presença de amaciantes, relaxantes e desfrisantes (BRASIL, 2007). Aqueles que apresentam risco nível 2, são caracterizados por apresentarem elevado risco a saúde, sendo necessário indicadores de segurança e guias de uso em seu rótulo de acordo com a resolução nº 211/05 da ANVISA (BRASIL, 2005).

Nos anos 2000, surgiram no mercado uma mistura formada de creme contendo formaldeído, que alisavam os cabelos e os deixavam com muito brilho nas primeiras aplicações. Atualmente, a utilização de formaldeído em cosméticos é proibida, pois o mesmo apresenta evidência de carcinogenicidade, que pode afetar tanto o profissional que aplica o produto, quanto o cliente que o está inalando (BEDINO, 2003; BRASIL, 2007, 2009; INCA, 2015).

A reação global que acontece no processo de alisamento é aquela que o formol atua como o agente que contribui para reestruturação do fio de cabelo por meio da adição nucleofílica do grupo tiol (-SH-) com auxílio da carbonila do aldeído. Desse modo, as pontes dissulfídicas são estabelecidas contendo um grupo metilênico entre os átomos de enxofre, (DRAHAL, 2010; PINHEIRO, 2010).

A equação 1, demonstra o processo de relaxamento capilar em que na primeira etapa ocorre a redução da ligação dissulfeto (S_2), que é obtida pela ação do ácido tioglicólico na presença de uma solução de amônia, etapa conhecida como “relaxamento”. Os grupos (-SH-) reagem com o formaldeído, gerando ligações covalentes fortes do tipo (S-C), etapa conhecida como “neutralização”. O formaldeído nesta etapa age como um aditivo fixador, reagindo com diversos grupos funcionais da estrutura da queratina, entre eles a carbonila (C=O), hidroxila (OH-), amina, amida, tiol (-SH-) e anéis aromáticos, formando ligações cruzadas ou pontes metilênicas dependendo da disposição destes grupos funcionais e do pH do veículo fixador (PINHEIRO, 2004; KIERNAN, 2000; DRAHAL, 2020; PINHEIRO, 2010), como expressado na equação 1.

O formaldeído é produzido a partir da oxidação catalítica do metanol, os catalisadores metálicos geralmente utilizados são Ag, Cu ou óxidos de metais, como expressado na equação 2 a oxidação do metanol à formaldeído



A produção industrial do formaldeído envolve a reação de metanol com o O₂ do ar no reator, onde se encontra o catalisador, depois de terem ambos passado pelo vaporizador, seguindo da saída do formaldeído na forma de gás no reator, ele passa por alguns processos complementares, para que ocorra a purificação e solubilização do composto (COELHO *et al.*, 2009). Sua formação natural ocorre na troposfera, durante a oxidação de hidrocarbonetos, reagindo com os radicais hidroxila e ozônio. Também é formado nos estágios iniciais da decomposição de resíduos vegetais no solo (CETESB, 2011).

Devido a sua instabilidade e reatividade no estado gasoso, é vendido em solução aquosa de 30-50% (m/m), conhecida como formalina, geralmente a 37%. A formalina é a junção do formaldeído com o metanol, variando sua proporção na mistura de 8-15%. O metanol tem a função de estabilizar o formaldeído, pois os aldeídos em solução aquosa tendem a se polimerizar. A formalina é incolor e polar, solúvel em água e insolúvel em solventes apolares (COELHO, GUEDES, BASTOS, 2009).

O formaldeído, vem sendo utilizado em alisantes capilares em concentração de 0,4 a 29,75% (CHORILLI *et al.*, 2007). Por causa da solubilidade do formol em água, ele é rapidamente absorvido no trato respiratório, gastrointestinal e metabolizado. Embora o formol ou seus metabólitos sejam capazes de penetrar na pele humana, a absorção térmica é mais leve, porém pode induzir a dermatites de contato (INCA, 2015). Na exposição crônica, este composto pode causar danos irreversíveis para o trato respiratório e olhos, distúrbios menstruais, aumento nas taxas de aborto e uma diminuição no crescimento fetal (KERSEMEKERS *et al.*, 1995).

Em relação aos riscos do uso do formol, quanto mais elevada concentração, maior será os danos causados tanto para o profissional quanto para os clientes, devido à inalação dos gases, contato direto com a pele e olhos e/ou pela ingestão. Os efeitos da exposição ao formol por diversas áreas do corpo, depende da concentração (Tabela 1).

Tabela 1-Relação dos efeitos resultantes da exposição ao formol.

Efeito	Concentração de formaldeído (ar) – ppm
Detecção de odor	0,05 – 1,5
Irritação dos olhos	0,05 – 2,0
Irritação da via áreas superiores	0,10 – 25
Efeitos da via aérea inferior/pulmonares	5 – 30
Inflamação e edema pulmonar	50 – 100
Morte	>100

Fonte: Adaptado de Coelho, Bastos, 2009

Devido a isto, os órgãos reguladores estabelecem limites para as concentrações de formol em diversas situações e produtos. A Associação de Saúde e Segurança Ocupacional (OSHA, do inglês *Occupational Health and Safety Association*), dos Estados Unidos, a Agência Internacional de Pesquisa em Câncer (IARC, do inglês *International Cancer Research Agency*), e a Agência de proteção Ambiental (EPA, do inglês *Environmental Protection Agency*) classificam o formol como irritante e de potencial cancerígeno, estabelecendo o limite máximo de exposição contínuo a 5 ppm. Enquanto o Instituto Nacional de Saúde ocupacional (NIOSH, do inglês *National Institute of Occupational Health*), também dos Estados Unidos, recomenda o limite máximo presente no ar de 0,1 ppm/15M (BÁRBARA, MIYAMARU, 2008). Além disso, a ANVISA relata que o formaldeído em contato com o couro cabeludo pode causar danos, como irritação da pele, queimaduras e tóxico.

A Resolução da Diretoria Colegiada da ANVISA – RDC nº 36, de 17 de junho de 2009 dispõe sobre a proibição, a exposição, a venda e a entrega ao consumo de solução a 37% de formaldeído em drogaria, farmácia, supermercado, armazém e empório, loja de conveniência. Esta resolução combate e coíbe o uso indiscriminado de formaldeído associado ou adicionado a produtos capilares com o objetivo de alisar os cabelos (BRASIL, 2009). Os efeitos nocivos decorrentes da utilização de formaldeído em produtos capilares para alisamento dos cabelos ameaçam, principalmente, a saúde de quem manipula ou adiciona a substância aos produtos, do aplicador da mistura, e também, ameaça à saúde do indivíduo no qual o produto é aplicado. Mesmo diante de todos os riscos, ainda existem salões de beleza que utilizam o produto, expondo os consumidores aos riscos (LORENZINE, 2010; MACAGNAM, SARTORI, CASTRO, 2010).

3.3 METODOS ANALITICOS PARA IDENTIFICAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE FORMOL EM CREME CAPILARES.

A cromatografia líquida é uma das metodologias analíticas relatadas na literatura que tem sido utilizada para o controle qualidade de produtos capilares. Barros *et al* (2015), utilizou este método para identificação e quantificação do formaldeído (FA) como conservante, para isso as amostras foram diluídas com uma solução de tetrahydrofurano:água (9:1), seguido de derivatização com 2,4 DNFI (dinitrofenilhidrazina) em meio ácido e estabilizado com adição de solução tampão de citrato. A detecção foi realizada em 345nm, com um tempo de retenção menor que 10 minutos. O método mostrou características adequadas para a determinação de FA como conservante em produtos capilares e cosméticos.

A espectroscopia também pode ser utilizada para a identificação e quantificação de formol em cremes capilares. Silva *et al* (2019) utilizaram a espectroscopia e reagente de Schiff para quantificar e qualificar da presença do formol em produtos cosméticos alisantes capilares. Foram analisados quatro amostras de diferentes marcas de alisantes capilares que afirmavam não conter formaldeído na sua formulação. No entanto, a partir da análise realizada foi observado que apresentavam concentrações de formol variando entre 2,48% a 4,70%, ou seja, acima do estabelecido pelo ANVISA. Já Felix *et al* (2018) desenvolveram um método espectrofotométrico com a base na reação do formaldeído com a acetilacetona (Reação de Hantzshen) para quantificação do teor de formaldeído em amostras de alisantes capilares usados em escova progressiva. As metodologias foram baseada nas medidas de absorvância da curva padrão e análises de amostras. Foram apresentados nos resultados com três amostras permitidas pela ANVISA e duas amostras que apresentaram concentrações acima do valor estabelecido. Além desses, Lima e Benite (2017) utilizaram a técnica ressonância magnética nuclear (RMN) que permitiu a determinação de formaldeído e tioglicolato de amônio em cosméticos. As amostras analisadas apresentaram teor de formaldeído de 0,07% e ácido tioglicólico e seus sais de 11%, resultados que estão dentro do padronizado pelos órgãos reguladores.

3.4 ESPECTROSCOPIA NIR

A espectroscopia NIR pode ser definida como um tipo de espectroscopia vibracional estabelecida pelo o uso da radiação eletromagnética região de 780 a 2500 nm.

A energia dos fótons emitida por este tipo de radiação não é suficiente para causar transições eletrônicas nas moléculas, no entanto esta energia é capaz de promover as moléculas para os seus estados vibracionais excitados mais baixos, como ocorre na região do infravermelho médio (MIR, do inglês, *Mid Infrared*) (PASQUINI, 2003). O uso da espectroscopia NIR é vantajoso pelo fato de ser uma técnica analítica não destrutiva, e que a instrumentação utilizada apresenta relativamente um custo menor quando comparado a outras técnicas analíticas instrumentais, como as cromatográficas. Os equipamentos NIR podem ser construídos utilizando sistema ópticos semelhantes aos que operam na região do UV-Vis (SKOOG *et al.*, 2006). É uma tecnologia mais robusta, pois possuem sistema óptico menos sensível à umidade do ar. Os espectrômetros NIR podem ser fabricados em menor dimensão facilitando o transporte e modo operacional, como é o caso do equipamento utilizado neste trabalho. O MicroNIR é um espectrômetro do tipo Filtro Linear Variável (LVF do inglês, *Variable Linear Filter*) com a fonte da luz halógena, o sistema óptico de coleta de espectros (*Diode Array*) e sua eletrônica é facilmente ligada a um dispositivo alimentado por USB (computador e *16ablete*). Este tipo de equipamento apresenta alguns benefícios em relação aos equipamentos de bancada, tais como, ser mais leve, robusto, sem partes móveis, ultracompacto e prático. Além disso, é ideal para medidas em campo, pois permitem facilidade de uso em um ambiente on-line ou de laboratório.

Figura 2- Equipamento de Micro NIR Portátil



Fonte: Adaptado pelo Astro 34, 2019

Os espectros NIR estão diretamente relacionados com as propriedades físicas e químicas de uma amostra, assim como o espalhamento da radiação, que depende

diretamente da microestrutura do material a ser analisado (MARQUES, *et al.*, 2017). As bandas de absorção que compõem os espectros NIR são em sua maioria resultantes de sobretons e combinações provenientes de transições vibracionais dos grupos funcionais fundamentais que ocorrem na região do MIR, especialmente em grupos funcionais em ligações -NH, -CH, -OH e -SH (SKOOG *et al.*, 2006, NICOLAI *et al.*, 2014). As bandas de absorção na região do NIR são sobrepostas e possuem fraca intensidade, são cerca de 10 a 1000 vezes menos intensas que as do MIR, e o uso de fontes de radiação e detectores de alta intensidade permitem que a relação sinal ruído não seja comprometida na faixa espectral do NIR (HONORATO, 2006). No entanto, em geral, necessita de técnicas matemáticas e estatísticas para o aproveitamento desses sinais para medidas analíticas.

3.5 QUIMIOMETRIA

A quimiometria é o campo de estudo onde são utilizados mecanismos estatísticos, matemáticos e computacionais com o objetivo de conseguir se obter o maior número de informações de dados a respeito de uma determinada amostra química (DE SOUZA, POPPI, 2012). O uso da quimiometria requer a comparação direta com o método de referência a fim de verificar a certeza dos resultados, uma vez que a quimiometria está aliada aos métodos instrumentais podem vir a ser uma excelente ferramenta analítica rápida, não destrutiva e barata. (ARAUJO *et al.*, 2008; CHEN *et al.*, 2011; DANTAS, 2015; FERREIRA, 2015).

De forma geral, os métodos quimiométricos podem ser classificados em três áreas principais, o planejamento de experimento, reconhecimento de padrões e calibração multivariada (GELADI, 2003). Neste trabalho, nos limitaremos a discutir os métodos de reconhecimento de padrões por terem sido utilizados para o desenvolvimento da pesquisa.

3.5.1 Métodos de reconhecimento de padrões

As técnicas de reconhecimento de padrões (RP) têm o objetivo de identificar semelhanças e diferenças naturais que são responsáveis pela formação de agrupamentos em um espaço multidimensional. Esses métodos são bastante aplicados em análises de alimentos e também em diversas áreas como na detecção de adulterações e falsificações, na identificação da origem e diferenciação de um produto a partir de seus perfis químicos

(ARAÚJO *et al.*, 2008; FRANCO *et al.*, 2009; PORTUGAL *et al.*, 2016). Os métodos de reconhecimento de padrões podem ser classificados em duas categorias:

- Não supervisionado (RPNS): No qual o objetivo é avaliar a presença de similaridades ou diferenças entre as amostras, sem utilizar o conhecimento dos elementos das classes. Como exemplo de RPNS pode-se citar a Análise de Agrupamento Hierárquico (HCA – do inglês *Hierarchical Cluster Analysis*) e a Análise de Componentes Principais (PCA – do inglês *Principal Component Analysis*) (BARROS NETO *et al.*, 2006).

3.5.1.1 Não-supervisionado

Dentre os métodos Não-supervisionados, foi utilizado nesse trabalho, a PCA é conhecida como a base da análise multivariada. Sua finalidade principal é reduzir dimensionalidade dos dados através da mudança variáveis originais em suas Componentes Principais (PCs), que são um conjunto de vetores ortogonais não-correlacionados capazes de explicar a maior da variância dos dados originais (WOLD, 1987; JOLLIFE, 1986; CHATFIELD, 2013). As PCs são construídas em ordem decrescente de variância, por isso, geralmente as informações mais relevantes se concentram nas primeiras componentes, facilitando a interpretação dos dados (CORREA & FERREIRA, 2007).

Os resultados da PCA podem ser interpretados como a projeção dos dados originais em um espaço dimensional reduzido que consegue representar os padrões de similaridade existentes entre amostras. Essa compressão dos dados é possível devido a capacidade da PCA de agrupar as variáveis que fornecem informações semelhantes (FERREIRA, 2015).

O método da PCA pode ser representado como a decomposição da matriz original X em duas novas matrizes, como mostra a equação 3 (MARRETO, 2007):

$$\mathbf{X} = \mathbf{TP}^T + \mathbf{E} \quad (3)$$

Onde:

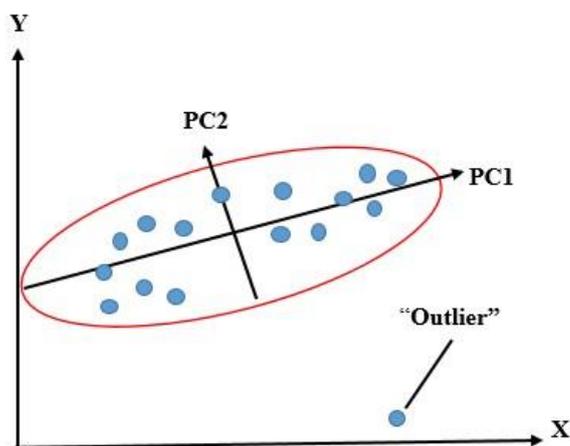
T : é a matriz dos *scores*, representa as amostras como pontos de acordo com suas coordenadas em cada PC através de gráficos de coordenadas bidimensionais ou tridimensionais;

P^T : é a matriz de *loadings* ou pesos, representa o peso de cada variável original na formação dos novos eixos.

E: são os resíduos, visto que não é possível explicar 100% da variância dos dados.

Através da análise do gráfico de *scores* de uma PCA também é possível fazer a identificação da presença de amostras com comportamento anômalo, chamadas de *outliers* (figura 3). Essas amostras podem influenciar fortemente o resultado das análises quimiométricas, por isso deve ser reavaliadas e retidas do conjunto dos dados, caso necessário (BRO & SMILDE, 2014; ABDI & WILLIAMS, 2010).

Figura 3- Gráfico representativo da PCA, componentes principais e de outliers nos dados.



Fonte: Adaptado de Oliveira (2018)

- Supervisionado (RPS): tem como finalidade prever se uma amostra desconhecida pertence a uma classe conhecida. Neste caso, é necessário um conjunto de treinamento com o objetos de categorias conhecidas para elaboração de modelos que sejam capazes de classificar as amostras nas classes modeladas. Como exemplo de RPS pode-se citar a Moldagem Independente e Flexível por Analogia de Classes (SIMCA – do inglês *Soft Independent Modeling of Class Analogy*) e a Análise Discriminante por Regressão de Mínimos Quadrados Parciais (PLS-DA – do inglês *Discriminant Analysis by Least Squares Regression*) (BEEBE *et al.*, 1998; BRUNS *et al.*, 2007).

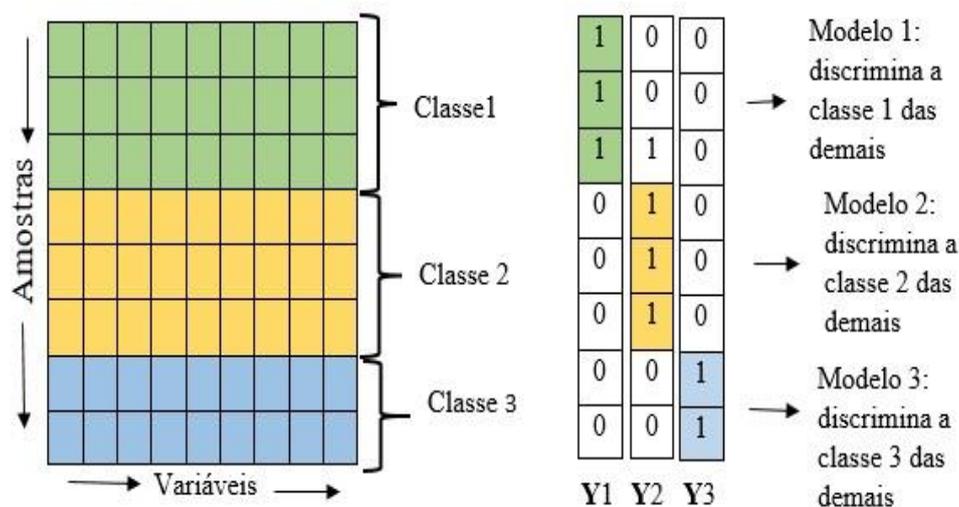
3.5.1.2 Métodos de reconhecimento de padrões supervisionados

A Moldagem Independente e Flexível por Analogia de Classes (SIMCA do inglês – *Soft Independent Modeling of Class Analogy*) é uma técnica que utiliza uma PCA para cada classe definida e verifica a distância das amostras em relação a cada uma das classes, para definir se uma amostra desconhecida pode ser atribuída a alguma classe e em qual ou quais delas (MASSART *et al.*, 2005). A quantidade ótima de componentes principais

deve ser escolhida para cada classe separadamente, conforme um procedimento de validação adequado (ESBENSEN, 2002; MASSART *et al.*, 2005).

O PLS é conhecido originalmente como um método de regressão originalmente utilizado para modelos de calibração multivariada, sendo aplicado a diversos trabalhos (YONG *et al.*, 2012). O PLS aliado a Análise Discriminante (DA) tem sido utilizado como método de classificação, onde vetor (ou matriz) Y se caracteriza como o valor de índice de classe 0 ou 1. A principal diferença entre o PLS utilizado para regressão e o PLS-DA, utilizado para classificação, está no vetor Y que neste segundo caso ao invés de conter os valores do parâmetro de interesse (como exemplo, concentração) é um vetor de atributo. Assim, se atribui o valor 1 para as amostras que pertencem à classe de interesse e 0 para as demais classes (SUN, 2009; SAVORANI, 2013).

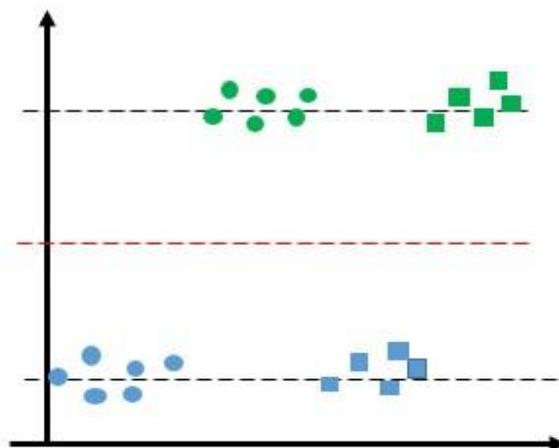
Figura 4- Representação esquemática do PLS-DA



Fonte: Adaptado de Martins (2015)

Neste caso, no modelo 1, as amostras que pertencem à 1 apresentarão dispersão no gráfico de estimativa do valor de classe em torno de 1, e as amostras que pertencem às demais classes apresentarão dispersão em torno de 0.

Figura 5- Um exemplo do gráfico de dispersão



Fonte: Adaptado de Martins (2015)

A linha tracejada em vermelho (---), na figura 5, representa o limite de discriminação entre as classes. Amostras que apresentarem valor de classe acima do valor do limite de discriminação é classificada como relacionado à classe 1, de outra forma, amostras que apresentarem valor de classe menor que do limite de discriminação é classificada como relacionado à classe 0 (MARTINS, 2015).

O limite de discriminação possui um valor entre 0 e 1. Caso as dispersões das classes 0 e 1 tiverem variâncias similares e não houver erros sistemáticos esse limite terá valor máximo de 0,5. É calculado com base no teorema de Bayes, assumindo que os valores estimados de y seguem uma distribuição similar ao que será observado em amostras futuras. Sua finalidade é identificar o limite entre as classes para evitar erros nas classificação (WISE, 2006).

3.6 PARAMETROS DE VALIDACAO DOS MODELOS

A capacidade preditiva de um modelo PLS-da pode ser avaliada por parâmetros como exatidão, sensibilidade e especificidade.

A exatidão de um modelo de regressão pode ser obtida utilizando o erro médio quadrático de calibração (RMSEC do inglês, *Root Mean Squared Error of Calibration*) e de previsão (RMSEP do inglês, *Root Mean Squared Error of Prediction*), conforme as equações 4 e 5 (FERREIRA, 2015):

$$RMSEC = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^I (y_i - \hat{y}_i)^2}{I - A}} \quad (4)$$

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^I (y_i - \hat{y}_i)^2}{I}} \quad (5)$$

Onde y_i é o valor de referência, \hat{y}_i é o valor previsto para a amostra i , I é o número de amostras utilizadas na validação cruzadas e A é o número de variáveis latentes menos um, quando os dados são centrados na média. Para os modelos de classificação, além do RMSEC e RMSEP é possível utilizar a área sob a curva (AUC) de característica de operação do receptor (ROC). Nessa curva é significada a taxa de verdadeiro positivo em relação à taxa de falso positivo para um limiar de decisão variável. A precisão é dada pela proporção de verdadeiros positivos e verdadeiros negativos sobre o número total de casos examinados (BONA, MARÇO, VALDERRAMA, 2018).

A sensibilidade é a habilidade do modelo classificar adequadamente as amostras previstas para estarem em uma classe como amostras pertencentes a essa classe. Já a especificidade ou seletividade é a capacidade do modelo em identificar as amostras previstas para estarem nas demais classes como amostras não pertencentes a classe em questão. A sensibilidade e especificidade são definidas nas equações 6 e 7, respectivamente (BRERETON, 2018)

$$\text{Sensibilidade} = \frac{TP}{TP + FN} \quad (6)$$

$$\text{Especificidade} = \frac{TN}{FP + TN} \quad (7)$$

Onde TP é a taxa de verdadeiro positivo; FP é a taxa de falso positivo, TN é a taxa de verdadeiro negativo e FN é a taxa de falso negativo.

4 METODOLOGIA

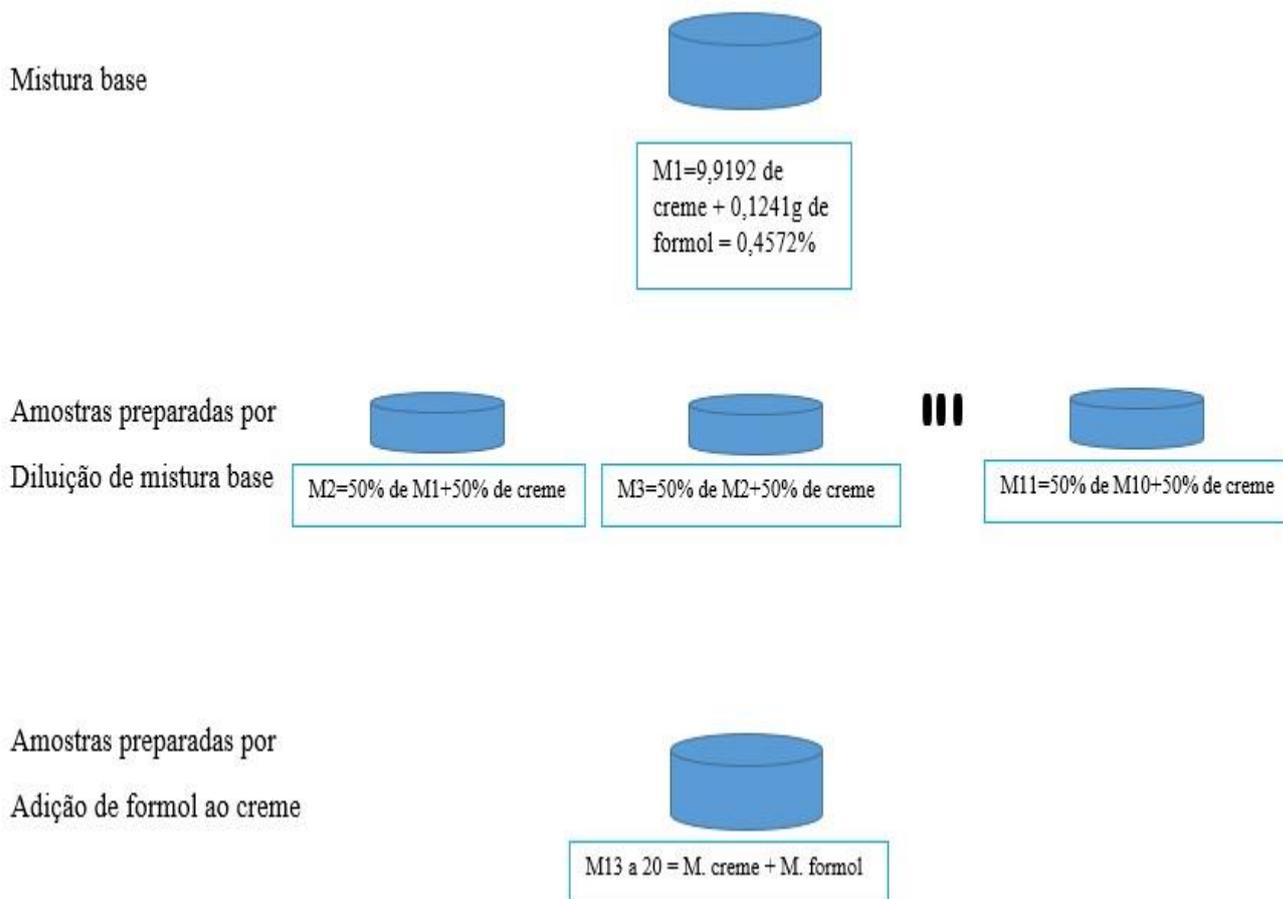
4.1 LOCAL DA PESQUISA

O estudo foi desenvolvido no Laboratório de Síntese Inorgânica e Quimiometria (labSIQ), do localizado no Centro de Ciências e Tecnologia (CCT), do campus I, da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB).

4.2 EXPERIMENTAL

Para construção do modelo de reconhecimento de padrões foram preparadas misturas de creme contendo formol das concentrações em níveis inferiores e superiores ao permitido pelas agências reguladoras (i.e, 0,2%). Para isto adquiriu-se do comércio local um creme de hidratação capilar ao qual foram adicionadas quantidades de formol da marca Neon®, com concentração de 37%. Foram produzidas um total de 53 misturas, sendo 38 com concentração de formol abaixo do permitido e 15 acima do permitido pelos órgãos reguladores. A faixa de variação da concentração de formol foi de 0,0008% a 1,9890%. Além disso, foram registrados espectros de 30 porções do creme puro. Deste modo a matriz X foi composta de 83 amostras. Para o vetor de atributos, Y, foi atribuído o valor de 0 para as amostras com concentração dentro das especificações e 1 para as amostras fora das especificações.

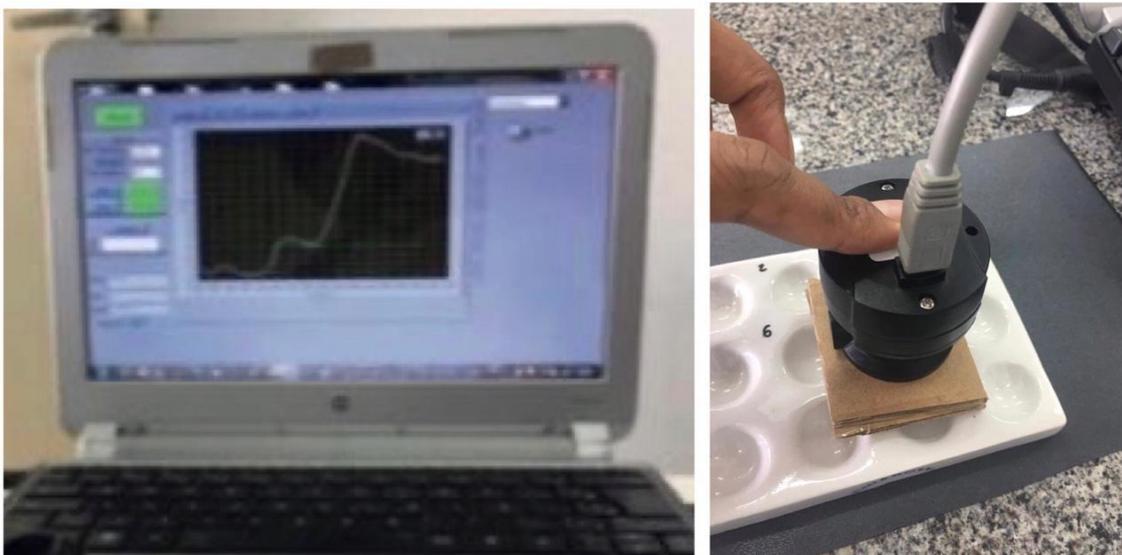
As misturas na faixa de 0,0007% a 0,4572% foram preparadas a partir de diluições de uma mistura base contendo 0,4572% de formol, obtida adicionando-se 0,1241 mL de formol a 9,9192 g de creme. Como a densidade do formol é aproximadamente 1 g/cm³, admitiu-se que 1mL de formol equivalia a 1g. Já as misturas com concentração de formol na faixa de 0,0721% a 1,9894% foram preparadas a adição de formol a massa adequada de creme (apêndice 1 e 2). Após a preparação, as amostras foram acondicionadas na geladeira com a temperatura de ± 25 °C até o momento das análises.

Figura 6- Ilustra a preparação das amostras

Fonte: Autora (2020)

4.3 ESPECTROSCOPIA NIR

Os espectros de refletância para as diferentes amostras foram obtidos utilizando um espectrômetro portátil MicroNIR1700 ultracompacto, JDSU Corporation®, na região de 950 nm a 1650 nm, Figura 7. Antes do registro dos espectros as amostras foram deixadas fora da geladeira para atingir o equilíbrio térmico com a temperatura ambiente. Em seguidas, foram colocadas em uma placa de porcelana e os espectros foram registrados em triplicata.

Figura 7- MicroNir portátil

Fonte: Autora (2020)

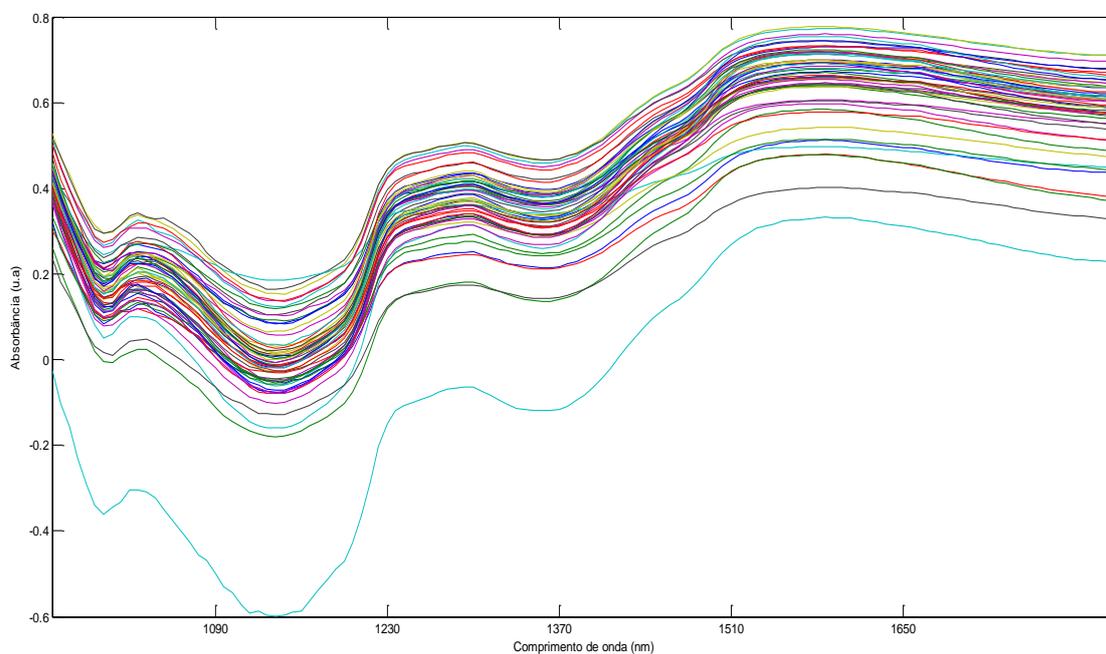
4.4. CONSTRUÇÃO DOS MODELOS

Para a construção dos modelos de reconhecimento de padrões as amostras foram divididas em conjunto de treinamento e teste utilizando o algoritmo SPXy (do inglês: *Sample set Partitioning based on joint X-y distances*) (GALVÃO *et al.*, 2005). Os espectros foram pré-processados com o objetivo de remover ruídos e informações espúrias. Os pré-processamentos testados foram suavização, derivada, Variação Normal Padrao (SNV, do inglês: *Standard Normal Variate*), Correção Multiplicativa de Espalhamento (MSC do inglês: *Multiplicative Scattering Correction*), Correção do Sinal Ortogonal (OSC do inglês: *orthogonal signal correction*), correção de linha de base, normalização e a combinação destes. Os modelos de reconhecimento de padrões foram construídos utilizando o software PLS toolbox® e tiveram sua capacidade preditiva avaliada com base em figuras de mérito como sensibilidade, seletividade, coeficiente de determinação (R^2), erro médio quadrático de calibração (RMSEC), predição (RMSEP) e porcentagem de erros.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

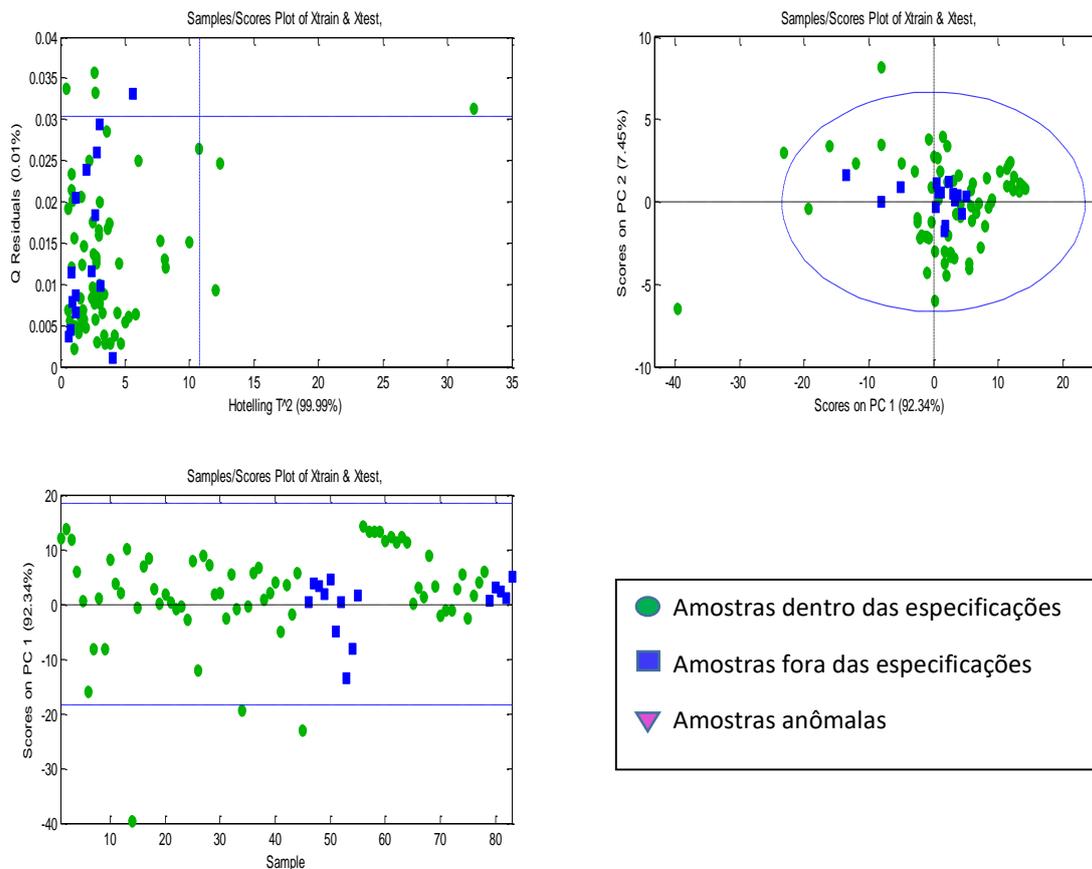
Inicialmente foi construído um modelo PCA com os dados brutos. Diversos pré-processamentos foram testados afim de realçar o agrupamento natural entre as amostras. No entanto, nenhum dos pré-processamentos testados foram capazes de deixar clara as similaridades e diferenças entre as amostras. Deste modo, levando em conta o princípio da parcimônia, ilustraremos o resultado obtido com os dados brutos, e autoescalonados utilizando 4 componentes principais, que explicam 99,99% do variância dos dados. A partir do gráfico dos scores (Figura 9B) não foi possível observar agrupamentos bem definidos entre as duas classes.

Figura 8- Espectros brutos



Fonte: Autora (2020)

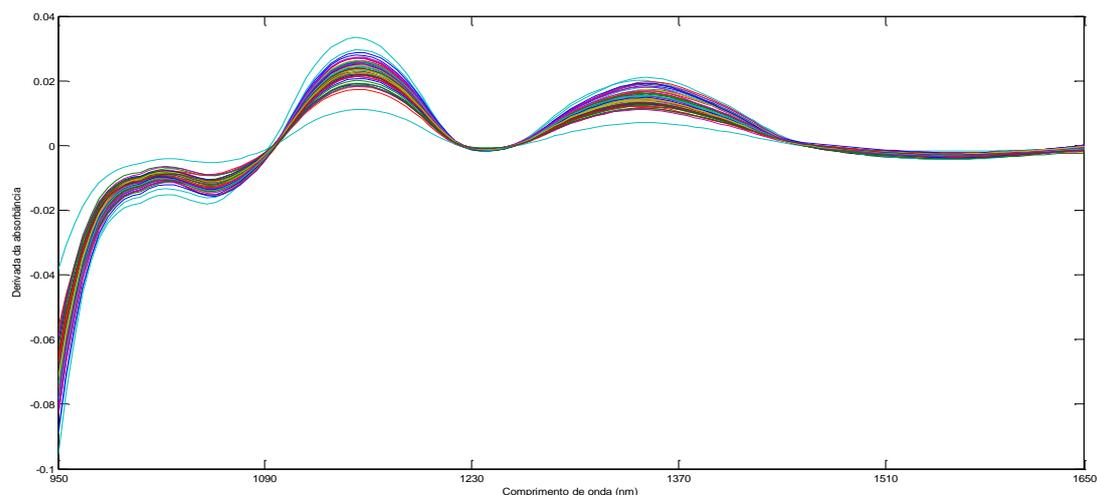
Figura 9- Gráficos da análise em componentes principais A) Qresidual x T2 de Hotelling, (B) Scores de PC1 vs PC2 e elipse de confiança e (C) Scores de PC1 Por amostra



Fonte: Autora (2020)

A partir da PCA foi verificada a presença de amostras com comportamento anômalo, Figura 9 (A, B e C). Como a PCA é apenas uma análise exploratória optou-se por prosseguir para a etapa de construção dos modelos de reconhecimento de padrão supervisionados. Deste modo, as amostras foram divididas em conjunto de treinamento e de teste. E a construção do modelo PLS-DA foi testada para diversos pré-processamentos e aquele que mostrou a melhor performance foi primeira derivada de com polinômio de segunda ordem com janela de 21 pontos (Figura 10).

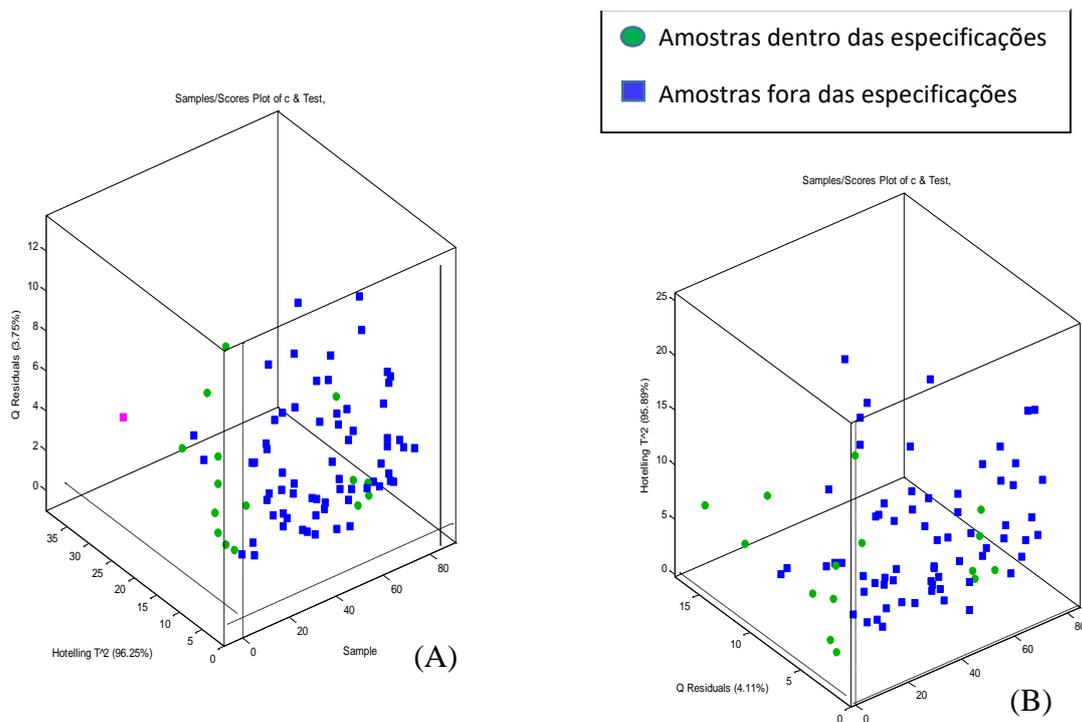
Figura 10- Espectros pre-processados.



Fonte: Autora (2020)

O modelo PLS-DA foi construído com as amostras de treinamento utilizando 7 variáveis latentes, que explica 96,25% da variabilidade dos dados. Em seguida o modelo foi projetado sobre as amostras de teste. Na construção do modelo PLS-DA, uma amostra com comportamento anômalo foi excluída do modelo, como pode ser observado no gráfico de T^2 de Hotelling x Q_{residual} x amostras da figura 11.

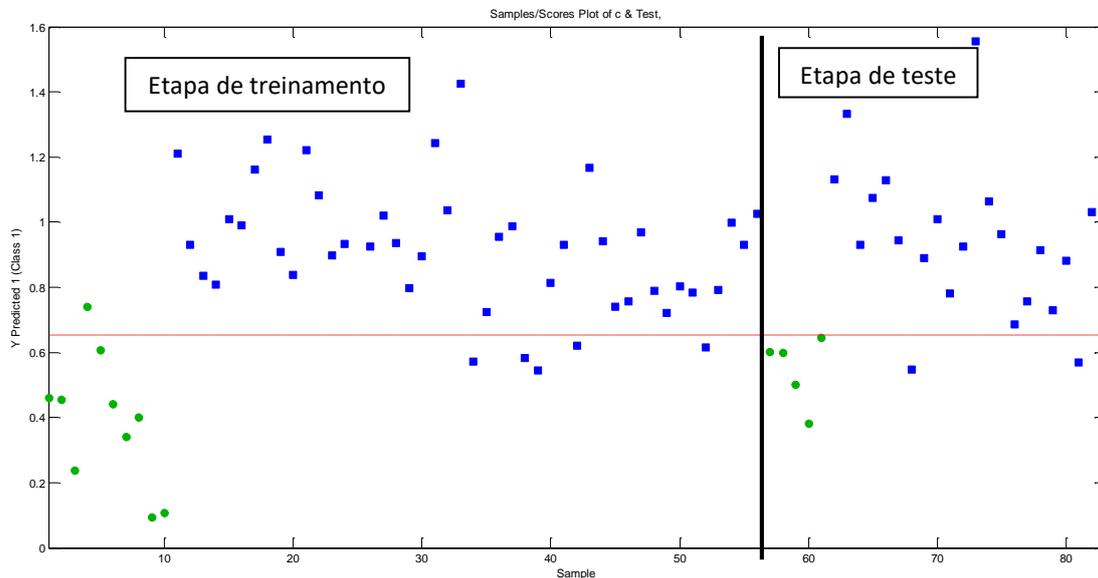
Figura 11- Gráfico de T^2 de Hotelling x Q_{residual} x amostras (A) com todas as amostras e (B) sem a presença da amostra anômala (em rosa)



Fonte: Autora (2020)

A Figura 12, mostra o gráfico de valores previstos para cada amostra do conjunto de treinamento e teste. Pode-se observar uma distinção clara as duas classes, alcançando 89,57% de classificação para a etapa de treinamento e 93,18% de acerto na etapa de teste.

Figura 12- Gráfico dos valores previstos para cada amostra do conjunto de treinamento e teste



Fonte: Autora (2020)

A performance do modelo é descrita pelos valores de sensibilidade e especificidade, que na etapa de treinamento atingiram 0,891 e 0,900, respectivamente. Na etapa de teste foi obtido 0,864 e 1,000, respectivamente. O modelo construído obteve um r^2 de 0,336 para as etapas de treinamento e teste respectivamente. E RMSEC e RMSEP de 0,26 e 0,32, para as etapas de treinamento e teste respectivamente.

6 CONCLUSÃO

A utilização de um espectrômetro NIR portátil se mostrou viável para ações de fiscalização em relação a concentração de formol em formulações para alisamento capilar. O método de reconhecimento de padrões não supervisionado, PCA, não foi eficiente para mostrar a distinção entre as formulações contendo baixas concentrações e aquelas com concentrações acima do permitido pela legislação, mesmo com a utilização de diversos pré-processamentos espectrais. Para o modelo de reconhecimento de padrões supervisionado, PLS-DA, o pré-processamento que favoreceu a melhor performance preditiva foi a segunda derivada com janela de 21 pontos e polinômio de segunda ordem com autoescalamento. O modelo construído com 7 variáveis explica 96,25% da variância dos dados. E sua validação foi realizada com as figuras de mérito como sensibilidade, especificidade, r^2 , RMSE, %de acertos. Em relação aos valores de sensibilidade foi obtido 0,891 e 0,900, para a etapa de treinamento e teste, respectivamente. No que diz respeito à especificidade, foi obtido os valores de 0,864 e 1,000, para as etapas de treinamento e teste. Na etapa de treinamento foi obtido 89,57% de acerto, enquanto na etapa de teste obteve-se um valor de 93,18%. Essa pequena discrepância nos valores obtidos para as figuras de mérito nas etapas de treinamento e teste pode estar relacionada a um pequeno sobreajuste do modelo, o que também pode interferir em sua robustez. No entanto, acredita-se que o trabalho desenvolvido mostra a potencialidade do espectrômetro NIR portátil para ações de fiscalização quanto a concentração de formol em cremes capilares de maneira rápida, podendo diminuir o uso das técnicas convencionais que geralmente são caras e agredem o meio ambiente.

7 PERSPECTIVAS

- Ampliar o número de amostras no conjunto de dados, principalmente aquelas com concentração superior a 0,2%.
- Analisar as amostras por um método de referência, como cromatografia, para tornar possível o desenvolvimento de modelos de calibração multivariada para a quantificação de formol.

REFERÊNCIA

- ABDI, H.; WILLIAMS, L. J. Principal component analysis. *Wiley interdisciplinary reviews: computational statistics*, Wiley Online Library, v. 2, n. 4, p. 433–459, 2010.
- ASTRO 34. *Espectrômetros NIR Portátil MicroNIR* – VIAVI Solutions. Disponível em: <<http://www.astro34.com.br/espectrometros-nir/#contato>>. Acesso em: 07 Nov. 2019.
- BÁRBARA, M. C. S.; MIYAMARU, L. L. Resultado das análises de alisantes capilares. *BEPA. Boletim Epidemiológico Paulista (Online)*, Secretaria de Estado da Saúde de São Paulo, v. 5, n. 54, p. 09–12, 2008.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. 25 Anos de quimiometria no Brasil. *Química Nova*, 29: 1401, 2006.
- BARROS, A. L. R. d. et al. Análise de formaldeído em produtos capilares: otimização e faixa linear do método analítico empregado no controle da qualidade dos produtos sujeitos à vigilância sanitária. 2015.
- BEDINO, J. H. Embalming chemistry: glutaraldehyde versus formaldehyde. *Champion Expanding Encyclopedia of Mortuary Practices*, Citeseer, v. 649, p. 2614–2632, 2003.
- BEEBE, K. R.; PELL, R. J.; SEASHOLTZ, M. B. *Chemometrics: a practical guide*. [S.l.]: Wiley New York, 1998.
- BONA, E.; MARCO, P. H.; VALDERRAMA, P. Chemometrics applied to food control. In: *Food Control and Biosecurity*. [S.l.]: Elsevier, 2018. p. 105–133.
- BRASIL, Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Cartilha sobre alisantes: *Orientações quanto ao uso correto, cuidados e precauções necessárias, Informações Gerais mais relevantes*, Brasília: Anvisa/MS, 2007.
- BRASIL, Ministério da Saúde, Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Resolução de Diretoria Colegiada (RDC) nº 211 de 14 de julho de 2005. Estabelece a definição e classificação de produtos da Higiene, Cosméticos e Perfumes. *Diário Oficial da União*, nº 136, 18 de julho de 2005. Seção 1. P.58-60.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 7, dia 10 de fevereiro de 2015. Dispõe sobre os requisitos técnicos para a regularização de produtos de higiene pessoal, cosméticos e perfumes e dá outras providências. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF*, 11 fev. 2015.
- BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução RDC nº 91, de 28 de novembro de 2009. Proíbe o uso isolado de produtos que contenham para formaldeído ou formaldeído para desinfecção e esterilização, regulamento o uso de produtos que contenham substancias em equipamentos de esterilização e da outra providencias. *Diária Oficial [da] República Federativa do Brasil, Poder Executivo, Brasília, DF*, 29 nov. 2009.
- BRASIL. *Formol e Glutaraldeído, como Alisantes*. 2009. Disponível em: http://www.anvisa.gov.br/cosmeticos/alisantes/escova_progressiva.htm. Acesso em: 26 Jun. 2020.

BRASIL. Lei nº 6.437, de 20 de agosto de 1977. Configura infrações à legislação sanitária federal, estabelece as sanções respectivas, e dá outras providências. *Diário Oficial da União*. Brasília, 24 ago. 1977

BRERETON, R. G. *Chemometrics: Data Driven Extraction for Science*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2018.

BRO, R.; SMILDE, A. K. Principal component analysis. *Analytical Methods*, Royal Society of Chemistry, v. 6, n. 9, p. 2812–2831, 2014.

BURNS, D. A.; CIURCZAK, E. W. *Handbook of near-infrared analysis*. [S.l.]: CRC press, 2007.

CETESB. *Companhia Ambiental do Estado de São Paulo*. 2011. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/>.Acessoem28/09/2020>.

CHATFIELD, Christopher; COLLINS, Alexander J. *Introduction to multivariate analysis* Springer, 2013.

CHEN, Q. et al. Determination of total volatile basic nitrogen (TVB-N) content and Warner-Brazler shear force (WBSF) in pork using Fourier transform near infrared (FT-NIR) spectroscopy. *Food Chemistry*, v.126, p. 1354-1360, nov. 2011

CHORILLI, M. e. a. *Toxicologia dos Cosméticos*. 2007. Disponível em: <http://www.latamjpharm.org/trabajos/26/1/LAJOP_26_1_6_1_660BXNIQT7.pdf.Acessoem: 26/07/2020>.

COELHO, Maria Cristina Sarabando Dias Mautempo; Dra. M. L. BASTOS; Dra. P. GUEDES. *O formaldeído em ambiente laboral: determinação do ácido fórmico em urina de trabalhadores de uma fábrica produtora de formaldeído*. 2009. 142 P. Dissertação (mestrado) - Faculdade do Porto. Portugal. 2009.

CORREIA, Paulo R. M; FERREIRA, Marcia M. C. Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos. *Química Nova*, São Paulo, v. 30, n. 2, p. 481-487, Abr. 2007.

DANTAS, K. C. F. *Desenvolvimento de método quimiométrico baseado em análise de imagens digitais para a quantificação dos corantes amarelo crepúsculo e tartrazina em bebidas*. Universidade Federal de Minas Gerais, 2015.

DRAHAL, C. Hair Straighteners. *Chemical and Engineering News*, v. 88, n. 45, Nov. 2010.

ESBENSEN, K. *Multivariate Data Analysis – In Practice*, 5th ed, CAMO Process AS, Oslo, 2002.

FELIX, L. A.; SILVA, E.; KNUPP, V. F. Quantificação do teor de formaldeído em amostras de alisantes capilares usados em escovas progressivas. *Revista Laborativa*, v. 7, n. 2, p. 40-60, 2018.

FERREIRA, M. M. C. *Quimiometria: conceitos, métodos e aplicações*. [S.l.]: Editora da Unicamp, 2015.

FRANCO, D. W. et al. Comparação de técnicas de determinação de ésteres em cachaça. *Química Nova*, v.32, n. 9, p. 2323-2327, nov. 2009.

GALVÃO RKH, ARAUJO MCU, JOSÉ GE, PONTES MJC, SILVA EC, SALDANHA TCB. *A method for calibration and validation subset partitioning*. *Talanta*. V. 67, n. 4, p. 736-40, 2005.

GELADI, P. Chemometrics in spectroscopy. Part 1. Classical chemometrics. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Elsevier, v. 58, n. 5, p. 767–782, 2003.

HONORATO, F. A. *Previsão de propriedades das gasolinas do nordeste empregando espectroscopia nir/mir e transferência de calibração*. Universidade Federal de Pernambuco, 2006.

INCA. *Formol ou Formaldeído*. 2015. Disponível em: <http://www1.inca.gov.br/conteúdo_view.asp?ID=795. Acesso em: 10 de set. 2020.>.

JOLLIFFE, I. T. Principal components in regression analysis. In: *Principal component analysis*. [S.l.]: Springer, 1986. p. 129–155.

KERSEMEKERS, K. H. et al. Pulmonary and neurobehavioral effects of formaldehyde exposure. *Archives of Environmental Health*, Reino Unido, v.40, p. 254-260, 1995.

KIERNAN, J. A. *Formaldehyde, formalina, para formaldehyde and glutaraldehyde: what they are and what they do*. University Of Western Ontario, department of Anatomy & Cell Biology, Microscopy Today 00-1 p.8-12m, 2000.

LIMA, T. de S.; BENITE, C. R. M. Alisamento capilar-uma proposta para o ensino de química. *Anais da Semana de Licenciatura*, v. 1, n. 8, p. 241–252, 2017.

LORENZINI, SILVIA; DRA. J. O. SILVA. *Percepções dos cabeleireiros sobre a toxicidade do formaldeído*. 2010. 34 p. Trabalho de conclusão de curso – Departamento de medicina social – (Universidade Federal do Rio Grande do Sul). Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2010.

MACAGNAM, K.K; SARTORI, M.R.K; CASTRO, F.G.C. Sinais e sintomas da toxicidade do formaldeído em usuários de produtos alisantes capilares. *Cadernos da Escola de Saúde*, Curitiba, v.1, n.4, p. 46-63, 2010.

MARETTO, D. A. Comparação entre máquinas de vetores de suporte por mínimos quadrados (ls-svm) e métodos lineares para transferência de calibração. 2007.

MARQUES, E. J. N. Desenvolvimento de métodos analíticos não destrutivos para avaliação da qualidade de frutas utilizando espectroscopia e imagem hiperespectral na região do infravermelho próximo. Universidade Federal de Pernambuco, 2017.

MARTINS, A. R. Desenvolvimento de método para discriminação entre marcas de uísque e identificação de adulteração por espectroscopia uv-vis e pls-da. 2015.

MASSART D. L.; VANDEGINSTE, B. G. M.; DEMING, S. N.; MICHOTTE Y.; KAUFMAN L. *Chemometrics: a textbook*. Amsterdam Oxford, New York - Tokyo, Elsevier. vol. 2, Sixth impression, 2005.

MELLO, M. d. S. A evolução dos tratamentos capilares para ondulações e alisamentos permanentes. 2010.

NICOLAÏ, B. M.; BULENS, I.; BAERDEMAEKER, J. D.; KETELAERE, B. D.; LAMMERTYN, J.; SAEYS, W.; VERBOVEN, P.; HERTOOG, M. L. Non-destructive evaluation: detection of external and internal attributes frequently associated with quality and damage. In: *Postharvest Handling*. [S.l.]: Elsevier, 2014. p. 363–385.

OLIVEIRA, Sheila Catarina de et al. *Espectroscopia no infravermelho associada a quimiometria para a determinação de parâmetro de qualidade e de indicação geográfica de cachaças*, 97 p. Dissertação (Mestrado em Química- Mestrado), Universidade Estadual da Paraíba, Centro de ciência e Tecnologia, 2018.

OLIVEIRA, Sônia Valle Walter Borges; DR. Marcelo ZAIAT. *Avaliação da degradação e toxicidade de formaldeído em reator anaeróbico horizontal de leito fixo*. 2001. 112 p. Dissertação (Mestrado). Universidade de São Paulo (USP). SP. São Carlos.2001.

PASQUINI, C. Near infrared spectroscopy: fundamentals, practical aspects and analytical applications. *Journal of the Brazilian chemical society*, SciELO Brasil, v. 14, n. 2, p.198–219, 2003.

PEREIRA, A. F. C.; PONTES, M. J. C.; NETO, F. F. G.; SANTOS, S. R. B.; GALVAO, R. K. H.; ARAUJO, M. C. U. Nir spectrometric determination of quality parameters in vegetable oils using ipls and variable selection. *Food Research International*, Elsevier, v. 41, n. 4, p. 341–348, 2008.

PINHEIRO, A. Apelos em produtos cosméticos. *Seminário de Inovação Associação Brasileira de Cosmétologia*, 2010.1 CD-ROM.

PINHEIRO, A. O formol no processode alisamentos de cabelos. *Cosméticos & Toiletries* (Edição em português), v. 16, p. 40, 2004.

PORTUGAL, C. B.; SILVA, A. P. de; BORTOLETTO, A. M.; ALCARDE, A. R. How native yeasts may influence the chemical profile of the brazilian spirit, cachaça? *Food Research International*, Elsevier, v. 91, p. 18–25, 2017.

SAVORANI, F.; RASMUSSEN, M. A.; RINAN, A.; ENGELSEN, B. In *Data handling in science and technology: Chemometrics in Food Chemistry*; Marini, F., Ed.; Elsevier B.V.: Amsterdam, p. 498, 2013.

SILVA, N. C. S.; FERREIRA, C. S.; MARQUES, S. V.; OLIVEIRA, T. A.; SALIBA, W. A. Análise da presença de formol em produtos para alisamento capilar. *ÚNICA Cadernos Acadêmicos*, v. 2, n. 1, 2019.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NEIMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*. 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

SOUZA, A. M. d.; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte i. *Química nova*, SciELO Brasil, v. 35, n. 1, p. 223–229, 2012.

SUN, D.-W. *Infrared spectroscopy for food quality analysis and control*. [S.l.]: Academic press, 2009.

VARELO, A.E.M. *Um estudo sobre os princípios ativos dos produtos para alisamento e relaxamento de cabelo oferecidos atualmente no mercado brasileiro*. 2007. 22f. Dissertação (TCC) do curso de Cosmetologia Estética, Universidade do Vale do Itália, Balneário Camboriú 2007

WISE, B. M.; GALLAGHER, N. B.; BRO, R.; SHAVER, J. M.; WINDIG, W.; KOCH, R.S. *PLS_Toolbox 4.0: for use with MATLAB*; Eigenvector research: Wenatchee, USA, 2006

WOLD, S.; ESBENSEN, K.; GELADI, P. Principal Component analysis. *Chemometrics and intelligent laboratory systems*, Elsevier, v. 2, n. 1-3, p. 37–52, 1987.

YONG, S. J.; BO, Z. X.; WEN, Z. J.; HOLMES, M.; LIANG, W. K.; XUE, W.; HONG, C. *Determination of total flavonoids content in fresh Ginkgo biloba leaf with different colors using near infrared spectroscopy*. 2012. *Spectrochimica Acta Part*, v. 94, p. 271-276, 2012.

APÊNDICE 1

Amostras preparadas pela adição de direta de formol ao creme capilar

Amostra	%formol	Massa reagente	Massa formol	Massa creme	Massa total
1	0,084914886	0,023	0,00851	9,9988	10,0218
2	0,084914886	0,023	0,00851	9,9988	10,0218
3	0,089585816	0,0254	0,009398	10,4651	10,4905
4	0,084914886	0,023	0,00851	9,9988	10,0218
5	0,089585816	0,0254	0,009398	10,4651	10,4905
6	0,457190366	0,1241	0,045917	9,9192	10,0433
7	0,457190366	0,1241	0,045917	9,9192	10,0433
8	0,457190366	0,1241	0,045917	9,9192	10,0433
9	1,989392704	0,5738	0,212306	10,0981	10,6719
10	1,989392704	0,5738	0,212306	10,0981	10,6719
11	1,989392704	0,5738	0,212306	10,0981	10,6719
12	0,072143647	0,0201	0,007437	10,2885	10,3086
13	0,076960058	0,0212	0,007844	10,1711	10,1923
14	0,081681711	0,0225	0,008325	10,1695	10,192
15	0,072143647	0,0201	0,007437	10,2885	10,3086
16	0,076960058	0,0212	0,007844	10,1711	10,1923
17	0,081681711	0,0225	0,008325	10,1695	10,192
18	0,072143647	0,0201	0,007437	10,2885	10,3086
19	0,076960058	0,0212	0,007844	10,1711	10,1923
20	0,081681711	0,0225	0,008325	10,1695	10,192
21	0,837863295	0,2332	0,086284	10,0649	10,2981
22	0,837863295	0,2332	0,086284	10,0649	10,2981

APÊNDICE 2

Amostras preparação pela diluição m/m de uma solução 0,45% em formol (0,1241g de reagente + 9,9192 g de creme). A amostra 1 é a amostra base para a preparação das demais

Amostra	%formol	Massa total	Massa de creme	Massa de reagente ou Massa Base	Massa de formol
1	0,45719	10,0433	9,9192	0,1241	0,045917
2	0,000764	10,2468	5,2221	5,0247	-
3	0,000764	10,2468	5,2221	5,0247	-
4	0,000764	10,2468	5,2221	5,0247	-
5	0,003157	10,355	5,3337	5,0213	-
6	0,003157	10,355	5,3337	5,0213	-
7	0,012746	10,1244	5,0529	5,0715	-
8	0,012793	10,1244	5,0529	5,0715	-
9	0,01284	10,1244	5,0529	5,0715	-
10	0,025926	10,3241	5,2483	5,0758	-
11	0,025926	10,3241	5,2483	5,0758	-
12	0,025926	10,3241	5,2483	5,0758	-
13	0,108372	10,042	5,0404	5,0016	-
14	0,108372	10,042	5,0404	5,0016	-
15	0,108372	10,042	5,0404	5,0016	-
16	0,001531	10,064	5,0431	5,0209	-
17	0,001531	10,064	5,0431	5,0209	-
18	0,001531	10,064	5,0431	5,0209	-
19	0,003157	10,355	5,3337	5,0213	-
20	0,006385	10,1206	5,117	5,0036	-
21	0,006385	10,1206	5,117	5,0036	-
22	0,006385	10,1206	5,117	5,0036	-
23	0,053977	10,4705	5,4414	5,0291	-
24	0,053977	10,4705	5,4414	5,0291	-
25	0,053977	10,4705	5,4414	5,0291	-
26	0,234593	10,9354	5,8837	5,0517	-
27	0,234593	10,9354	5,8837	5,0517	-
28	0,234593	10,9354	5,8837	5,0517	-
29	0,45719	10,1427	4,9383	5,2044	-
30	0,45719	10,1427	4,9383	5,2044	-
31	0,45719	10,1427	4,9383	5,2044	-