



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**Curso de Química Tecnológica**

**Daniel de Sousa Furtado**

**Mini-titulador automático com uso de microbomba piezoelétrica e  
detecção por imagens digitais**

**Brasília/DF**  
**09/2022**

**Daniel de Sousa Furtado**

**Mini-titulador automático com uso de microbomba piezoelétrica e  
detecção por imagens digitais**

Trabalho de conclusão de curso apresentado  
como requisito para obtenção de título de  
Bacharel em Química Tecnológica pelo  
programa de graduação do Instituto de  
Química da Universidade de Brasília-UnB.

Orientador: Dr. Prof. Alexandre Fonseca.

**Brasília/DF  
09/2022**

## **AGRADECIMENTO**

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus e a minha família pelo apoio e suporte proporcionado no passado, presente e futuro.

Um agradecimento especial para meus amigos, Ney e Filipe, que confiaram e acreditaram em mim, mesmo quando eu não acreditava.

Agradeço ao meu orientador e professor Dr. Alexandre Fonseca, por toda paciência, confiança e ensinamentos que tornaram esse trabalho possível.

Agradeço a instituição (UnB e Instituto de Química), bem como a todo corpo docente, por compartilharem comigo tamanho conhecimento e ensinamentos, que carregarei por toda a minha vida.

Aos meus parceiros de laboratório Marcela e Dênis, por compartilharem comigo as suas experiências, ideias e por estarem sempre dispostos a ajudar seus colegas durante essa jornada acadêmica.

Por fim, a todos que contribuíram muito ou pouco na construção deste caminho, meus maiores e sinceros agradecimentos!

## RESUMO

Um mini-titulador automático foi construído a partir de uma microbomba piezoelétrica, um agitador magnético (*lab-made*) e um microcontrolador Arduino-nano operado via *bluetooth* com um *smartphone*. A partir de um aplicativo *lab-made*, todos os procedimentos de análises foram avaliados para a determinação da acidez de vinagres e da dureza de águas minerais empregando-se os indicadores colorimétricos fenolftaleína e negro de eriocromo-T, respectivamente. No instrumento proposto, a câmera digital atua como um detector, de modo que o sinal RGB de regiões específicas do titulador é monitorado durante a titulação, sendo necessária a construção de um ambiente de luminosidade controlada. A determinação do volume de titulante necessária para alcançar o ponto final foi baseada no tempo de acionamento e na vazão proporcionada pela microbomba piezoelétrica. Estudos mostraram que a referida bomba mantém uma vazão constante de 1,740 mL/min, a qual foi usada como referência para os cálculos. Para a determinação da acidez de vinagres, a primeira derivada da componente G de RGB foi utilizada como parâmetro na verificação do ponto final, proporcionando precisões entre 0,80 % a 1,95 %. Para todas as amostras de vinagre analisadas (três), não foram observadas diferenças significativas nos teores de acidez, ao um nível de confiança de 95 %, na comparação dos resultados obtidos pelo método proposto e com o método clássico de referência. Para a determinação da dureza de águas minerais, a intersecção dos sinais para componente R e G ( $R - G = 0$ ) foi o parâmetro utilizado para verificação do ponto final, proporcionando precisões de 1,75 % a 5,72 %. Para as cinco amostras analisadas, não foram observadas diferenças significativas ao nível de confiança de 95 % para as medidas realizadas com método proposto e o método clássico empregado como referência. Em relação ao método clássico, o método proposto tem a vantagem de realizar as determinações em menor tempo (cerca de um minuto), elimina a subjetividade do ponto final, não requer a presença do operador durante a análise e reduz drasticamente o consumo de reagentes e geração de resíduos, contemplando assim o conceito de química verde.

**Palavra-chave:** titulação automática, titulação volumétrica, detecção por imagens digitais, microbombas piezoelétricas, sistema RGB, química verde.

## ABSTRACT

An automatic mini titrator was built from a piezoelectric micropump, a lab-made magnetic stirrer and an Arduino-nano microcontroller operated via bluetooth with a smartphone. Using a lab-made application, all analysis procedures were evaluated to determine the acidity of vinegars and the hardness of mineral waters, using the colorimetric indicators phenolphthalein and black eriochrome-T, respectively. In the proposed instrument, the digital camera acts as a detector, so that the RGB signal from specific regions of the titrator is monitored during the titration, requiring the construction of an environment of controlled luminosity. The determination of the volume of titrant required to reach the end point was based on the activation time and the flow rate provided by the piezoelectric micropump. Studies have shown that the aforementioned pump maintains a constant flow rate of 1,740 mL/min, which was used as a reference for the calculations. To determine the acidity of vinegars, the first derivative of the G component of RGB was used as a parameter to verify the end point, providing accuracies between 0.80 % and 1.95 %. For all vinegar samples analyzed (three), no significant differences were observed in acidity contents, at a confidence level of 95%, in the comparison of the results obtained by the proposed method and with the classic reference method. To determine the hardness of mineral waters, the intersection of the signals for the R and G component ( $R - G = 0$ ) was the parameter used to verify the end point, providing accuracies of 1.75 % to 5.72 %. For the five samples analyzed, no significant differences were observed at the 95 % confidence level for the measurements performed with the proposed method and the classic method used as reference. In relation to the classical method, the proposed method has the advantage of carrying out the determinations in a shorter time (about one minute), eliminates end point subjectivity, does not require the presence of the operator during the analysis and drastically reduces the consumption of reagents and waste generation, thus contemplating the concept of green chemistry.

**Keywords:** automatic titration, volumetric titration, detection by digital images, piezoelectric micropumps, RGB system, green chemistry.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Ilustração com os aparatos e etapas envolvidas em uma titulação volumétrica. 1º Etapa: preparação da amostra e adição do indicador, 2º Etapa: titulação com agente titulante, 3º Etapa: Fim da titulação com a mudança de cor da solução. Adaptado de RD RESOLUÇÕES: <https://www.passeidireto.com/arquivo/70561226/titulacao>. .....9
- Figura 2:** Diagrama do funcionamento das microbombas mp6-pi da Bartels. A tensão aplicada deforma a membrana do diafragma, resultando em um movimento ascendente e descendente do diafragma, esse movimento desloca o fluido para dentro da câmara da bomba e as válvulas de retenção de finem a direção do fluxo. Adaptado de Bartels: <https://www.bartels-mikrotechnik.de/en/micropumps/>. ..... 13
- Figura 3:** Foto das microbombas piezoelétricas mp6-pi da Bartels. Fontes: <https://www.medicalexpo.com/prod/bartels-mikrotechnik-gmbh/product-111235-957791.html>. [http://www.ensensetech.com/micropumps/mp6\\_series/mp6-liquid](http://www.ensensetech.com/micropumps/mp6_series/mp6-liquid)..... 14
- Figura 4:** Imagem digital ampliada em um arranjo de pixels. A figura mostra uma imagem digital em arranjo bidimensional de pixels e amplia um pixel mostrando os canais de cores RGB. Adaptado da fonte: <https://oliviamonteiro.wordpress.com/2012/10/12/nocoos-de-pixel-e-cores-digitais/>. 15
- Figura 5:** (a) Estrutura externa do mini-titulador e (b) vista superior do mini-titulador: 1- botão liga/desliga; 2- regulador de agitação; 3- plataforma superior; 4- plataforma inferior. ....21
- Figura 6:** Plataforma inferior com a disposição dos componentes do sistema eletrônico: 1- tubos flexíveis de entrada e saída da microbomba; 2- microbomba piezoelétrica (mp6-pi); 3- driver; 4- microcontrolador (Arduino nano); 5- módulo bluetooth (HC-05); 6- fonte de alimentação chaveada; 7- disco do agitador magnético (contem 2 ímãs de neodímio); 8- controlador do agitador (PWM). .....22
- Figura 7:** (a) plataforma superior e (b) face interna (camada reflexiva) da tampa da plataforma superior. 1- par de fitas LED; 2- reator (béquer de 10 mL); 3- capilar flexível (reductor de vazão); 4- tubo flexível de saída da microbomba; 5- reservatório de reagente (titulante). .....23
- Figura 8:** (a) Tela do menu de opções de ajuste de imagem e (b) tela do gráfico gerado em tempo real. 1- seletores circulares de leitura; 2- ajustes de imagem (EXP, ISSO, AWB, SSZ e FOCUS); 3- botões START (inicia a análise) e RESET (volta para tela de menu); 4- opções de nome de arquivo (FILE), medidas(MEAS) e ciclos(CYC); 5- botões PUMPS ON e PUMPS OFF (acionamento da microbomba); 6- gráfico das componentes RGB *versus* medida (gerado em tempo real). .....25
- Figura 9:** (a) Tela de pareamento com o mini-titulador e (b) posicionamento correto do smartphone com enquadramento no reator. ....26
- Figura 10:** gráfico de sinal RGB *versus* volume de titulante. Titulação ácido-base automática proposta com titulante gotejante. ....29
- Figura 11:** gráfico de sinal RGB *versus* volume de titulante. Titulação ácido-base automática proposta com capilar imerso na solução titulado. ....30
- Figura 12:** gráfico de sinal da componente G (verde) *versus* volume de titulante. Titulação ácido-base. ....31

<b>Figura 13:</b> gráfico primeira derivada obtido a partir do sinal G <i>versus</i> volume de titulante.....	32
<b>Figura 14:</b> gráfico segunda derivada obtido a partir do sinal G <i>versus</i> volume de titulante.....	33
<b>Figura 15:</b> gráfico de sinal RGB <i>versus</i> volume de titulante. Titulação automática de complexação. ....	35
<b>Figura 16:</b> gráficos para 1ª derivada dos sinais R e G obtidos a partir da titulação automática de complexação.....	36
<b>Figura 17:</b> gráficos para 2ª derivada dos sinais R e G obtidos a partir da titulação automática de complexação. ....	36

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Amostras de água mineral avaliadas.....	18
<b>Tabela 2:</b> Diluição, volume titulado e concentração do titulante usados na titulação ácido-base automáticas prosta.....	19
<b>Tabela 3:</b> Volume titulado e concentração do titulante usados na titulação ácido-base clássica.....	19
<b>Tabela 4:</b> Volume de titulado, volume de tampão e concentração do titulante usado na titulação de complexação automática proposta.....	19
<b>Tabela 5:</b> Volume de titulado, volume de tampão e concentração de titulante usado na titulação de complexação clássica. ....	20
<b>Tabela 6:</b> Valores obtidos para vazão para os intervalos de tempo de 30, 60 e 90 segundos. Com suas respectivas médias e desvio padrão (dp), além do coeficiente de variação calculado.....	28
<b>Tabela 7:</b> Erro de titulação para as titulações ácido-base com uso do mini-titulador. ....	32
<b>Tabela 8:</b> média e desvio padrão dos teores de acidez das amostras analisadas por método clássico e automático proposto, além dos resultados calculados para erro relativo e Teste-t tomando o método clássico como referência.....	34
<b>Tabela 9:</b> dureza das amostras de água mineral analisadas por método clássico e automático proposto, além dos resultados calculados do erro relativo e Teste-t tendo como referencial o método clássico. ....	37
<b>Tabela 10:</b> Volume utilizado de reagentes e amostras para determinação de dureza da amostra Crystal para ambos os métodos. ....	38



## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	9
1.1. Titulação volumétrica .....	9
1.2. Titulação automática .....	10
1.3. Microbombas piezoelétricas .....	12
1.4. Detecção colorimétrica baseada em imagens digitais.....	14
2. Objetivos .....	16
2.1. Objetivos gerais .....	16
2.2. Objetivos específicos .....	16
3. Materiais e métodos.....	16
3.1. Soluções, reagentes e amostra.....	16
3.2. Preparação das amostras .....	18
3.3. Aparatos.....	20
3.4. Procedimentos .....	25
4. Resultados e discussão .....	27
4.1. Estudos para a determinação de vazão da microbomba piezelétrica. ....	27
4.2. Avaliação do mini-titulador automático.....	28
4.3. Titulações ácido-base .....	30
4.4. Titulações complexométrica .....	34
5. Comparativo entre as titulações clássica e automática proposta.....	38
6. Conclusão .....	39
Referências .....	40

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. TITULAÇÃO VOLUMÉTRICA

A titulação volumétrica, um dos métodos clássicos de análise química, é amplamente utilizada até os dias de hoje. A titulação volumétrica consiste em uma série de procedimentos analíticos baseados na determinação de concentração de uma espécie de interesse na amostra (solução analito), que reage quimicamente com uma espécie de concentração conhecida (solução titulante). A titulação direta é realizada com adição de quantidades discretas de titulante ao analito até atingir seu ponto final (ou ponto de equivalência), que na forma clássica é feita através de um indicador, o operador então interrompe o procedimento quando identifica a mudança de cor do indicador, na Figura 1 podemos observar os instrumentos utilizados e os procedimentos envolvidos na prática de uma titulação volumétrica.



**Figura 1:** Ilustração com os aparatos e etapas envolvidas em uma titulação volumétrica. 1º Etapa: preparação da amostra e adição do indicador, 2º Etapa: titulação com agente titulante, 3º Etapa: Fim da titulação com a mudança de cor da solução. Adaptado de RD RESOLUÇÕES: <https://www.passeidireto.com/arquivo/70561226/titulacao>.

Apesar da titulação volumétrica ser um dos métodos de análise química mais antigos e data de antes do século XVIII (AXEL, 1988), ainda assim é utilizada atualmente no ambiente acadêmico, em indústrias, por órgãos reguladores de qualidade e etc. Atualmente a titulação clássica é usada para determinação de acidez, basicidade, dureza da água, íons metálicos e halogênicos, em produtos tais como: alimentos, medicamentos, água, no setor agrícola, dentre muitos outros.

Contudo, mesmo com baixa complexidade e facilidade de operação, a titulação volumétrica ainda apresenta limitações em relação a métodos instrumentais, tais como sensibilidade e seletividade inferior, consumo mais elevado de reagentes, quando realizadas em um número elevado de análises a titulação volumétrica pode ser trabalhosa e demandar muito tempo, enquanto métodos instrumentais são mais rápidos, demanda menos esforço do operador e conseguem quantificar concentrações mais baixas. Para a titulação volumétrica ainda há necessidade de um operador capacitado e qualificado, tanto no aspecto técnico, quanto na capacidade visual (no que se refere ao ponto final nas titulações que utilizam indicadores visuais).

Como a análise depende das implicações visuais do analista e de critério de subjetividade com a identificação do ponto final da titulação, o analista acaba introduzindo de maneira involuntária erros sistemáticos na análise. A estimativa da concentração do analito é fortemente influenciada pelo ponto final da titulação, de modo que o fator que mais contribui para erro, é dada pela capacidade do próprio operador em detectar o ponto final da titulação (MORALES-ERAZO; et al., 2018). Para amostras com intensa coloração, a detecção do ponto final torna-se ainda mais difícil para o operador, o que contribui ainda mais para o erro sistemático da análise, sendo assim, é necessário realizar modificações no método para atingir resultados satisfatórios (OLIVEIRA; GODOY; PRADO, 2010). Diante de tais desvantagens, a titulação volumétrica torna ineficiente em alguns casos e outros métodos de análise mais custosos e complexos são adotados para atingir melhores resultados, métodos instrumentais e eletroquímicos por exemplo.

## 1.2. TITULAÇÃO AUTOMÁTICA

A automação laboratorial é uma integração complexa entres tecnologias, são exemplos de tecnologias empregadas na automação: robótica, computadores, mecânica de fluidos e várias outras. Por mais de séculos, as razões pelas quais a automação vem sendo utilizadas ao longo do tempo permanecem essencialmente as mesmas: economizar tempo e melhorar o desempenho através da eliminação do erro humano. Na maioria das vezes o usuário final ou o cientista de bancada se depara com a necessidade de automação laboratorial, criada pela demanda industrial. A indústria é umas das principais forças motrizes que dão origem a criação de novas tecnológicas e técnicas para a automação laboratorial. Na indústria se torna muito

vantajoso o uso desses equipamentos, por atender a alta demanda de análise e favorece uma produção mais acelerada (OLSEN, 2012).

Dentre as principais vantagens da automação estão: eliminar erros relacionados ao analista, maior agilidade de análise, diminuição do consumo de reagentes, maior precisão e exatidão nas análises, dentre outros. Métodos eletroquímicos são caracterizados por usarem células eletroquímicas e seus eletrodos, de forma que esse sistema eletroquímico é facilmente integrado a uma interface digital ou computador que monitora um sinal emitido pelos eletrodos. Para as titulações potenciométricas, coulométrica e voltamétricas, esses sistemas são totalmente eletrônicos e frequentemente controlados por computador, de forma que o operador adiciona a amostra ao instrumento e aperta um botão para dar início à titulação. À medida que o titulante é adicionado, o instrumento monitora e registra um sinal elétrico *versus* o volume, os dados analisados são usados para determinar a concentração da solução desconhecida (SKOOG, 2014).

A titulação pode ser facilmente automatizada, de maneira que atualmente no mercado existem vários modelos de tituladores automáticos, onde eles variam com o tipo de detecção e o tipo de análise, para isso esses tituladores utilizam como meio de detecção: métodos potenciométricos, coulométricos, voltamétricos e seus eletrodos, podem também utilizar espectrofotômetros, entre outros. E para controlar a vazão dos tituladores: bombas dosadoras, bombas de diafragma, bombas peristálticas, dentre outras.

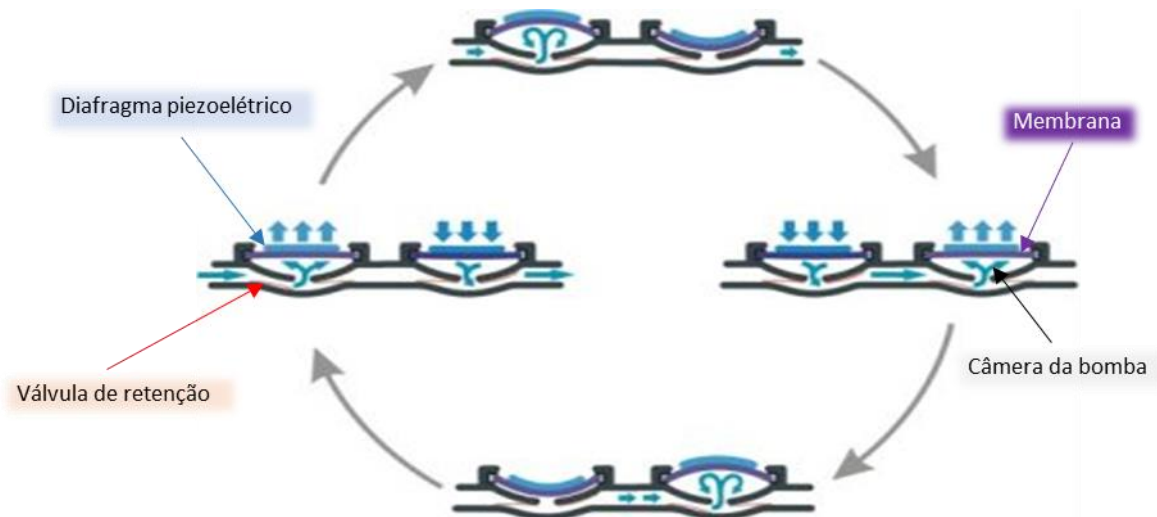
Dois elementos são fundamentais para a construção desses tituladores automáticos: controle de vazão e o sistema de detecção. Além daqueles já disponíveis no mercado, trabalhos recentes nessa área, sugerem maneiras alternativas e de baixo custo para a construção de um titulador automático. Uma alternativa para a construção de um titulador automático, foi utilizar um eletrodo indicador de vidro e eletrodo de referência de Ag/AgCl como detector e vazão controlada por uma bomba peristáltica (SOARES; Et al., 2020), de maneira análoga, o uso de detecção por eletrodo de vidro para pH com controle de vazão por válvulas solenoides demonstram as inúmeras vantagens da titulação automática em relação aos métodos clássicos (OLIVEIRA; LIMA; SILVA, 2010).

Eletrodos potenciométricos são uma atraente alternativa para detecção, pois são simples de manusear e geram um sinal elétrico de fácil monitoramento, porém, isso não exclui a possibilidade de outras formas de detecção serem tão eficiente e vantajosa como a detecção por métodos potenciométricos. A detecção fotométrica é um exemplo que é utilizado em automação laboratorial, Huan e colaboradores propõem a construção e utilização de um titulador automático baseado em micro-fluxo e detecção fotométrica para determinação de DQO (demanda química de oxigênio), o que economiza reagentes e tempo, onde não é necessária operação manual ou assistência de um operador (Huan Zhang; et al. 2018). Apesar de muito vantajoso, o equipamento é delicado e apresenta baixa robustez, funciona somente em condições específicas e também é necessário fazer correções no sinal obtido para atingir uma detecção mais exata.

Apesar dos tituladores automáticos aparentarem ser muito superiores aos métodos clássicos, eles apresentam baixa robustez, a maioria não é verdadeiramente portátil e são equipamento extremamente delicados, ainda mais os que utilizam eletrodos, que requerem cuidados especiais para manutenção e preservação dos mesmos.

### 1.3. MICROBOMBAS PIEZOELÉTRICAS

Existem no mercado, microbombas que podem ser usadas de diversas maneiras, em tecnologias médicas e analíticas por exemplo. As microbombas piezoelétricas funcionam como uma bomba pneumática, onde dois diafragmas piezoelétrico em combinação com válvulas de retenção fazem todo o controle do fluxo e vazão das microbombas, a Figura 2 ilustra o funcionamento dessas bombas, que opera em um ciclo de 4 estágios movimentando o fluido em vazão constante.



**Figura 2:** Diagrama do funcionamento das microbombas mp6-pi da Bartels. A tensão aplicada deforma a membrana do diafragma, resultando em um movimento ascendente e descendente do diafragma, esse movimento desloca o fluido para dentro da câmara da bomba e as válvulas de retenção de fim a direção do fluxo. Adaptado de Bartels: <https://www.bartels-mikrotechnik.de/en/micropumps/>.

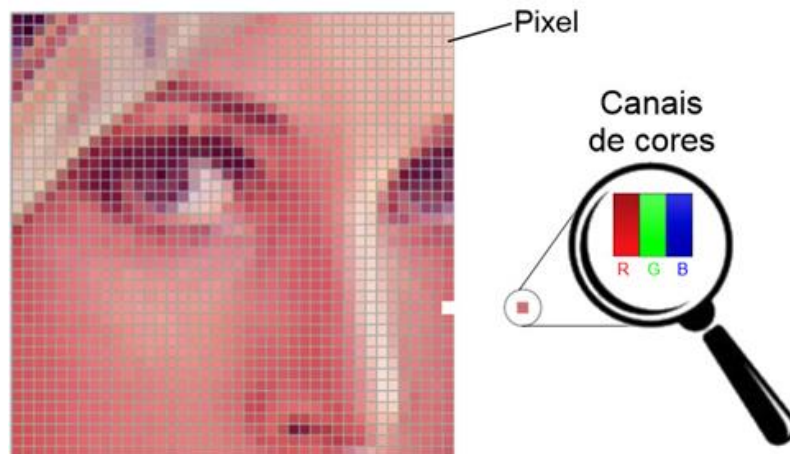
As microbombas piezoelétricas comercializadas pela Bartels, é exemplo de microbombas que podem ser usadas na automação, juntamente com microcontroladores (ou microssistemas), é uma excelente alternativa para automatização e miniaturização de processos laboratoriais, de maneira que, a construção de um equipamento para titulação automática se torna mais viável de ser realizado por conta da praticidade, custo e vantagens oferecidas por este instrumento. As microbombas piezoelétricas tem um baixo custo de fabricação e são robustas, tendo uma boa resistência a temperatura, operam de 0 a 70 °C, e uma boa tolerância a partículas de até 40  $\mu\text{m}$ . São muito leves, pesam aproximadamente 2,0 g, e consomem pouca energia, aproximadamente 50 mW. Além disso são capazes de bombear líquidos com controle de vazão ajustável de 8  $\mu\text{L}/\text{min}$  até 10.000  $\mu\text{L}/\text{min}$ .



**Figura 3:** Foto das microbombas piezoelétricas mp6-pi da Bartels. Fontes: <https://www.medicaexpo.com/prod/bartels-mikrotechnik-gmbh/product-111235-957791.html>. [http://www.ensensetech.com/micropumps/mp6\\_series/mp6-liquid](http://www.ensensetech.com/micropumps/mp6_series/mp6-liquid).

#### 1.4. DETECÇÃO COLORIMÉTRICA BASEADA EM IMAGENS DIGITAIS

Graças aos avanços tecnológicos, a captura de imagens digitais se tornou algo comum, ainda mais com a popularização de eletrônicos como a *webcam*, *scanner* e *smartphone*. Uma imagem digital pode ser entendida como um arranjo bidimensional de pontos, onde cada ponto possui uma coloração, que juntos e ordenados formam uma imagem. Esse ponto é denominado pixel e pelo sistema RGB (do inglês: red, green and blue), cada pixel possui 3 canais de cores: vermelho, verde e azul, onde cada canal tem valores de intensidade que variam de 0 a 255, e a cor final do pixel é a composição das intensidades desses 3 canais (vermelho, verde e azul), o que possibilita até  $256^3$  (= 16.777.216) combinações possíveis de cores para o pixel (GODINHO; et al., 2008). Se ampliarmos uma imagem digital o bastante, é possível enxergar os pixels e observar que cada pixel é composto de uma cor, e se ampliarmos ainda mais, será possível visualizar os 3 canais de cores que compõem o pixel, como é ilustrado na Figura 4.



**Figura 4:** Imagem digital ampliada em um arranjo de pixels. A figura mostra uma imagem digital em arranjo bidimensional de pixels e amplia um pixel mostrando os canais de cores RGB. Adaptado da fonte: <https://oliviamonteiro.wordpress.com/2012/10/12/nocoes-de-pixel-e-cores-digitais/>

Por meio do sistema RGB podemos quantificar a intensidade de sinal vermelho, verde ou azul, de uma ou várias imagens digitais. Josiane utilizou o sistema RGB em imagens digitais obtidas a partir de um scanner, para construir uma curva de calibração para determinar teor de metanol em amostras de bebidas alcoólicas (JOSIANE AMORIM REIS, 2017). Edivaldo e colaboradores, com uso de uma *webcam* para captura de imagens, propõem que titulações baseadas em imagens digitais obtém resultados semelhantes ou superiores aos instrumentais, na determinação de ácido clorídrico e ácidos fosfórico em soluções aquosas e determinação alcalinidade total em amostras de água (EDIVALDO DA NOBREGA GAIAO; et al. 2006). Lucas Bernar desenvolveu um titulador automático com uso de seringas microvolumétricas e detecção por imagem digital com uso de uma *webcam*, para realizar titulações de neutralização, complexação, precipitação, oxi-redução e titulação de açúcares redutores (BERNAR, 2017).

Como as titulações utilizam indicadores colorimétricos (na grande maioria), pode-se aproveitar dessa condição e utilizar o sistema RGB para realizar análises químicas. É possível então, relacionar propriedades físico-químicas de uma amostra com a intensidades dos canais RGB de uma imagem digital desta mesma amostra. Do ponto de vista da química analítica, o sistema RGB se torna atraente, uma vez que é possível realizar determinações qualitativas e quantitativas, e com desempenho adequado, é possível obter resultados semelhantes aos métodos instrumentais já



estabelecidos (BYRNE, 2000), porém, ao custo muito inferior no que se refere a equipamentos de análise.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. OBJETIVOS GERAIS**

Observado o potencial da titulação automática e da detecção baseada em imagens digitais, o presente trabalho tem como objetivo principal construir e avaliar um mini-titulador automático e portátil, baseado em microbombas piezoelétricas e detecção por imagens digitais. Almeja-se que o mini-titulador seja capaz de: reduzir o consumo de reagentes, tenha alta precisão e exatidão nas análises e seja capaz de realizar análises mais rapidamente.

### **2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Para construção do mini-titulador buscou-se realizar as seguintes etapas:

- I. Projetar, construir e montar um circuito eletrônico para o acionamento das microbombas piezoelétricas.
- II. Desenvolver um agitador magnético.
- III. Projetar e construir uma plataforma por impressão 3D para integrar os componentes do sistema de maneira compacta.
- IV. Desenvolver um aplicativo *android* para controle do mini-titulador via *bluetooth* e detecção por imagens digitais.
- V. Avaliar o desempenho do mini-titulador na determinação da acidez de vinagres e da dureza de águas minerais.

## **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **3.1. SOLUÇÕES, REAGENTES E AMOSTRA**

Todas as soluções foram preparadas com água desmineralizada por osmose reversa e os reagentes apresentam pureza maior ou igual a 98%.

Para as titulações ácido-base foram preparadas as seguintes soluções, reagentes e amostras: Uma massa conhecida hidróxido de sódio (marca Sigma-Aldrich) foi dissolvida em água afim de atingir uma concentração de 0,01 mol/L (solução estoque), a partir dessa solução estoque foi realizada uma diluição de 50% afim de atingir uma concentração de 0,0050 mol/L (solução titulante). Em seguida ambas as soluções de hidróxido de sódio foram padronizadas com biftalato potássio (marca Vetec), previamente seco em estufa, por titulação volumétrica clássica. O procedimento de padronização das soluções de hidróxido de sódio foi realizado em triplicata. A concentração padronizada das soluções de hidróxido de sódio (solução estoque e titulante) obtidas pela titulação clássica foram respectivamente de 0,0096 mol/L e 0,0043 mol/L.

A solução indicadora utilizada foi de fenolftaleína, a qual foi preparada dissolvendo uma massa de 2,5 g da substância (marca SYNTH) em 5 mL de etanol. A solução titulante padronizada (de concentração 0,0043 mol/L) foi usada como titulante em conjunto com o indicador (3 gotas) na titulação automática proposta, enquanto a solução estoque padronizada (de concentração 0,0096 mol/L) foi utilizado como titulante na titulação clássica.

Os vinagres comerciais avaliados foram adquiridos em mercados locais de Brasília, 3 tipos de vinagres foram escolhidos (vinagre de alho, vinho tinto e maçã) e proveniente de 2 fabricantes diferentes. Os vinagres utilizados como amostra possuem seus teores de acidez de 4 %, indicados pelos fabricantes. Para o vinagre de alho a fabricante é a Toscana, enquanto para os vinagres de maçã e vinho tinto a fabricante é a Castelo.

Para as titulações complexométricas foram preparadas as seguintes soluções, reagentes e amostras: uma massa conhecida de ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) dissódico (marca Vetec) foi dissolvida em água afim de atingir uma concentração de 0,1 mol/L (solução estoque), esta solução foi diluída com água até obter-se uma concentração de 0,001 mol/L (solução titulante). Como o reagente EDTA dissódico é padrão primário, não houve a necessidade de padronização da solução preparada (SKOOG; et al. 2014).

Para a titulação com EDTA é necessário ajustar o pH, para isso preparou-se uma solução tampão (solução Buffer) de  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  0,2 mol/L pH 10 dissolvendo-se

uma massa conhecida de cloreto de amônio (marca Vetec) em água e adicionado hidróxido de sódio até obter uma solução tampão no pH desejável.

A solução indicadora foi preparada a partir de uma massa conhecida de negro de eriocromo-T sódico (marca HEXIS), a qual utilizou-se álcool etílico 98,3% para obter-se uma suspensão de concentração de 0,010 mol/L.

As águas minerais avaliadas (sem gás) foram adquiridas em mercados locais de Brasília, proveniente de 5 fontes distintas, a Tabela 1 apresenta as amostras utilizadas, com suas durezas calculadas com base em seus respectivos rótulos. Para o cálculo da dureza das amostras avaliadas, foram consideradas as concentrações de todas as espécies de íons metálicos de carga +2, essas foram utilizadas para calcular a quantidade total de mols total de  $M^{2+}$ , e essa quantidade total de mols foi então convertida em mols de carbonato de cálcio, e por fim, usada para calcular a dureza total da amostra a partir da massa molar de carbonato de cálcio.

**Tabela 1:** Amostras de água mineral avaliadas.

<b>Fabricante</b>	<b>Dureza [CaCO<sub>3</sub>] (mg/L)</b>
Prata	38,906
Minalba	87,701
Indaiá	6,556
Crystal	84,777
São Lourenço	159,659

### 3.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Para preparação das amostras de vinagre, 10,00 mL de amostra foram transferidos para um balão volumétrico de 100 mL e o volume restante do balão foi completado com água. Para as medidas com titulação automática proposta, 150,0 µL de amostra diluída foram usadas. Para a titulação clássica, as medidas utilizaram 150,0 µL de vinagre comercial (sem diluição). As Tabelas 2 e 3 resumem as condições utilizadas para ambas titulações.

**Tabela 2:** Diluição, volume titulado e concentração do titulante usados na titulação ácido-base automática proposta.

<b>Tipo do vinagre</b>	<b>Fabricante</b>	<b>Diluição</b>	<b>Volume titulado (<math>\mu\text{L}</math>)</b>	<b>Contração do titulante (<math>\text{mol/L}</math>)</b>
Alho	Toscana	10mL/100mL	150,0	0,0043
Maçã	Castelo	10mL/100mL	150,0	0,0043
Vinho tinto	Castelo	10mL/100mL	150,0	0,0043

**Tabela 3:** Volume titulado e concentração do titulante usados na titulação ácido-base clássica.

<b>Tipo do vinagre</b>	<b>Fabricante</b>	<b>Volume titulado (<math>\mu\text{L}</math>)</b>	<b>Contração do titulante (<math>\text{mol/L}</math>)</b>
Alho	Toscana	150,0	0,0096
Maçã	Castelo	150,0	0,0096
Vinho tinto	Castelo	150,0	0,0096

As amostras de água não receberam nem um tipo de pré-tratamento, para ambos os métodos e as medidas utilizaram os volumes indicados na Tabela 4 (para a titulação automática proposta) e Tabela 5 (para a titulação clássica). Para a titulação automática proposta, foram usados aproximadamente 1,0 mL de solução tampão pH 10 e 2 gotas de solução indicadora (negro de eriocromo-T), com titulante de EDTA 0,001 mol/L. Para titulação clássica, foram usados aproximadamente 5,0 mL de solução tampão pH 10 e 3 gotas de solução indicadora, com EDTA 0,001 mol/L como agente titulante. As Tabelas 4 e 5 resumem as condições utilizadas em ambas titulações.

**Tabela 4:** Volume de titulado, volume de tampão e concentração do titulante usado na titulação de complexação automática proposta.

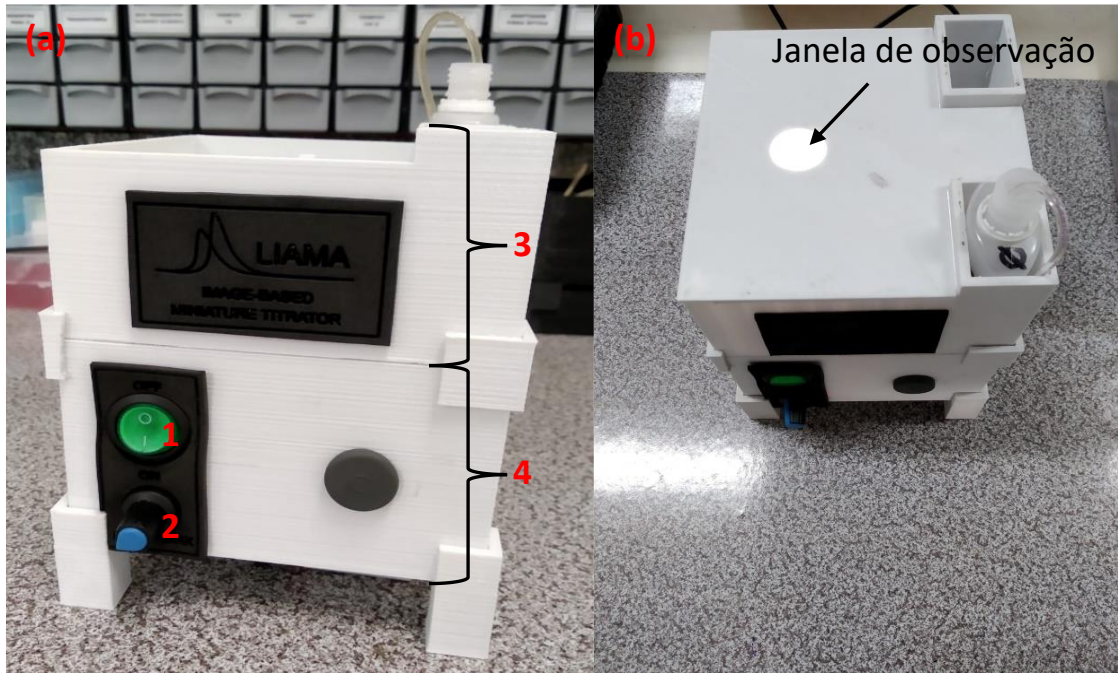
<b>Fabricante</b>	<b>Volume titulado (mL)</b>	<b>Volume de tampão pH 10 (mL)</b>	<b>Concentração do titulante (<math>\text{mol/L}</math>)</b>
Prata	1,00	1,0	0,001
Minalba	1,00	1,0	0,001
Indaiá	5,00	1,0	0,001
Crystal	1,00	1,0	0,001
São Lourenço	1,00	1,0	0,001

**Tabela 5:** Volume de titulado, volume de tampão e concentração de titulante usado na titulação de complexação clássica.

<b>Fabricante</b>	<b>Volume titulado (mL)</b>	<b>Volume de tampão pH 10 (mL)</b>	<b>Concentração do titulante (mol/L)</b>
Prata	10,00	5,0	0,001
Minalba	10,00	5,0	0,001
Indaiá	10,00	5,0	0,001
Crystal	10,00	5,0	0,001
São Lourenço	10,00	5,0	0,001

### 3.3. APARATOS

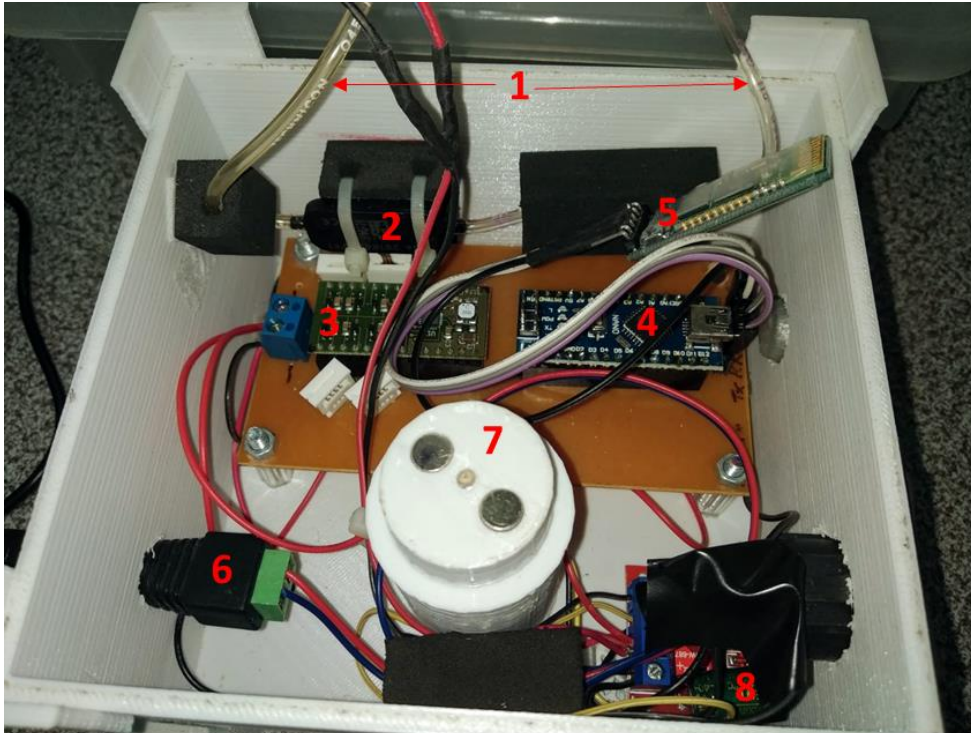
O mini-titulador proposto foi construído com base em um circuito eletrônico que integra uma fonte de alimentação, uma microbomba piezoelétrica, um microcontrolador (Arduino nano), um agitador magnético e um sistema de iluminação. Todos os componentes foram dispostos em uma estrutura de ácido polilático (PLA) fabricada por impressão 3D conforme indicado na Figura 5, a estrutura do mini-titulado possui 12,5 cm x 12,5 cm x 14,5 cm (comprimento, largura e altura). Ao microcontrolador foi integrado uma placa *bluetooth* (módulo *bluetooth* HC-05), a qual permite a comunicação do instrumento com o *smartphone*.



**Figura 5:** (a) Estrutura externa do mini-titulador e (b) vista superior do mini-titulador: 1- botão liga/desliga; 2- regulador de agitação; 3- plataforma superior; 4- plataforma inferior.

De fato, o sistema foi dividido em duas plataformas. A plataforma inferior acomoda toda parte eletrônica do sistema, bem como também os botões: liga/desliga e o regulador de agitação, a Figura 6 mostra o arranjo e a disposição dos elementos presente na plataforma inferior do mini-titulador.

O agitador magnético foi construído a partir de um motor elétrico de 9,0 V, controlado por circuito de pulso com modulação (PWM). No eixo do motor foi colocado um disco (fabricado em PLA por impressão 3D) contendo dois ímãs de neodímio com 5,0 mm de diâmetro, com o intuito de movimentar a barra magnética no reator a partir da rotação do disco. O agitador magnético foi posicionado exatamente abaixo do reator, mas ainda dentro da plataforma inferior como mostra a Figura 6.



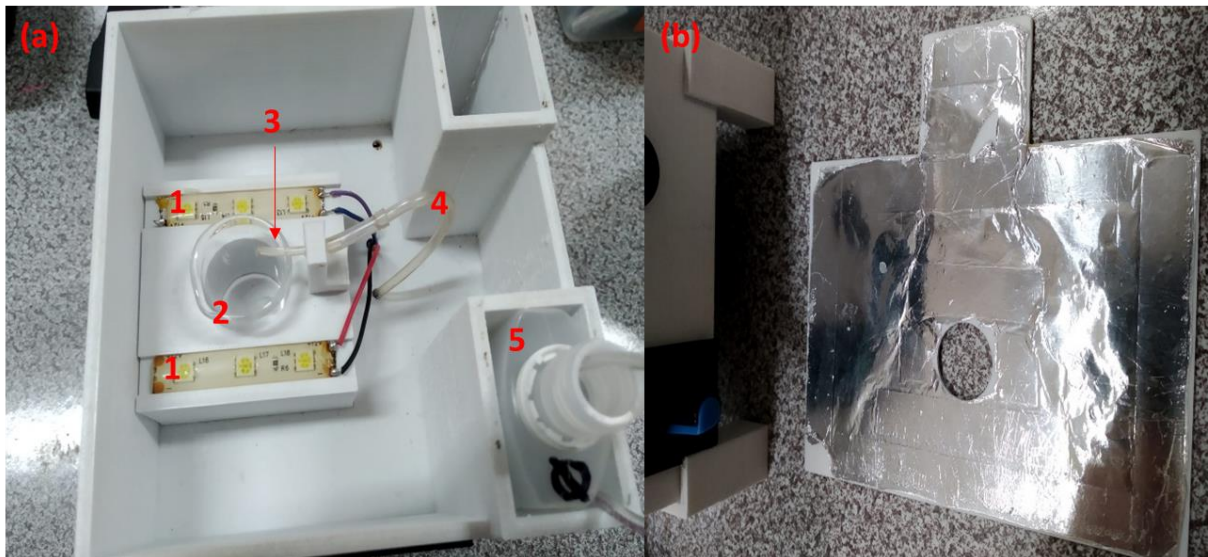
**Figura 6:** Plataforma inferior com a disposição dos componentes do sistema eletrônico: 1- tubos flexíveis de entrada e saída da microbomba; 2- microbomba piezoelétrica (mp6-pi); 3- driver; 4- microcontrolador (Arduino nano); 5- módulo *bluetooth* (HC-05); 6- fonte de alimentação chaveada; 7- disco do agitador magnético (contem 2 ímãs de neodímio); 8- controlador do agitador (PWM).

A microbomba piezoelétrica (mp6-pi) possui 2 tubos flexíveis de Tygon® conectadas a ela, o primeiro realiza a entrada de reagente, um tubo de 1,00 mm de diâmetro interno que conecta o reservatório de reagente a microbomba. O segundo é a saída da microbomba, outro tubo flexível de 1,00 mm de diâmetro interno que conecta a microbomba ao reator onde a medida é realizada. Na extremidade deste tubo foi colocado um capilar flexível com 0,38 mm de diâmetro interno para diminuir a vazão com que o fluido é transferido para o reator. A microbomba piezoelétrica usada permite o ajuste de sua vazão de bombeamento por meio da seleção da frequência e da diferença de potencial aplicadas a mesma, o que é realizado a partir de um driver (MP6 Quadkey OEM) ligado ao microcontrolador Arduino nano. Para as medidas realizadas neste trabalho, a microbomba foi configurada para operar em 300 Hz e 75V.

Uma fonte de alimentação chaveada de 12 V e 1,0 A (Ampere) foi utilizada para fornecer energia a todos os componentes eletrônicos do mini-titulador, enquanto o microcontrolador (Arduino nano) foi responsável pelo acionamento da microbomba piezoelétrica, com a frequência e potencial desejados.

Para garantir uma iluminação controlada do reator contendo o titulando, foram utilizadas duas fitas LED de luz branca, com 3 LEDs cada, posicionadas nas laterais da parte superior do reator conforme indicado na Figura 7. Dessa forma, a luz dos LEDs não é incidida diretamente sobre a solução, o que evita reflexões indesejadas em sua superfície. Então, a tampa da plataforma superior foi revestida com uma camada reflexiva (papel alumínio) para auxiliar na luminosidade do ambiente onde as medidas são realizadas. Além disso, um orifício com 1,5 cm de diâmetro foi confeccionado na tampa da plataforma superior para o posicionamento da câmera digital do *smartphone* conforme ilustra a Figura 7.

A plataforma superior é reservada exclusivamente para realização das medidas de análise e conta com suporte para apoio de um béquer de 10 mL (reator), tubo flexível de saída da microbomba e dois espaços para apoio de reservatórios de reagente (titulante). Vale destacar que o suporte do reator, no centro da plataforma, delimita a posição correta do béquer de 10 mL o alinhado ao agitador magnético na plataforma inferior (Figura 7).



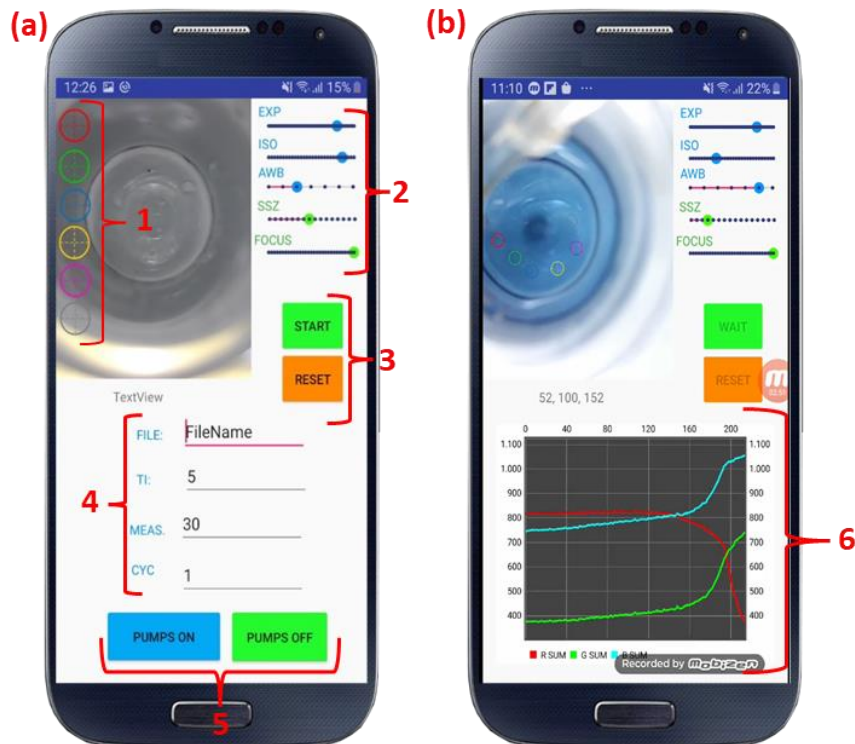
**Figura 7:** (a) plataforma superior e (b) face interna (camada reflexiva) da tampa da plataforma superior. 1- par de fitas LED; 2- reator (béquer de 10 mL); 3- capilar flexível (reductor de vazão); 4- tubo flexível de saída da microbomba; 5- reservatório de reagente (titulante).

O controle de todo instrumento e leitura do sinal RGB é realizada com um aparelho *smartphone* (Samsung® Galaxy J5 Pro), a partir de um aplicativo *android*



(Smart tit RGB) desenvolvido pelo laboratório de instrumentação, automação e miniaturização analítica (LIAMA) da Universidade de Brasília (UnB). O aplicativo aciona a câmera digital do aparelho (traseira), mostrando a imagem em tempo real do reator e conta com opções de ajuste de imagem, ajuste de posição da área de leitura das componentes R/G/B e um espaço onde são plotados os sinais para as componentes de cor. A Figura 8 mostra o menu de opções de ajuste passíveis de serem usados nas medidas, tais como: tamanho da área circular do seletor de pixel para aquisição do sinal RGB (ajuste SSZ), balanço automático do branco (ajuste AWB), sensibilidade a luz (ajuste ISO), exposição (ajuste EXP) e foco da câmera digital (ajuste FOCUS) para que a imagem possa ser ajustada corretamente antes das medições.

O aplicativo possui 6 seletores circulares de leitura de sinal RGB que realizam a medida individual de cada componente de cor contida em seu interior. São plotados então 3 sinais analíticos diferentes que consistem no somatório das componentes R, G e B lidas pelos 6 seletores circulares. A Figura 8 mostra um exemplo dos gráficos gerados em tempo real a partir das áreas circulares selecionadas. É importante relatar que os seletores circulares devem ser posicionados sobre a região da imagem que mostra a solução do titulado, o que pode ser feito pelo usuário arrastando cada um dos seletores até a posição desejada.



**Figura 8:** (a) Tela do menu de opções de ajuste de imagem e (b) tela do gráfico gerado em tempo real. 1- seletores circulares de leitura; 2- ajustes de imagem (EXP, ISO, AWB, SSZ e FOCUS); 3- botões START (inicia a análise) e RESET (volta para tela de menu); 4- opções de nome de arquivo (FILE), medidas (MEAS) e ciclos (CYC); 5- botões PUMPS ON e PUMPS OFF (acionamento da microbomba); 6- gráfico das componentes RGB versus medida (gerado em tempo real).

### 3.4. PROCEDIMENTOS

Para o funcionamento adequado do instrumento, alguns procedimentos devem ser realizados antes de iniciar as análises. Em primeiro lugar é feito o abastecimento do reservatório de titulante com o reagente adequado. Em segundo lugar é necessário acionar a bomba para preencher todo o volume dos tubos flexíveis (entrada e saída). Para isso, no aplicativo (Figura 8), usa-se os botões “PUMPS ON” que aciona a microbomba e “PUMPS OFF” que encerra o acionamento da microbomba. Vale destacar que a frequência que a microbomba opera com o acionamento “PUMPS ON” é de 500 Hz (mais elevada que a frequência de análise), o que permite maior agilidade em preencher toda a extensão dos tubos flexíveis (entrada e saída).

Para as análises no mini-titulador, toda a preparação do titulado é feita em um béquer de 10 mL (reator). Vale lembrar que todo o volume de analito, titulante, indicador, solvente, barra de agitação e solução tampão (caso seja necessário),

devem ser levadas em consideração para que a análise não exceda o volume máximo do reator, ou seja, 10 mL. Concluída a preparação do titulando, o béquer é posicionado na plataforma superior do mini-titulador seguido pelo fechamento do sistema, colocando-se a tampa com a parte reflexiva voltada para dentro do mini-titulador.

Após todos os procedimentos anteriores, liga-se o agitador magnético e regula-se a agitação. Em seguida o *smartphone* é posicionado sobre a tampa, de maneira a que sua câmera digital (traseira) esteja alinhada à janela de observação (orifício da tampa voltada para o reator). Então, executa-se o aplicativo e realiza-se o pareamento *bluetooth* (Figura 9a) com o mini-titulador (módulo HC-05) e, assim que o pareamento é concluído, o aplicativo exibe uma tela de menu com as opções de ajuste de imagem e de início da titulação (Figura 9b).



**Figura 9:** (a) Tela de pareamento com o mini-titulador e (b) posicionamento correto do *smartphone* com enquadramento no reator.

Ajustado o enquadramento, utiliza-se as opções de ajuste de imagem de modo que a captura em tempo real se assemelhe ao máximo ao observado pelo usuário à olho nu, também é necessário alocar os seletores circulares para cobrir somente a solução dentro do béquer.

As configurações de ajuste de imagem têm como finalidade destacar ao máximo o instante da viragem, o que facilita a obtenção do volume de equivalência. Vários testes foram realizados com as amostras para identificar a melhor configuração de ajuste de imagem (menu do aplicativo). Para as titulações automáticas ácido-base a configuração escolhida foi: EXP 80%, ISO 35%, AWB 85% e FOCUS 100% (valores aproximados). Para as titulações automáticas de complexação a configuração escolhida foi: EXP 80%, ISO 35%, AWB 100% e FOCUS 100% (valores aproximados).

Realizada essa configuração, determina-se o nome do arquivo a ser salvo (em "FILE") e o número de medidas a serem realizadas (em "MEAS"). Então, pode-se apertar o botão "START" para dar início a titulação. Iniciada a titulação, o aplicativo mostra em tempo real um gráfico com sinais R/G/B *versus* número de medida, resultado do monitoramento das áreas de leitura. Encerrada a titulação o aplicativo emite um som indicando a conclusão do procedimento e salvando os dados monitorados como um documento (arquivo TXT) no *smartphone*. É importante relatar que as medidas são realizadas em intervalos de 0,3 segundos, de modo que a definição de 200 unidades no número de medida ("MEAS"), resultará em um tempo de leitura de 1,0 minuto.

## **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **4.1. ESTUDOS PARA A DETERMINAÇÃO DE VAZÃO DA MICROBOMBA PIEZELÉTRICA.**

A microbomba utilizada (mp6-pi da Bartels) possui a vantagem permitir o ajuste a frequência e a potencial aplicado ao seu cristal piezoelétrico, o que leva à regulação da vazão por meio desses parâmetros. No presente trabalho optou-se pelo ajuste de frequência de 300 Hz e de 75 V de potencial, o que forneceu uma vazão média de 1,740 mL/min. Para determinar a vazão média da microbomba, foram medidos os volumes de água destilada bombeados em três diferentes intervalos de tempo, 30 segundos, 60 segundos e 90 segundos, de forma a verificar se os tempos de acionamento poderiam causar alterações significativas na vazão. É importante relatar que os volumes foram medidos com base na massa de água bombeada e na sua densidade à temperatura ambiente, previamente determinada. Os valores de vazão estimados podem ser observados na Tabela 6.

**Tabela 6:** Valores obtidos para vazão para os intervalos de tempo de 30, 60 e 90 segundos. Com suas respectivas médias e desvio padrão (dp), além do coeficiente de variação calculado.

Medida	Vazão (mL/min)		
	30s	60s	90s
1	1,766	1,735	1,752
2	1,764	1,730	1,726
3	1,766	1,723	1,718
4	1,765	1,727	1,724
5	1,773	1,725	1,718
6	1,763	1,723	1,719
<b>Média ± dp</b>	<b>1,766 ± 0,004</b>	<b>1,727 ± 0,005</b>	<b>1,726 ± 0,013</b>
<b>CV*</b>	<b>0,23 %</b>	<b>0,29 %</b>	<b>0,75%</b>

\*Coeficiente de variação

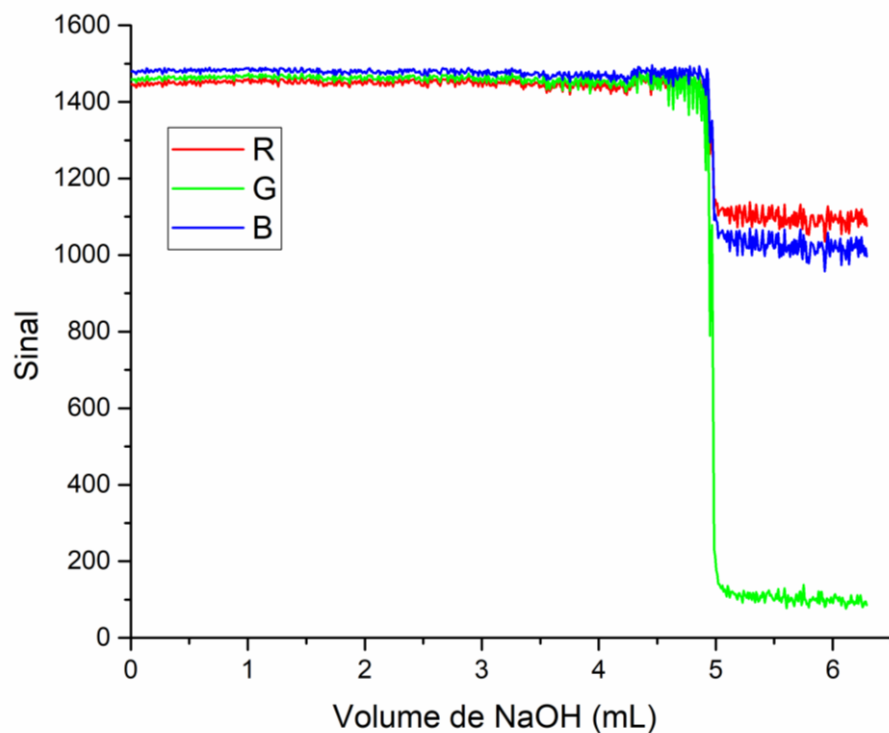
Como pode ser visto na Tabela 6, os valores de CV flutuaram entre 0,75 % e 0,23 % nos diferentes intervalos de tempo, indicando uma precisão satisfatória para as medidas. Testes-t de student ao nível de 95 % de confiança mostraram não haver diferenças significativas entre as vazões obtidas nos intervalos de 60 s e 90 s. Porém, o mesmo teste indicou haver diferenças significativas ao se comparar a vazão obtida com 30 s com as vazões determinadas em 60 s e 90 s. De qualquer forma, um erro relativo de cerca de 2,3 %, estimado para as vazões calculadas, mostra uma diferença aceitável entre os valores. De fato, o valor médio para as vazões, considerando todas as medidas (N = 18) foi estimado em 1,740 mL/min e empregado como o valor de vazão para cálculo dos volumes adicionados de titulante durante as análises.

#### 4.2. AVALIAÇÃO DO MINI-TITULADOR AUTOMÁTICO

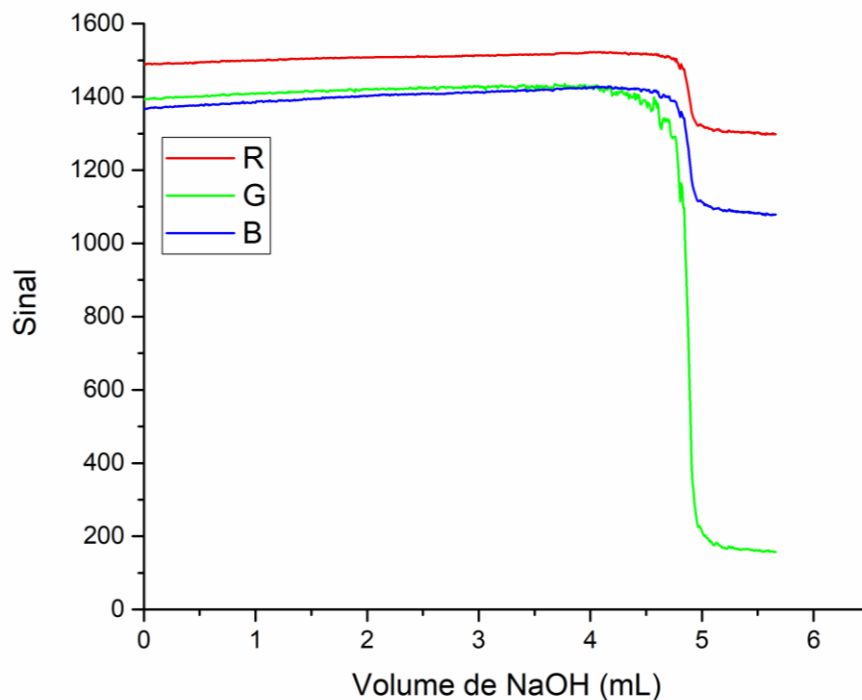
Em um primeiro momento, as análises foram realizadas com o titulante gotejando sobre o reator, o que acabou gerando um ruído nos gráficos obtidos (Figura 10), decorrente de uma agitação brusca na superfície do titulado ao cair da gota. Para solucionar esse problema, emergiu-se o capilar flexível no titulado de modo a minimizar as turbulências e as variações na imagem, o que resultou em uma melhora da razão Sinal/Ruído (S/R) mostrada na curva de titulação da Figura 11.

Apesar disso, mesmo com o ruído dificultando a leitura, foi possível se estabelecer um parâmetro para determinação do ponto final em ambas as condições, quer seja para a titulação complexométrica ou de ácido-base.

Por exemplo, os gráficos mostrados nas Figuras 10 e 11, são resultados de uma titulação ácido-base realizada sobre as mesmas condições, mesma quantidade de analito previamente padronizado (biftalato de potássio) e com a mesma concentração de titulante (hidróxido de sódio), variando-se apenas a forma de adição do titulante. Para ambos os casos, um decaimento do sinal em G abaixo do valor de 1200 indica a viragem, o que é facilmente detectável, mesmo na presença de ruído. De qualquer forma, optou-se pela realização das medidas com o capilar flexível imerso no titulado.



**Figura 10:** gráfico de sinal RGB *versus* volume de titulante. Titulação ácido-base automática proposta com titulante gotejante.



**Figura 11:** gráfico de sinal RGB *versus* volume de titulante. Titulação ácido-base automática proposta com capilar imerso na solução titulada.

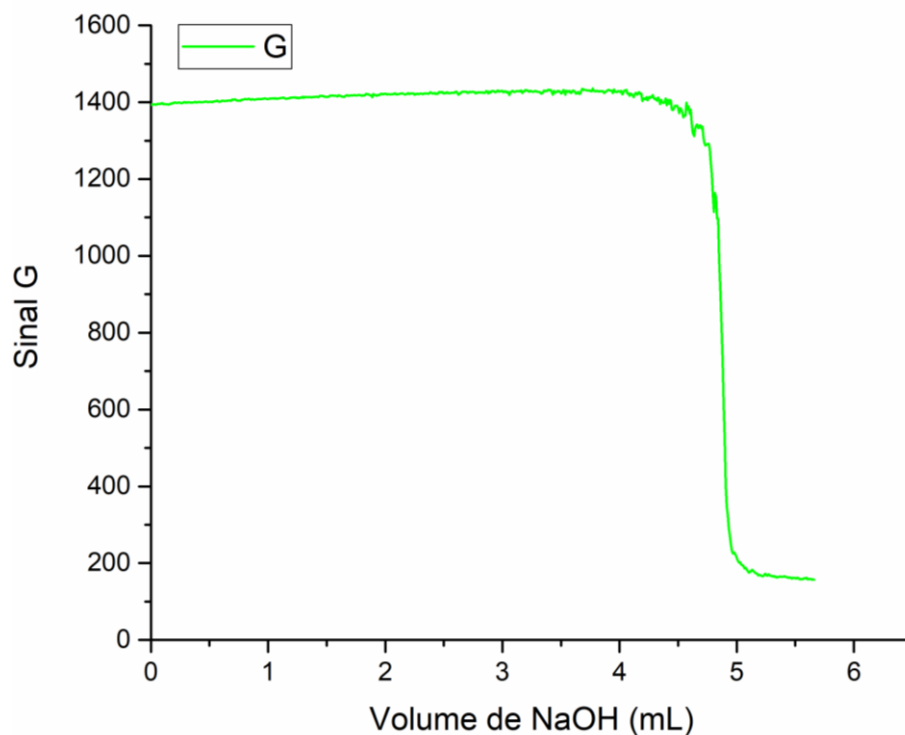
Para determinar o ponto final da reação com uso de detecção RGB, é necessário primeiro estabelecer o método mais adequado, que apresente a maior exatidão e precisão na avaliação das amostras. Para isso utilizou-se como parâmetro de referência a titulação volumétrica clássica e a própria detecção RGB (através do monitoramento em tempo real). A partir dos cálculos teóricos para volume de equivalência, proveniente do método clássico, estipulou-se o tempo de viragem da titulação automática proposta, e por meio do acompanhamento visual da titulação automática observou-se o comportamento do sinal RGB no instante do ponto de equivalência. Com base nessas observações feitas e com uso de soluções previamente padronizadas, foi possível aplicar um parâmetro capaz de determinar o ponto de equivalência da titulação automática proposta.

#### 4.3. TITULAÇÕES ÁCIDO-BASE

Para as titulações ácido-base observou-se os seguintes comportamentos das componentes RGB: as respostas gráficas se assemelham a uma curva sigmoide, conforme já ilustrado na Figura 11. Próximo ao ponto final os sinais decaem para um valor mais baixo (Figura 11), sendo que a componente que tem maior decaimento é a

componente G (Figura 12). Isto era esperado pois ao se utilizar a fenolftaleína como indicador e uma solução básica como titulante, a viragem ocorrerá com uma mudança de cor do titulado (ácido) de incolor para rosa, de modo que a cor verde (complementar ao rosa) é absorvida pela solução, diminuindo a intensidade da componente G. Desse modo, essa componente foi utilizada como sinal analítico para todas as titulações desta natureza.

Com objetivo de se estabelecer um parâmetro para a determinação do ponto final a partir da resposta de G, realizou-se titulações de massas conhecidas de biftalato de potássio (padrão primário) como solução padronizada de NaOH (0,104 mol/L). Com isso, conhecendo-se o volume de equivalência (teórico) foi possível verificar o comportamento da componente G nas proximidades desse volume.



**Figura 12:** gráfico de sinal da componente G (verde) versus volume de titulante (NaOH 0,0043 mol/L). Titulação ácido-base do padrão de biftalato de potássio.

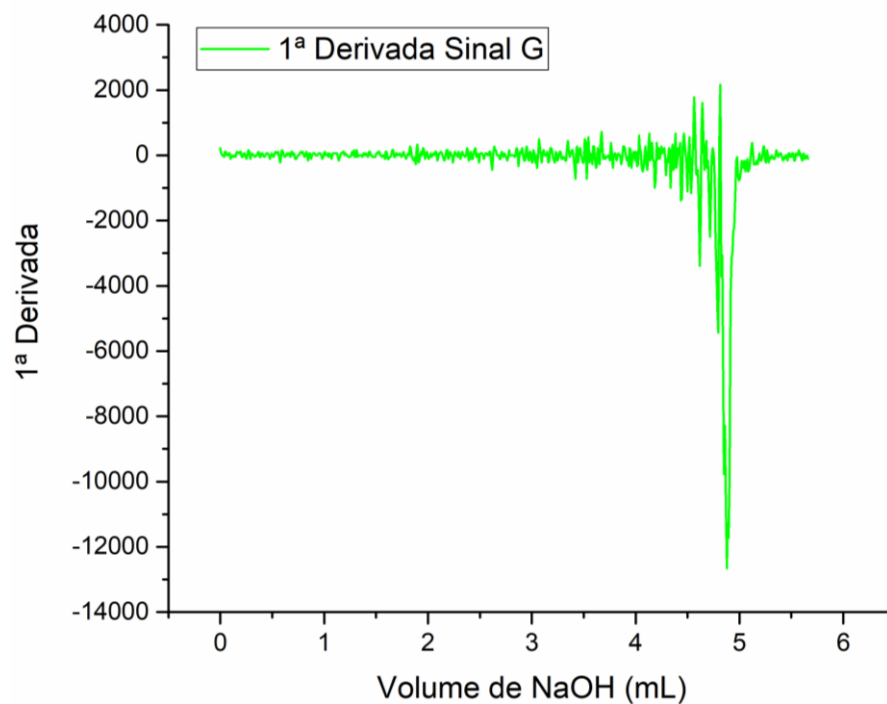


Como pode ser observado pelos gráficos de 1ª e 2ª derivadas (Figura 13 e 14), o método que melhor evidencia o ponto final é o da 1ª derivada, em que se considera o volume para o ponto mínimo como volume do ponto final. De fato, ao se empregar esse parâmetro para determinação do ponto final, obteve-se um erro médio para a titulação de 0,78%, conforme indicado na Tabela 7, demonstra uma exatidão adequada na utilização da primeira derivada. Dessa forma, esse foi o parâmetro utilizado para as determinações de acidez (titulação ácido-base) com uso do indicador de fenolftaleína.

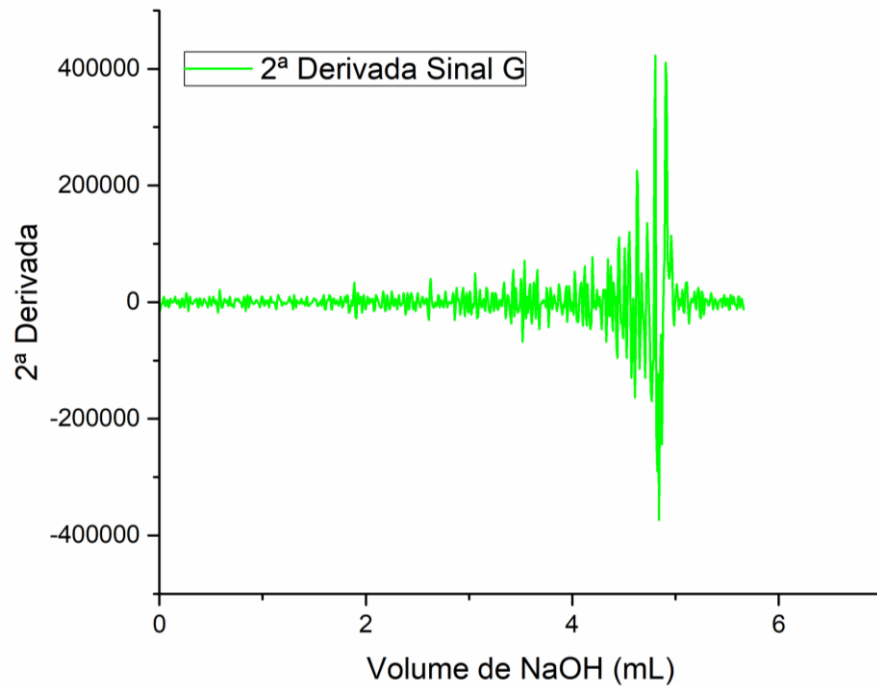
**Tabela 7:** Erro de titulação para as titulações ácido-base com uso do mini-titulado.

Alíquota	V <sub>PF</sub> * (mL)	V <sub>PE</sub> * (mL)	Erro (%)
1	4,842	4,826	+ 0,3
2	4,869	4,911	- 0,9
3	4,977	4,920	+ 1,2
<b>Média</b>	<b>4,896</b>	<b>4,886</b>	<b>+ 0,8</b>

\*Respectivamente os volumes do ponto final e do ponto de equivalencia.



**Figura 13:** gráfico da primeira derivada obtido a partir do sinal G versus volume de titulante.



**Figura 14:** gráfico da segunda derivada obtido a partir do sinal G *versus* volume de titulante.

Estipulado o método adequado para determinação de acidez, as amostras de vinagre foram analisadas por titulação clássica e pela titulação automática proposta, com objetivo de se verificar o desempenho analítico do mini-titulador. Os resultados obtidos para teor de acidez das amostras avaliadas podem ser visualizados na Tabela 8, para ambos os métodos de titulação (clássica e automática proposta). Vale destacar que os procedimentos para determinar a acidez das amostras foram realizados em triplicata.

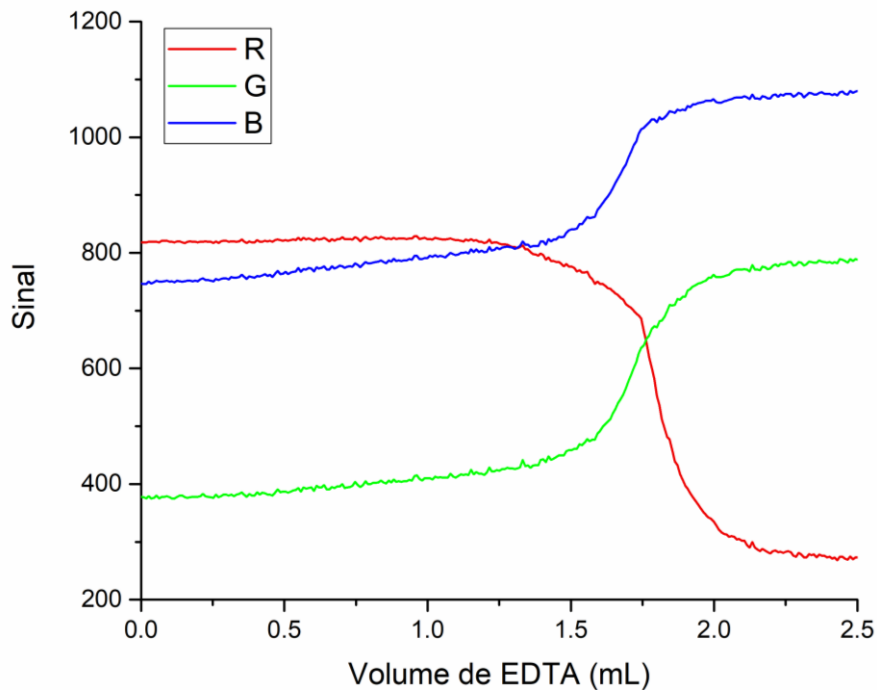
**Tabela 8:** média e desvio padrão dos teores de acidez das amostras analisadas por método clássico e automático proposto, além dos resultados calculados para erro relativo e Teste-t tomando o método clássico como referência.

<b>Amostra de vinagre</b>	<b>Titulação automática Acidez <math>\pm</math> dp (v%/v)</b>	<b>Clássica Acidez <math>\pm</math> dp (v%/v)</b>	<b>Erro relativo (%)</b>	<b>Hipótese nula</b>
Alho	4,427 $\pm$ 0,087	4,339 $\pm$ 0,067	+ 2,0	Aceita
Maçã	4,352 $\pm$ 0,035	4,416 $\pm$ 0,102	- 1,4	Aceita
Vinho tinto	4,460 $\pm$ 0,057	4,416 $\pm$ 0,038	+ 1,0	Aceita

Como pode ser observado, os resultados obtidos a partir da titulação automática apresentaram uma precisão adequada para as três determinações realizadas, sendo obtidos coeficientes de variação de 0,80% (vinagre de maçã) a 1,95% (vinagre de alho), os quais se assemelham com aqueles obtidos pela titulação clássica. Além disso, um Teste-t ao nível 95% de confiança não indicou diferenças significativas entre os resultados obtidos, demonstrando uma exatidão adequada para o método proposto.

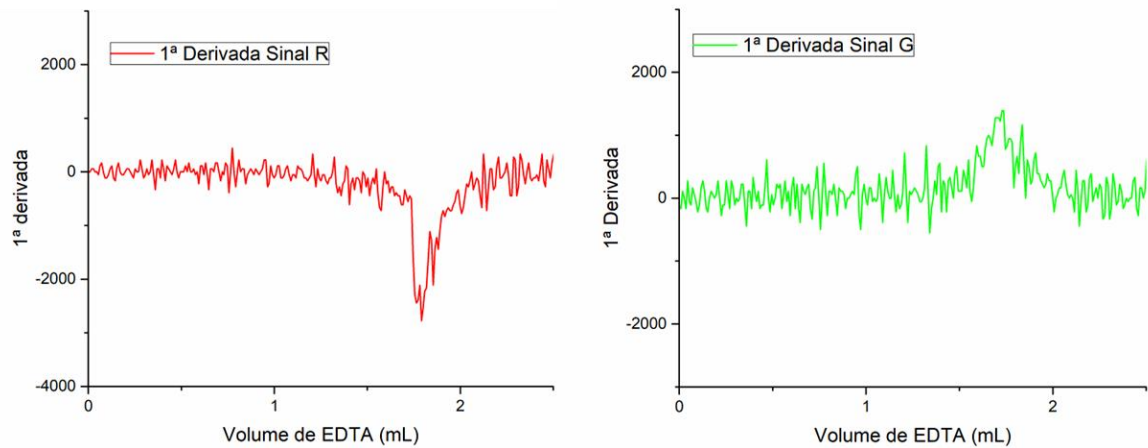
#### 4.4. TITULAÇÕES COMPLEXOMÉTRICA

Para as titulações de complexação observou-se os seguintes comportamentos das componentes RGB: as respostas gráficas também se assemelham a uma curva sigmoide como na titulação ácido-base, a componente R e G são as que mais variam, conforme mostra a Figura 15. Próximo ao ponto final da titulação, observa-se componentes R e G, de maneira que a componente R decai de intensidade enquanto as componentes G e B se elevam de intensidade com a aparição da cor azul. Isto já era esperado uma vez que o indicador utilizado (negro de eriocromo-T em pH 10) apresenta a coloração avermelhada quando complexado aos íons metálicos e coloração azulada em sua forma livre, o que leva a uma alteração da cor do titulado de vermelho para azul, passando pela coloração roxa, resultante da mistura destas cores. Assim, à medida que há diminuição da cor vermelha e aumento da cor azul no titulado, ocorrem variações nas cores complementares, intensificando o verde (G) e reduzindo o vermelho (R), respectivamente.

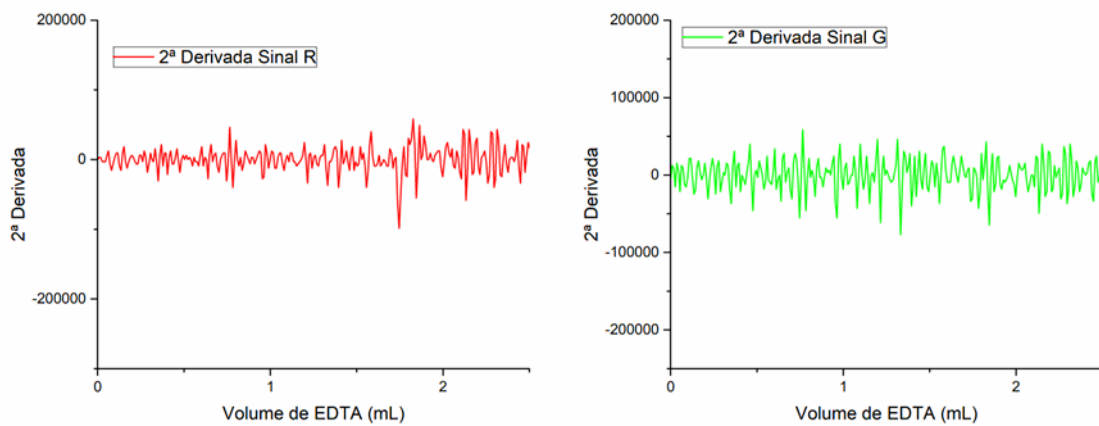


**Figura 15:** Respostas para as componentes R, G e B *versus* volume de titulante (EDTA 0,001 mol/L) para a titulação automática de complexação da amostra São Lourenço.

Considerando esse comportamento, aplicou-se 1ª e 2ª derivadas para as componentes R e G com objetivo de obter-se o volume do ponto final, sendo que a primeira derivada permitiu uma observação mais nítida deste ponto em relação a segunda derivada, conforme mostram as Figuras 16 e 17. Apesar disso, foi observado também que o ponto final da titulação se dá no ponto de cruzamento dos sinais das componentes R e G. Então, optou-se por utilizar o cruzamento das componentes R e G (resultado da subtração dos sinais é igual a zero:  $R - G = 0$ ) para determinação do ponto final, o que forneceu uma forma mais simples para se obter esse volume.



**Figura 16:** gráficos para 1ª derivada dos sinais R e G obtidos a partir da titulação automática de complexação da amostra São Lourenço.



**Figura 17:** gráficos para 2ª derivada dos sinais R e G obtidos a partir da titulação automática de complexação da amostra São Lourenço.

Com objetivo de se avaliar a estratégia proposta, realizou-se a determinação da dureza em cinco amostras de águas minerais por titulação clássica e pela titulação automática proposta. Os resultados obtidos para as determinações em triplicata podem ser observados na Tabela 9. Os valores de dureza foram comparados, calculando-se o erro relativo entre as titulações e realizando o Teste-t para definir se a hipótese nula era válida.

**Tabela 9:** dureza das amostras de água mineral analisadas por método clássico e automático proposto, além dos resultados calculados do erro relativo e Teste-t tendo como referencial o método clássico.

<b>Amostra de água mineral</b>	<b>Automática dureza <math>\pm</math> dp (mg/L CaCO<sub>3</sub>)</b>	<b>Clássica dureza <math>\pm</math> dp (mg/L CaCO<sub>3</sub>)</b>	<b>Erro relativo (%)</b>	<b>Hipótese nula</b>
Minalba	88,18 $\pm$ 3,92	89,05 $\pm$ 0,97	- 1,0	Aceita
Prata	52,25 $\pm$ 2,38	50,38 $\pm$ 0,58	+ 3,7	Aceita
Indaiá	7,87 $\pm$ 0,45	7,16 $\pm$ 0,30	+ 12,3	Aceita
Crystal	75,67 $\pm$ 2,70	76,07 $\pm$ 1,00	- 0,5	Aceita
São Lourenço	185,56 $\pm$ 3,25	180,16 $\pm$ 5,00	+ 3,0	Aceita

Como pode ser observado, os resultados obtidos a partir titulação automática estão muito próximos daqueles obtidos por titulação clássica, com erros relativos abaixo de 4,0 % para quadro das cinco amostras analisadas. Entretanto, para uma das amostras (Indaiá) observou-se um erro relativo de 12,3 %, o que pode estar relacionado à baixa dureza desta água (apenas 7,01 mg/L de CaCO<sub>3</sub>) e à dificuldade de se determinar o ponto final na titulação clássica, uma vez que a mudança da coloração roxa para azul é difícil percepção e pode comprometer o resultado, principalmente para baixos volumes de viragem. De fato, devido à sua baixa dureza, o volume titulado para essa amostra no método automático foi maior (5,0 mL) que o volume utilizado usualmente para as outras amostras (1,0 mL), mas ainda assim, não foi possível minimizar essa diferença. Apesar disso, um Teste-t ao nível de 95 % de confiança não indicou diferenças significativas entres os resultados obtidos, mostrando que a exatidão do método proposto é plenamente satisfatória.

Para comparação das precisões dos métodos clássico e automático, realizou-se Testes F ao nível de 95 % de confiança, não sendo observadas diferenças significativas entre as variâncias, embora os coeficientes de variação para o método proposto (1,75 % a 5,72 %) tenham se mostrado ligeiramente maiores que aqueles obtidos pelo método clássico (1,09 % a 4,19 %).

## 5. COMPARATIVO ENTRE AS TITULAÇÕES CLÁSSICA E AUTOMÁTICA PROPOSTA

É importante destacar que o desempenho do mini-titulador se mostrou bastante satisfatório em vários aspectos quando comparado à titulação clássica. O equipamento proposto realiza análises de maneira bem ágil, de modo que o tempo de uma titulação automática variou de 45 segundos a 3 minutos, sem que houvesse a necessidade da presença do operador durante a análise. De maneira análoga, houve a eliminação do erro de subjetividade para a determinação do ponto final por parte do operador, principalmente para as titulações complexométricas com EDTA e negro de eriocromo-T.

Também é importante relatar que o consumo de reagentes e amostra foi reduzido significativamente em relação ao método clássico. Para exemplificar, a titulação complexométrica da amostra de água mineral Crystal, reduziu em 10 vezes o consumo de titulante, tampão e amostra (Tabela 10), como consequência disso, houve uma redução significativa do volume de resíduos gerados, o que contribui fortemente para o conceito de Química Verde (KAYA; et al. 2022).

**Tabela 10:** Volume utilizado de reagentes e amostras para determinação de dureza da amostra Crystal para ambos os métodos.

	<b>Clássica</b> <b>Volume gasto (mL)</b>	<b>Automática</b> <b>Volume gasto (mL)</b>
Amostra	10,0	1,0
Tampão	10,0	1,0
Titulante*	7,6	0,75

\*Volume gasto de titulante até o ponto final.

O mini-titulador é bastante pequeno e pode ser alimentado por baterias, o que o torna um instrumento verdadeiramente portátil. Além disso, o fato de utilizar um *smartphone* como controlador e detector, simplifica o aparato como um todo e reduzindo drasticamente o seu custo de aquisição e manutenção (custo do equipamento de aproximadamente 270 US\$).

## 6. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos demonstram que a titulação automática proposta apresenta muitas vantagens, mantendo a exatidão e precisão dos métodos já estabelecidos. Em especial, a titulação com detecção RGB para determinação da acidez de vinagres e da dureza de águas minerais, tornou o processo menos laborioso e menos sujeito a percepção visual do analista, permitindo também que aqueles com algum tipo de redução da capacidade visual possam realizar as análises.

Com base nos resultados obtidos conclui-se que a determinação de acidez de vinagres e dureza de águas minerais podem ser facilmente obtidas por titulação automática com uso de um aplicativo de *smartphone*, que tem como vantagens diminuir o uso de reagentes, eliminar erros de análise, torna as análises mais rápidas, aumentar a precisão e exatidão, além de contribuir para a química verde.

A metodologia proposta nesse trabalho poderá ser ampliada para outros tipos de análises químicas, bem como ser utilizada em diversos setores para aumentar a agilidade e facilitar análises rotineiras, principalmente em setores industriais. Áreas que fazem uso de análises físico-químicas em seus controles de qualidade poderão usufruir de medidas mais rápidas e reduzir significativamente o consumo de reagentes e resíduos gerados.

Por fim o presente trabalho poderá ser usado como base de estudo para o desenvolvimento de outros tituladores automático, métodos de detecção por sistema RGB e outras formas de análises químicas automáticas.



## REFERÊNCIAS

AXEL, Johansson. THE DEVELOPMENT OF THE TITRATION METHODS, Some historical annotations. *Analytica Chimica Acta*, 206 (1988), p. 97-109.

BERNAR, Lucas Pinto. Titulação Automática com Detecção Digital RGB e uso de seringa microvolumétrica. 2017. 74 páginas. Dissertação de mestrado – Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília – DF, 2017.

BYRNE, Liam; et al. Digital imaging as a detector for generic analytical measurements. *Trends in analytical chemistry*, Vol. 19, No. 8, p. 517-522, 2000.

CHANLA, Janejira; et al. Application of Smartphone as a Digital Image Colorimetric Detector for Batch and Flow-based Acid-Base Titration. *Chiang Mai J. Sci.*, vol. 46, No. 6, p. 975-986, 2019.

DAMASCENO, Deangelis; et al. ANÁLISE MULTIVARIADA DE IMAGENS NA QUÍMICA: UM EXPERIMENTO PARA DETERMINAÇÃO DO pH DE ÁGUAS POTÁVEIS. *Quim. Nova*, Vol. 38, No. 6, p. 836-841, 2015.

ENSENETECH. MICROPUMPS. Disponível em: <http://www.ensensetech.com/micropumps/>. Acesso em: 19/06/2022.

FERREIRA, M. M. C. Quimiometria: Conceitos, Métodos e Aplicações. *Editora da Unicamp: Campinas*, 2015.

GIAIO, Edvaldo da Nobrega; et al. Digital image-based titrations. *Analytica Chimica Acta*, 570 (2006), p. 283-290.

GODINHO, M. S.; et al. Classificação de refrigerantes através de análise de imagens e análises de componentes principais. *Química Nova*, vol. 31, No. 6, p. 1485-1489, 2008.

KAYA, S. Irem; CETINKAYA, Ahmet; OZAKAN, Sibel A. Green analytical chemistry approaches on environmental analysis. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*, 33 (2022), e00157.

MORALES-ERAZO, Laura V.; et al. Técnicas de titulación ácido-base: consideraciones metrológicas. *Rev. Colomb. Quim.*, vol. 48, No. 1, p. 26-34, 2019.

NETO, Gerson F. Silva; FONSECA, Alexandre; BRAGA, Jez W.B. CLASSIFICAÇÃO DE ÁGUAS MINERAIS BASEADA EM IMAGENS DIGITAIS OBTIDAS POR SMARTPHONES. *Quim. Nova*, Vol.39, No. 7, p. 876-881, 2016.

OLIVEIRA, André F.; LIMA, Alexandre C.; SILVA, Astréa F. S. DESENVOLVIMENTO DE UM TITULADOR BASEADO NA CONTAGEM DE GOTAS. *Quim. Nova*, Vol. 33, No. 3, p. 721-724, 2010.

OLIVEIRA, Larissa M.A. et al. An environment-friendly spot test method with digital imaging for the micro-titration of fruits. *Talanta*, 206 (2020), p. 120219.

OLIVEIRA, Raquel G.; GODOY, Helena T.; PRADO, Marcelo A. Otimização de metodologia colorimétrica para a determinação de ácido ascórbico em geleias de frutas. *Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas*, 30(1): 244-249, jan.-mar. 2010.

OLSEN, Kevin. The First 110 Years of Laboratory Automation: Technologies, Applications, and the Creative Scientist. *Journal of Laboratory Automation*, Vol.17, Issue 6, p. 469-480, 2012.

REIS, Josiane Amorim. USO DE IMAGENS DIGITAIS PARA DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE METANOL EM BEBIDAS ALCOÓLICAS. 2017. 67 páginas. Programa de Pós-Graduação em ciência e tecnologia para Recursos Amazônicos – Instituto de ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal do Amazonas, Itacoatiara – AM, 2017.

SANTOS, Vagner B. dos; et al. Low cost *in situ* digital image method, based on spot testing and smartphone images, for determination of ascorbic acid in Brazilian Amazon native and exotic fruits. *Food Chemistry*, 285 (2019), p. 340-346.

SKOOG, Douglas; et al. Fundamentos de Química Analítica. 9ª edição. Cengage Learning, 2014.

SOARES, Fernanda S. C.; et al. TITULADOR AUTOMÁTICO EM FLUXO-BATELADA UTILIZANDO UM HARDWARE DE CÓDIGO FONTE ABERTO ARDUINO. *Quim. Nova*, Vol. 44, No. 3, p. 341-347, 2021.

SOPONAR, Florin; et al. Quantitative determination of some food dyes using digital processing of images obtained by thin-layer chromatography. *Journal of chromatography A*, 1188 (2008), p. 295-300.

TERRA, Juliana; ROSSI, Adriana V. SOBRE O DESENVOLVIMENTO DA ANÁLISE VOLUMÉTRICA E ALGUMAS APLICAÇÕES ATUAIS. *Quim. Nova*, Vol. 28, No. 1, p.166-171, 2005.

TÔRRES, Adamastor Rodrigues. et al. A digital image-based method for determining of total acidity in red wines using acid-base titration without indicator. *Talanta*, 84 (2011), p. 601-606.

VOGEL, A.; et al. *Análise Química Quantitativa*. 6ª edição. LTC: Rio de Janeiro, 2002.

ZHANG, Huan; et al. New intelligent photometric titration system and its method for constructing chemical oxygen demand based on micro-flow injection. *Microchemical Journal*, 143 (2018), p.292-304.