



UnB

**Universidade de Brasília
Instituto de Química**

PROJETO DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**AUTOMAÇÃO DE ANÁLISE POR INJEÇÕES SEQUENCIAIS VIA INTERNET
UTILIZANDO MICROCONTROLADORES**

MATHEUS GURGEL SERRÃO

Orientador

Prof. Dr. Alexandre Fonseca

**BRASÍLIA, DF.
2021**



UnB

**Universidade de Brasília
Instituto de Química**

MATHEUS GURGEL SERRÃO

**AUTOMAÇÃO DE ANÁLISE POR INJEÇÕES SEQUENCIAIS VIA INTERNET
UTILIZANDO MICROCONTROLADORES**

Projeto de trabalho de conclusão do curso de Bacharelado em Química apresentado ao Instituto de Química da Universidade de Brasília como requisito parcial de obtenção do título de bacharel em Química.

Orientador

Prof. Dr. Alexandre Fonseca

BRASÍLIA, DF.
2021

ÍNDICE

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRONIMOS	v
ÍNDICE DE FIGURAS	vi
ÍNDICE DE TABELAS.....	vii
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	1
1.1. Introdução	1
1.2. Métodos de Análise em Fluxo	2
1.2.1 Análise via Injeção Sequencial.....	4
1.2.2 Futuro das análises em fluxo	6
1.3. <i>Internet of things</i> e o laboratório.....	7
2. OBJETIVOS.....	9
3. MATERIAIS E MÉTODOS	10
3.1. Aparatos.....	10
3.2. Montagem do sistema de análise via injeção sequencial.....	10
3.3. Configuração dos equipamentos.....	15
3.3.1 Bomba de Seringa – Hamilton PSD/4.....	15
3.3.2 Válvula Multi-via – Hamilton MVP/4	15
3.3.3 Microcontrolador – ESP-32	17
3.4. Determinação de ferro (II) em formulações farmacêuticas (Prova de conceito)	21
3.4.1 Reagentes e Soluções	21
3.4.2 Funcionamento do sistema	22
3.5 Comparação do fotômetro LED com o espectrofotômetro	24
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	24
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS	31
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	32

LISTA DE ABREVIATURAS E ACRONIMOS

IOT	<i>Internet of Things</i>
FIA	Análise via Injeção em Fluxo
SIA	Análise via Injeção Sequencial

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de <i>stop-flow</i> idealizado por Skeggs.....	3
Figura 2 - Esquema de <i>flow injection analysis</i>	4
Figura 3 - Esquema geral de um sistema SIA.	5
Figura 4 - Esquema do funcionamento do sistema SIA controlado pela ESP 32	10
Figura 5 - Montagem do sistema SIA.	11
Figura 6 - Partes individuais do suporte e suporte montado.	12
Figura 7 - Esquema 3d do suporte da cubeta, LED azul e sensor de luz LDR. 13	
Figura 8 - Frente do sistema montado.....	14
Figura 9 - Parte de trás do sistema.	14
Figura 10 - Disposição de cada reagente na válvula multi-via.	16
Figura 11 - Página inicial com os botões utilizados para as análises.....	18
Figura 12 - Tabela com os dados obtidos para cada análise.	19
Figura 13 - Gráfico montado a partir dos pontos da curva analítica.....	19
Figura 14 - Resultados da equação da curva analítica junto do R^2	20
Figura 15 - Resultados de cada replicata de uma amostra considerando a diluição realizada dentro do sistema de 10 mg/L para 3 mg/L.....	20
Figura 16 - Composição geral dos segmentos.	22
Figura 17 - Curva analítica pelo método SIA para amostra 1 utilizando absorbância pela concentração.....	27
Figura 18 - Curva analítica pelo método SIA para a amostra 1 utilizando o sinal de potência pela concentração.....	27
Figura 19 - Curva analítica construída com a média dos dados obtidos em diferentes dias ($n = 3$) com inclusão das barras de erro (desvios padrão).....	28
Figura 20 - Curva de calibração pelo método espectrofotométrico.....	29

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Volume aspirado para cada um dos pontos da curva analítica	23
Tabela 2 – Sinais brutos das análises pelo método SIA	25
Tabela 3 – Sinais descontados do branco para análises pelo método SIA	25
Tabela 4 – Dados de absorvância para cada ponto/replicata analisada.....	26
Tabela 5 – Dados de absorvância para o método de referência.....	29
Tabela 6 – Valores de concentração obtidos por cada método e o erro relativo.....	30
Tabela 7 – Valores de concentração do método proposto e do rótulo e o erro relativo.....	31

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Introdução

De acordo com a definição da American Chemical Society (ACS) (AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 2021), a química analítica é a ciência que obtém, processa e comunica informação sobre a composição e estrutura da matéria. Sendo então, um químico analítico, o profissional responsável pelas análises laboratoriais com o objetivo de examinar quantitativamente e qualitativamente amostras de compostos químicos, além de realizar pesquisas que resultem na criação e validação de métodos analíticos.

É a partir dos estudos da caracterização da matéria e separação dos compostos em grupos que se inicia o estudo de métodos capazes de identificar, separar e quantificar os componentes químicos presentes em cada amostra analisada em laboratório. Porém, as análises químicas necessitam de aparatos metrológicos, e que sem a evolução destes, não haveria também a evolução da química analítica. Os estudos das propriedades físico-químicas da matéria, ajudaram a desenvolver o tipo de equipamento que seria necessário para que fosse possível realizar a medição quantitativa e qualitativa dos analitos desejados, fazendo com que hoje, fosse possível obter equipamentos tais como: espectrofotômetros, cromatógrafos, pHmetros e eletrodos de forma geral, equipamentos de raio – x, dentre vários outros utilizados no ramo da química.

Com essa evolução da instrumentação disponível, podemos notar uma seguinte tendência: a menor intervenção do operador/químico para realizar determinada análise, a qual tende a minimizar/eliminar os erros relacionados aos analistas, fazendo determinações mais precisas e exatas. Alguns desses exemplos podem ser observados na titulação automática, alternador de reagentes automáticos, amostradores automáticos, dentre outros aparatos que contribuem para o aumento da velocidade analítica, o que é muito desejável quando se tem um grande número de amostras a serem analisadas, como por exemplo ocorre em laboratórios clínicos que necessitam de respostas rápidas e precisas principalmente quando tais resultados afetam diretamente a saúde de pacientes (EBUBEKIR; NURINNISA; NURCAN, 2017).

Com isso, este trabalho tem como objetivo estudar uma nova forma de automatização que acontece hoje em outras áreas do cotidiano, mas que ainda é muito nova ao laboratório. Essa automatização vem a partir da internet, e se chama a Internet das Coisas (IoT - *Internet of Things*), que consiste em uma ideia de que tudo que existe pode ser adaptado para se conectar à internet fazendo com que dados sejam obtidos e distribuídos de forma quase instantânea. Com essa função, a IoT ganha um potencial variado de aplicações que serão ou já são explorados por empresas nos dias atuais, tais como smart homes, monitoramento em tempo real de parâmetros da agricultura (pH, contaminação do solo por elementos pesados, e nível de oxigênio) e até para monitoramento de condições ambientais de cidades (MEHTA; SAHNI; KHANNA, 2018). Dessa forma é possível ver que a Internet das coisas possui potencial suficiente para ser implantada dentro dos laboratórios podendo exercer funções de controle de equipamentos via internet, monitoramento de parâmetros reacionais, e monitoramento de condições gerais do laboratório.

Assim este presente trabalho busca estudar a viabilidade da integração do sistema IoT com um sistema de análise automático chamado SIA (Análise via Injeção Sequencial – *Sequential Injection Analysis*)

1.2. Métodos de análise em fluxo

Uma das inovações dentro da automatização de processos analíticos começou em 1957 com o químico Leonard Skeggs, com a união de dois componentes, uma bomba peristáltica e um amostrador automático, que resultariam em um analisador de amostras clínicas que receberia o nome de AutoAnalyzer® e patenteado pela empresa Technicon. Essa estrutura de componentes permitia que várias amostras fossem analisadas consecutivamente (através do amostrador automático) em segmentos divididos em parte de ar e parte líquido para não haver dispersão e que não necessitaria de intervenção humana para realizar nenhuma adição/mistura de reagentes, uma vez que estes seriam aspirados por um tubo e levados a um detector que permitiria a análise da amostra (ROCHA, 2018). Esse método também mais tarde seria chamado de *segmented flow*, uma vez que o sistema intercalava

entre ar e solução. Na Figura 1 temos uma esquematização do sistema criado por Skeggs.

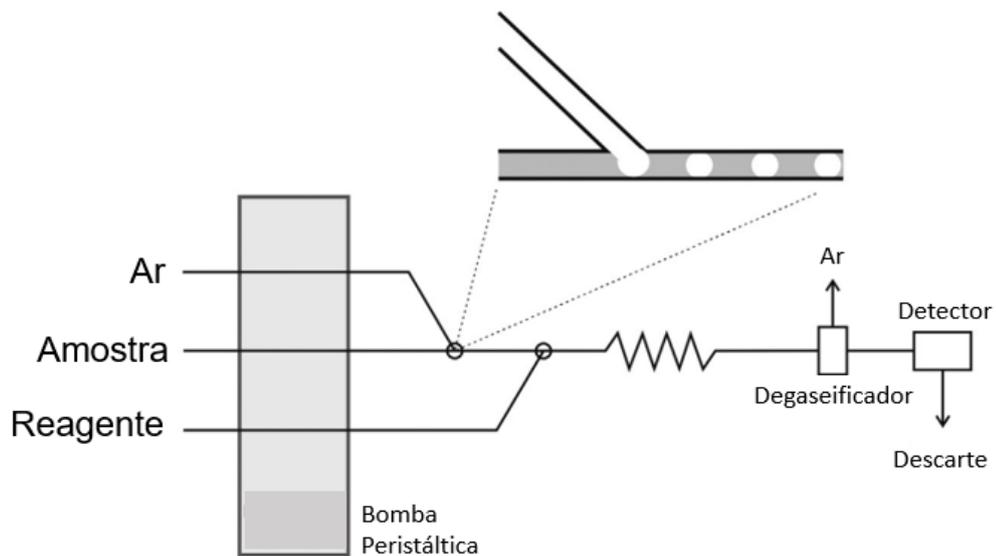


Figura 1 – Esquema de *segmented flow* idealizado por Skeggs. (CERDA, 2014)

Equipamentos similares ao de Skeggs foram criados ao longo dos anos, até que pouco menos de 2 décadas após a criação do AutoAnalyzer®, dois cientistas holandeses, Ruzicka e Hansen (1975), cunham o termo de *Flow Injection Analysis*, onde as amostras poderiam ser inseridas tanto manualmente como com auxílio de um amostrador automático, em um fluxo contínuo e rápido de reagentes e que viajaria com o mínimo de dispersão possível ao longo do tubo para ser detectado. Uma ideia interessante a respeito do sistema FIA é que, mesmo sendo preenchido inteiramente de líquido, a análise, por ser muito rápida (podendo chegar a 360 amostras por hora), não causaria dispersão do analito como pensando por Skeggs e outros autores de projetos similares. Sendo então um método igualmente reproduzível, porém com velocidade maior. Na Figura 2 está representado o esquema idealizado por Ruzicka e Hansen em 1975.

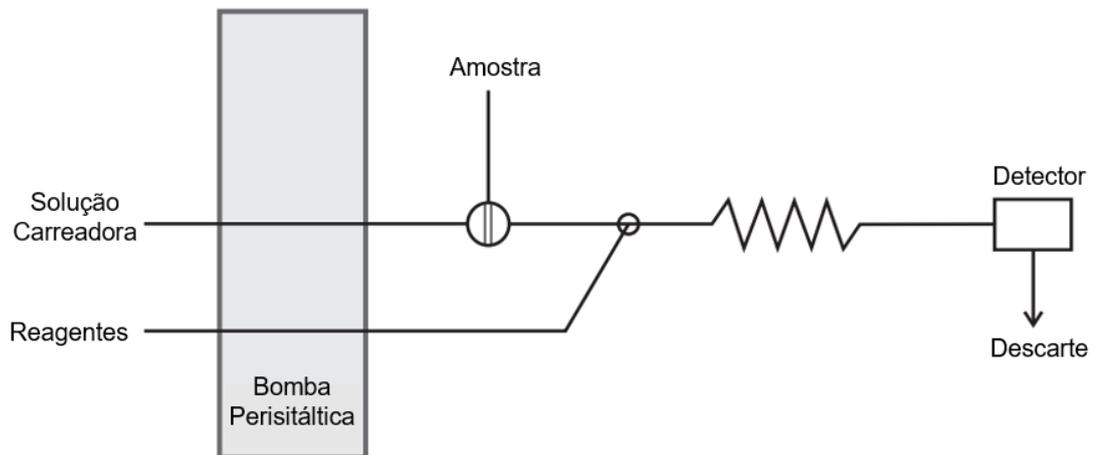


Figura 2 – Esquema de *flow injection analysis* (CERDA, 2014)

1.2.1 – Análise via Injeção Sequencial

O sistema FIA proposto por Ruzicka e Hansen embora muito exato e preciso para diversas análises, a organização dos tubos e a mistura efetiva dos reagentes para análises mais complexas se torna um empecilho. Devido a esse fato, em 1990, Ruzicka e Marshall pela faculdade de Washington em Seattle (RUZICKA; MARSHALL, 1990), desenvolveram um sistema que pudesse simplificar o modo de injeção para análises que requeriam o uso de diversos reagentes.

Essa proposta foi batizada por análise via injeção sequencial (SIA – Sequential Injection Analysis). Por esse método, é possível utilizar diversos reagentes utilizando uma mesma válvula multivia e uma bomba de seringa. A figura 3 demonstra um esquema de um sistema SIA genérico.

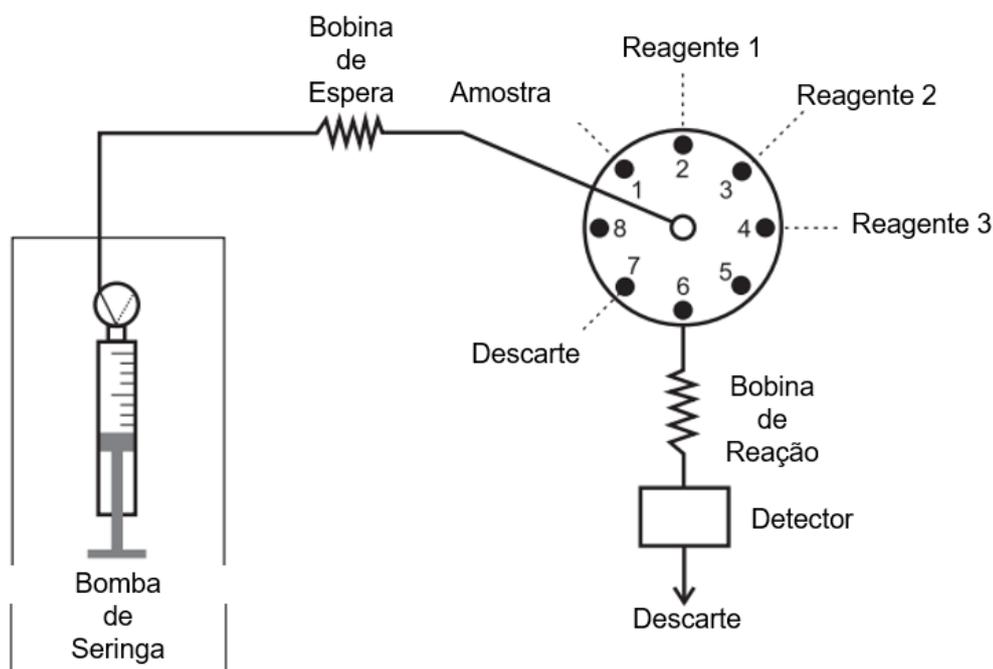


Figura 3 – Esquema geral de um sistema SIA. (CERDA, 2014)

O funcionamento deste sistema é baseado na seleção de portas de uma válvula com diversos canais chamada de válvula multivias. Cada porta pode conter um reagente, solvente, caminho para o detector e até caminho para descarte, dependendo da escolha do analista. A porta central desta válvula é conectada a uma bobina de espera, que sua vez é conectada a bomba de seringa. Desta forma, o analista pode programar a seleção de portas em sequência onde quando uma porta é selecionada, é criado um caminho direto entre a porta central e a porta escolhida. Assim, ao selecionar diversas portas em sequência e aspirar um volume escolhido de cada substância, é possível montar um segmento na bobina de espera que logo depois será enviado de volta pela válvula multivias para o detector.

É possível ver na figura 3 que existem dois tipos de bobinas, a de espera e de reação. A bobina de espera existe para que haja espaço suficiente para criar o segmento desejado sem que qualquer uma das substâncias entre na bomba de seringa, contaminando-a. A bobina de reação existe para que haja mistura efetiva dos reagentes e amostra, criado pela movimentação do pistão da bomba

de seringa, a, criando então um segmento de reagentes e amostra homogêneo e com uma resposta mais fidedigna ao real.

Esse tipo de sistema possui alguns benefícios como o menor consumo de reagentes e a possibilidade de análises multiparamétricas. O menor consumo de reagentes se dá pela aspiração exata de reagente/amostra que será analisado, diferente do sistema FIA que utiliza um fluxo constante de reagentes e soluções carreadoras, independentemente do número de amostras, criando então uma menor quantidade de resíduo por análise. O sistema SIA também pode se tornar multiparamétrico, visto que a quantidade de portas pode ser alterada para o desejado trocando o suporte de portas da válvula multivia, onde pode-se obter até 10 portas diferentes, onde diversos reagentes diferentes podem ser utilizados para múltiplas reações, gerando complexos quantificáveis, fazendo com que esse sistema consiga analisar mais de um composto em determinada quantidade de amostras (CERDA, 2014).

1.2.2 – Futuro das análises em fluxo

Em anos recentes, as publicações na área de sistemas por injeção em fluxo têm diminuído consideravelmente depois de longos anos de crescimento, desenvolvimento e descobertas como alega Rocha (2018), e por isso seria necessário explorar novos campos de utilização em que o sistema de análise em fluxo pudesse ser usado. Com isso, tanto Rocha (2018) como Hartman (2020) demonstram como uma área promissora, a integração do sistema FIA com sistemas on-line e computadorizados que possam elaborar tarefas complicadas tais como pré-tratamento de amostras para análises cromatográficas, trocas de solvente e operações de sistemas de análise a distância, são necessárias, e alvo de investigações mais recentes.

Considerando esses aspectos, o presente trabalho busca fazer a combinação de um sistema SIA com a chamada de Internet das Coisas (IOT - *Internet of Things*), na qual a ideia central é interconectar objetos do dia a dia para gerar e coletar informações e disponibilizá-las na rede de computadores, com a estimativa de que um dia os aparelhos com esse tipo de tecnologia sejam capazes de realizar muitas tarefas de maneira autônoma sob o conceito de

objetos inteligentes (MEHTA; SAHNI; KHANNA, 2018). Desta maneira o objetivo seria integrar o sistema de análise SIA via internet, podendo monitorar remotamente todas as operações e obter os dados de interesse analítico que poderão ser interpretados a distância sem a necessidade de um analista no laboratório.

1.3. *Internet of things* e o laboratório

Como o objetivo é unir o mundo da IoT com o laboratório por meio de análises em SIA, nesta seção será explorado as diversas experiências e possibilidades na qual a IoT pode contribuir. O trabalho de Radmannia (2018) explicita alguns dos possíveis benefícios deste tipo de tecnologia:

- **Segurança:** Reduz a necessidade de interação humana no laboratório, o que pode ser útil em casos nos quais as atividades laboratoriais apresentem risco eminente como explosões, incêndios, liberações de gases, dentre outros imprevistos.

- **Aumento de Produtividade:** É comum nas rotinas de laboratório que as pessoas que estejam executando um experimento ou uma análise, passem seu tempo monitorando e ajustando eventuais erros que ocorram e desviem do objetivo, fazendo com que o tempo no laboratório seja utilizado monitorando e ajustando os equipamentos. Se houvesse a possibilidade de que isto fosse feito automaticamente por um programa, haveria tempo restante para executar outras atividades laboratoriais concomitantemente as que já estão sendo executadas.

- **Resultados mais precisos:** Dentro de cada resultado obtido por alguém dentro de um laboratório, existe o que é chamado de incerteza devido ao erro humano. Isso ocorre porque de analista para analista, existe a possibilidade de que a execução seja diferente, possibilitando resultados diferentes e por isso, é levado em conta que para cada análise executada por mãos humanas, sejam considerados a incerteza do analista. Com a automação dessas atividades é possível remover esse tipo de variação, e obter resultados mais precisos.

- **Manutenção Preventiva:** Todo e qualquer equipamento dentro de um laboratório exige algum nível de manutenção para que este possa funcionar de

maneira adequada e produza resultados confiáveis. Porém, em laboratórios é comum que esta manutenção seja feita somente quando é observado algum defeito que possa ser identificado por alguém. Assim, se uma máquina é capaz de identificar uma sinalização de necessidade de manutenção, é possível manter o equipamento sempre funcionando de maneira adequada, sem interrupções, o que em indústrias e chãos de fábrica, é uma característica essencial, devido a necessidade de produção contínua e confiável.

Como podemos ver nos exemplos abaixo, a IoT exibe a capacidade de realizar duas tarefas principais: monitoramento e atuação. O monitoramento irá consistir em sensores obtendo informações e disponibilizando a informação para um usuário através de uma plataforma que será disponibilizada via Internet. Um passo além do monitoramento seria a parte de atuação, onde um programa poderia dizer a um equipamento, o que ele deveria fazer em determinada situação observada.

O monitoramento utilizando a tecnologia IoT pode ser vista em duas aplicações: aplicações de sensores para identificar bicarbonato em água (CAPELLA; BONASTRE; ORS; PERIS, 2019) e a monitorar a temperatura de freezers de laboratórios (PERKEL, 2017). O monitoramento de bicarbonato em água se torna muito importante devido a sua atividade tamponante e, portanto, essencial para uma manutenção da vida presente em um corpo aquático. Já o exemplo onde foi utilizado a IoT para monitoramento de temperaturas de freezers, o que estava sendo realizado era uma certificação de que freezers de um laboratório de biologia que continha amostras coletadas no fundo do oceano, e que custam milhares de dólares, não fossem perdidas devido a variações de temperatura que não poderiam sair da faixa de -80 °C.

Porém, além de monitoramento, existe também a capacidade de atuação que a IoT permite. Em um artigo da revista Internet of Things (RADMANNIA; NADERZAD, 2018), é relatado a capacidade de se utilizar o que é conhecido como micro controladores, para combiná-los com equipamentos que podem bombear reagentes e realizar uma síntese. Com a automação deste processo, seria possível sintetizar substâncias ininterruptamente, sem o auxílio de usuários, com a capacidade do programa de analisar o produto obtido, através da integração do sistema com um equipamento de instrumentação analítica.

Além disso é também possível combinar as duas capacidades: monitoramento e atuação, para se realizar um sistema que seja capaz de identificar problemas e realizar ações para corrigi-los baseados nos dados interpretados automaticamente, sem a necessidade de um usuário. Este foi o caso do monitoramento e tratamento de água de piscinas de um spa fornecido pela empresa BECS Technology (CHAMBERLAIN; CHAMBERS; GREENWALT; STEINBRUECK; STEINBRUECK, 2017). O sistema é composto por diversos sensores que medem fatores como pH, condutividade, temperatura e concentração total de cloro. Além de monitorar, esses parâmetros podem ser alterados utilizando reagentes que poderiam ser dispensados na água com o intuito de correção dependendo do valor alvo programado pelo usuário.

Com base no que foi exposto acima, percebe-se que existem diversos benefícios vindos da automação de análises em laboratório. Além das vantagens já expostas como a de otimização de tempo e obtenção de resultados mais precisos, o controle das operações de um sistema SIA via internet, operando-se remotamente, pode contribuir muito para o seu uso em diversas aplicações. Desde março do ano de 2020, o Brasil, assim como o resto do mundo, se encontra inserido em uma pandemia que resultou em medidas de segurança drásticas como redução de pessoas dentro de espaços fechados. Essas medidas afetam diretamente os acadêmicos que necessitam de dados coletados experimentalmente para desenvolver seus trabalhos, fazendo com que muitas pesquisas necessitem ser cessadas por tempo indeterminado.

2. OBJETIVOS

Considerando esses aspectos, o presente trabalho teve como objetivo principal desenvolver a automação de uma análise laboratorial com um sistema SIA com o controle instrumental e a obtenção de resultados via Internet, contemplando o conceito de *Internet of things*.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Realizar a montagem dos módulos eletrônicos para atuação remota de uma bomba de seringa, uma válvula multivias e um detector fotométrico.
- Construir um detector fotométrico baseado em diodo emissor de luz (LED) e fotoresistor (LDR).

- Montar um sistema SIA para determinação fotométrica.
- Avaliar o desempenho do sistema proposto na determinação automática de ferro (II) em medicamentos para anemia.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Aparatos

- Bomba de seringa PDS/4 (Hamilton);
- Válvula Multi-Via MVP/4 (Hamilton);
- Chip microcontrolador ESP 32 *Wifi + Bluetooth* (Espressif Systems);
- Detector: Fotômetro *lab-made* baseado em um LED azul (470 nm) e módulo sensor de luz para Arduino com foto-resistor.
- Célula fotométrica de fluxo com 10 mm de caminho óptico e volume de 80 μ L (Hellma-178.010-QS);
- Impressora 3D (Cliever CL1-Black);
- Espectrofotômetro UV-Vis (Agilent)

3.2. Montagem do sistema de análise por injeção sequencial

O funcionamento do sistema é baseado na comunicação da ESP – 32 com todos os aparatos (bomba, válvula, sensor de luz LDR e o regulador PWM do LED). Desta forma, existe uma sequência de comandos entre os aparelhos que faz com que seja possível realizar a quantificação do Fe (II). A sequência dos comandos é apresentada na figura 4.

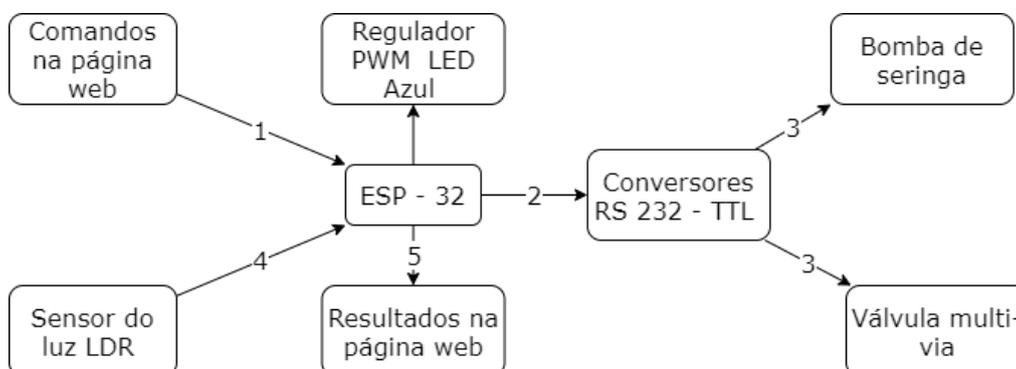


Figura 4 – Esquema do funcionamento do sistema SIA controlado pela ESP 32

O início da análise ocorre quando um comando é inserido na página web hospedeira, que irá enviar esse código para o microcontrolador ESP 32 que por sua vez irá enviar para um conversor que realiza a tradução da linguagem de código RS 232 – TTL, e que poderá enviar um comando que a bomba ou a válvula possa executar. Cada um dos aparatos (bomba ou válvula) possui seu próprio conversor RS 232 – TTL, então é importante endereçar corretamente para qual equipamento está sendo enviado o código. Depois do comando ser recebido por um dos aparatos, esses irão executar uma função (alternar portas, aspirar solução ou propelir solução) e depois de uma série de funções executadas, a ESP 32 irá ler uma sequência de medidas utilizando o sensor de luz LDR. Ao ler essas medidas, a ESP – 32 irá realizar uma média desses valores lidos e enviar para a página web, que poderá então ser lido pelo analista.

Após a montagem do circuito de trabalho, o sistema foi montado com base em um sistema SIA clássico, porém com algumas alterações. Confira a montagem do sistema, ilustrado na figura 5.

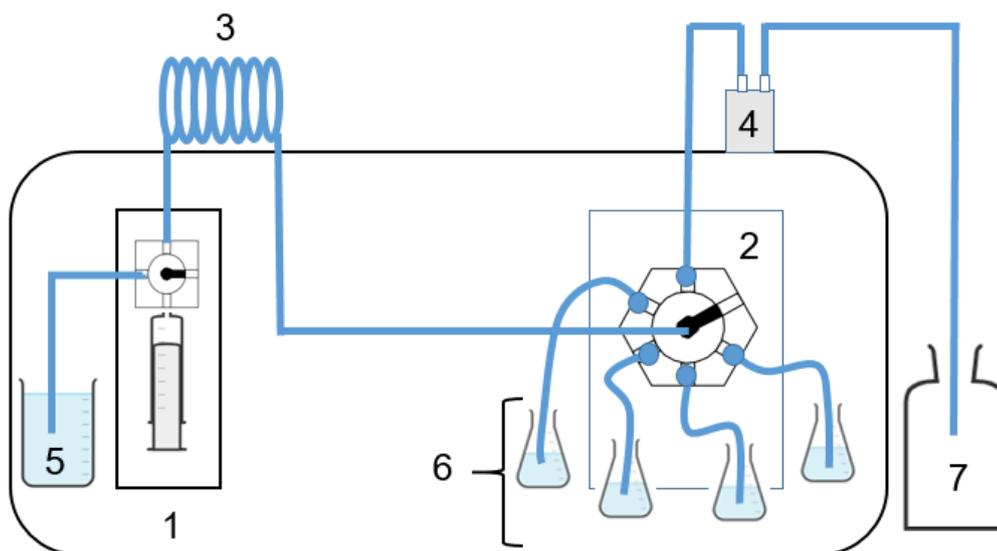


Figura 5 – Diagrama do sistema SIA. 1 – bomba de seringa, 2 – válvula multivias, 3 – bobina de espera, 4 – célula fotométrica de fluxo, 5 – água destilada, 6 – amostra e reagentes, 7 – descarte.

Como visto na figura 5, a bomba de seringa foi conectada à porta comum da válvula multivias através da bobina de espera composta por um tubo flexível (Tygon®). De maneira semelhante, uma das vias da válvula multivias foi conectada à célula de fluxo fotométrica com uma bobina de 20 cm de

comprimento. As demais vias da válvula foram conectadas aos respectivos frascos contendo as soluções dos reagentes, padrões e amostra.

Foi utilizada uma impressora 3D para montar um suporte para que a bobina, representada por 3 na figura 5, fosse enrolada devidamente, proporcionando a efetiva mistura dos reagentes e evitando que o sistema da bomba de seringa seja contaminado com a entrada de reagente. Como uma bobina é obtida ao se enrolar os tubos, uma estrutura no formato de cilindro rígido, foi suficiente para apoio aos tubos necessários. A Figura 6 ilustra como foi desenhado o molde das partes da bobina (pelo programa Sketch Up 2016) e sua consequente montagem.

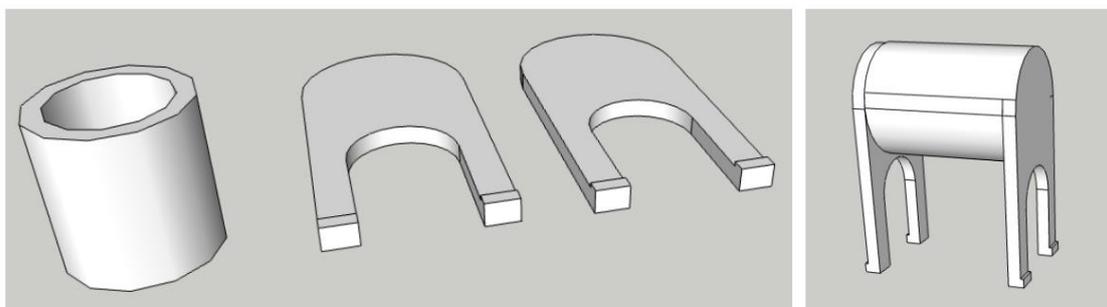


Figura 6 – Partes individuais do suporte (esquerda) e suporte montado (direita).

O suporte da cubeta foi construído no laboratório. Para isso, um LED azul (emissão máxima em 470 nm e largura de banda à meia altura de 20 nm) foi utilizado como fonte de radiação, sendo sua intensidade controlada digitalmente por meio da modulação por largura de pulso, realizada pelo controlador ESP-32. Como detector foi utilizado um módulo sensor de luz para Arduino baseado em um foto-resistor LDR que produz um sinal analógico de tensão dependente da intensidade luminosa. O LED, o módulo sensor de luz e a célula de fluxo foram devidamente acoplados em um suporte, projetado e fabricado por impressão 3D, que pode ser visualizado na figura 7, sendo o LED e o módulo sensor de luz fixados em faces opostas do suporte, alinhados ao caminho óptico da célula de fluxo (Hellma 178.010-QS).

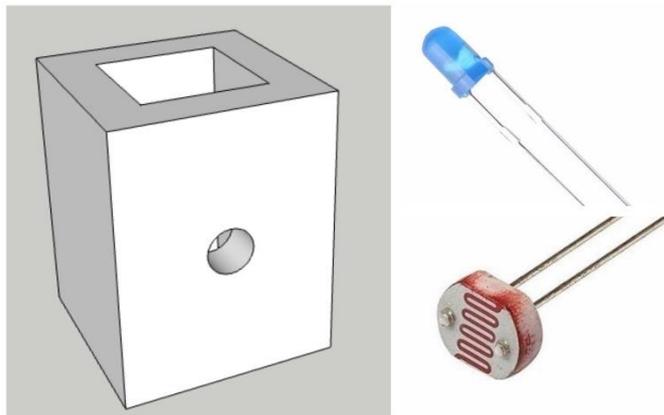


Figura 7 – Esquema 3D do suporte da cubeta, LED azul e sensor de luz LDR.

A bomba de seringa possui a função de aspirar volumes exatos das soluções de trabalho para a bobina de espera e posteriormente realizar o bombeamento da mistura das soluções em direção à célula de detecção. Para este teste utilizou-se apenas duas vias da válvula localizada sobre a bomba de seringa uma com água para limpar o sistema e outra para aspirar e empurrar as soluções da válvula multivia através da bobina.

Todo o sistema descrito acima foi abrigado dentro de uma caixa de MDF (Medium Density Fiberboard) com dimensões de 30 cm x 20 cm x 16 cm que contém além da bomba de seringa e da válvula multivia, o controlador ESP-32, a fonte de alimentação e todo o circuito elétrico. Na parte superior da caixa foram fixadas a bobina de reação e a célula de detecção fotométrica. As Figura 8 e 9 mostram o arranjo final do Sistema SIA utilizado para realizar as medições e avaliação do método escolhido.

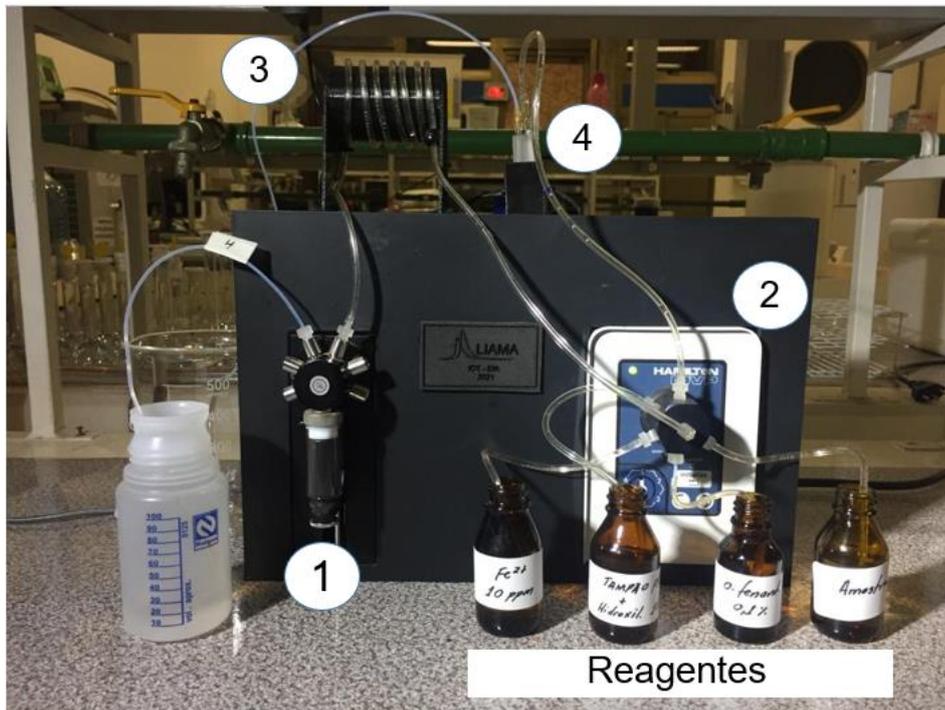


Figura 8 – Fotografia do sistema SIA. 1 –Bomba de seringa; 2 – Válvula Multivia; 3 – Bobina de espera; 4 – Célula fotométrica de fluxo

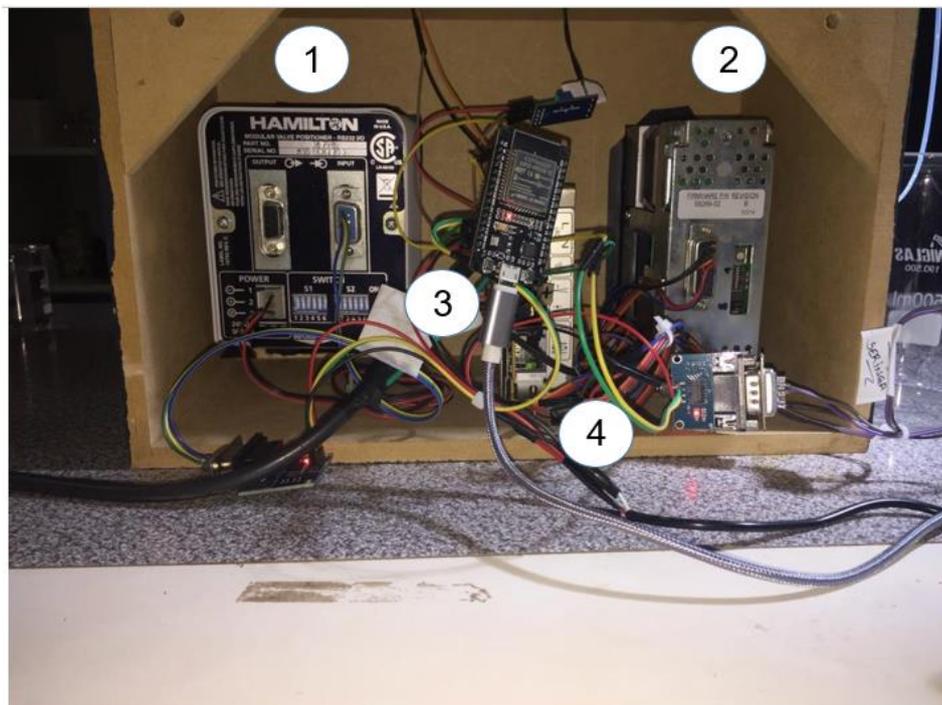


Figura 9 – Parte de trás do sistema. 1 – Válvula Multivia; 2 – Bomba de seringa; 3 – Microcontrolador ESP 32; 4 – Fonte de energia

3.3. Configuração dos equipamentos

Após montado o sistema, foi necessário configurar a bomba e a válvula multivia para realizarem as operações desejadas através dos comandos enviados pelo microcontrolador ESP-32, via comunicação serial.

3.3.1. Bomba de Seringa – Hamilton PSD/4

A bomba estava equipada com uma seringa de vidro de 5,0 mL e uma válvula de 6 vias, como demonstrado na Figura 8. Como a seringa possui um volume fixo, o volume aspirado ou propelido é estabelecido a partir da movimentação controlada do êmbolo, em passos (incrementos de rotação do motor que movimenta o êmbolo). Em outras palavras, a movimentação total do curso do êmbolo (total de 5,0 mL) pode ocorrer com 3.000 ou 24.000 passos, a depender da configuração utilizada pelo usuário. Ou seja, com a configuração de 3000 passos a resolução de volume será de 1,67 $\mu\text{L}/\text{passo}$ (5,0 mL / 3000 passos) e a 24.000 passos essa resolução passa a ser de 0,21 $\mu\text{L}/\text{passo}$.

Outro fator importante que pode ser alterado também é a velocidade com qual o êmbolo será movimentado, uma vez que quando se obtinha uma velocidade muito alta, o sistema formava bolhas que prejudicariam a quantificação do analito. Tendo isso em mente, foi selecionado a configuração 3000 passos e uma velocidade intermediária, que não tornasse a análise muito lenta, mas também que não provocasse a formação de bolhas. A velocidade escolhida então foi de 400 passos por segundo (velocidade máxima de 5600 p/seg e velocidade mínima de 10 p/seg).

3.3.2. Válvula Multivia – Hamilton MVP/4

A válvula multivia possui uma única função que é a seleção das portas para acessar cada uma das soluções necessárias para a análise. Essa válvula possui uma via central comum que permite conectar a bomba de seringa a qualquer uma das soluções dispostas nas outras 6 portas, fazendo com que ao selecionar uma porta, uma via direta será criada entre um reagente do sistema e a bomba

de seringa, com a bobina de espera os interligando. Diferente da bomba de seringa, a válvula multivia não possui parâmetros alteráveis como a velocidade ou o número de passos, sendo necessário apenas enviar o sinal para a válvula, via RS-232 pelo ESP 32, o comando correto definindo a porta desejada (1 a 6) e o sentido de rotação do seletor da porta.

A figura 10 representa como ficou a escolha de cada reagente. A escolha das portas foi arbitrária com exceção da porta de número 1, que foi escolhida de modo a criar um caminho mais simples para o detector que estava logo acima desta porta, como ilustrado pelas figuras 8 e 5.

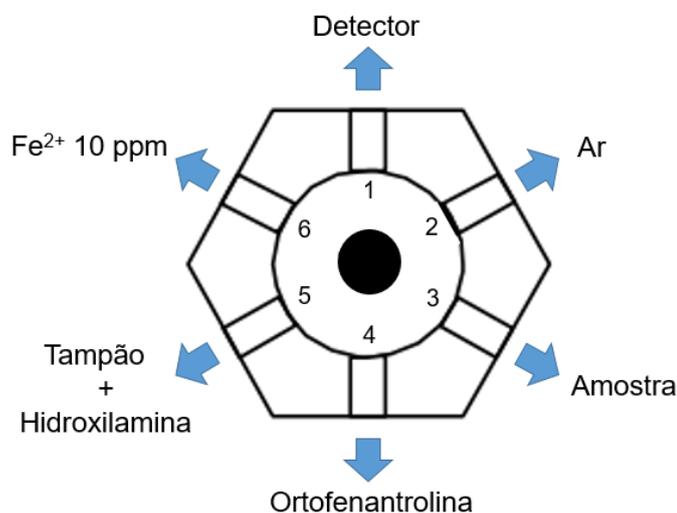


Figura 10 – Disposição de cada reagente na válvula multi-via.

Por exemplo, considerando a Figura 10 se a porta 1 estiver selecionada e se desejar acionar a porta 6 haverá duas possibilidades, a primeira (mais lenta) indo no sentido horário da porta 1 para a porta 6 (passando pelas portas 2 a 5) e a segunda (mais rápida) indo no sentido anti-horário indo direto da porta 1 para a porta 6.

Desta forma ao escolher a orientação do giro, é possível diminuir o tempo necessário para chegar à via selecionada além de evitar a entrada de bolhas de ar se ao passar pela via que está preenchida com ar (via 2 na figura 10).

3.3.3. Programação do Microcontrolador – ESP-32

Em seguida, foi realizada a programação da placa ESP 32 por meio de uma interface de desenvolvimento gratuita, Arduino IDE permitindo o controle e monitoramento via web das operações realizadas no sistema SIA proposto, tais como

- Preparação geral do sistema SIA, com limpeza e ambientação dos tubos com as soluções de trabalho,
- Diluições com controle de volume de uma solução padrão estoque para construção das curvas analíticas de maneira automática.
- Leitura dos sinais analíticos provenientes do detector.
- Gerenciamento no software dos sinais analíticos para construção da curva analítica com gráfico, regressão linear e cálculos dos parâmetros da reta
- Determinação da concentração de Fe em amostra diluída.

De maneira geral, o controlador ESP 32 é hospedado em uma página web (desenvolvida em html e gravada no próprio controlador) que permite o controle do instrumento com qualquer smartphone, tablete ou computador que possua acesso à rede e a um navegador.

De fato, o ESP 32 foi programado para se conectar à rede wi-fi do laboratório e então atuar como servidor da página web escrita em seu código. Uma vez conectado, o ESP 32 envia comandos de inicialização para a bomba de seringa e para a válvula multi-via, fazendo com que o êmbolo da seringa se posicione no volume zero e a válvula multi-via selecione a sua porta 1.

LIAMA-IOT-SIA



Figura 11 – Página inicial com os botões utilizados para as análises.

A Figura 11, mostra a interface da página web ao usuário, o qual precisa realizar apenas três cliques para obter o resultado em triplicata da análise desejada. Ao clicar em “SIA PREPARATION”, ocorre a limpeza e ambientação das linhas com os reagentes. Um clique em “CALIBRATION” leva à adição de volumes conhecidos dos reagentes e do padrão para que se obtenha cada um dos cinco pontos de concentração de Fe (II) utilizados na calibração. Durante esse processo, a cada ponto lido, as concentrações são listadas em uma tabela como demonstrado na Figura 12 e os pontos apresentados em um gráfico na página como demonstrado na Figura 13.

DATA TABLE

Concentration	Signal (a.u.)
Blank	1058
1 ppm	155
2 ppm	337
3 ppm	533
4 ppm	671
5 ppm	855
Sample#1	536
Sample#2	586
Sample#3	567

Figura 12 – Tabela com os dados obtidos para cada análise.

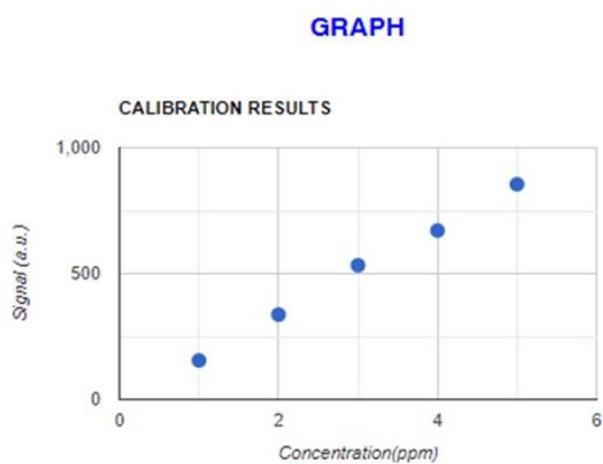


Figura 13 – Gráfico montado a partir dos pontos da curva analítica.

Após o término da calibração, a página é atualizada mostrando a equação da reta obtida e o coeficiente de correlação linear (R) como demonstrado na Figura 14.

LINEAR FITTING

$$n = 5$$

$$R = 1.00$$

$$y = mx + b$$

$$y = 173.40 * x + -10.00$$

Figura 14 – Resultados da equação da curva analítica junto do R².

Clicando em “ANALYSIS”, um procedimento similar ao de calibração é executado, utilizando-se a solução da amostra (Porta 3) no lugar da solução estoque padrão (Porta 6). Para cada uma das três repetições realizadas, o programa utiliza a equação da reta para calcular a concentração da amostra diluída e apresenta-la ao final da página como mostrada na Figura 15.

RESULTS FOR SAMPLES

sample 1: 10.50 ppm

sample 2: 11.46 ppm

sample 3: 11.09 ppm

Figura 15 – Resultados de cada replicata de uma amostra considerando a diluição realizada dentro do sistema de 10 mg/L para 3 mg/L.

3.4. Determinação ferro(II) em formulações farmacêuticas (Prova de conceito)

3.4.1 – Reagentes e Soluções

- Sulfato de amônio e ferro (II) $((\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O})$ – Sigma Aldrich – 99,99%
- Cloridrato de Hidroxilamina – Sigma Aldrich – >99,0%
- Ácido Clorídrico – Biograde – 37%
- Ácido Sulfúrico – VETEC – 95 – 97%
- Ácido Acético – Synth – 99,7%
- 1,10 – fenantrolina – Sigma Aldrich – >99%
- Água destilada;

Conforme relatado na literatura, a determinação espectrométrica de ferro é geralmente realizada de duas maneiras. Uma dessas maneiras é pela complexação do ferro (III) com tiocianato para formação do complexo vermelho de tiocianato de ferro ($\text{Fe}(\text{SCN})_3$) (Elgailani; Alamar, 2017). Porém, como afirma Tesfaldet (2004), esse tipo de reação precisa ocorrer com Ferro (III), que não é a forma presente nos medicamentos, além de exigir um pH estável em torno de 5,0 como indica Elgailani e Alamar (2017). Por isso, o autor afirma que a complexação de ferro (II) com 1,10 - fenantrolina para a formação de um complexo laranja é mais indicada devido a boa estabilidade do composto e ao seu elevado coeficiente de absorvidade molar. Assim, as medidas realizadas no presente TCC, foram baseadas nessa proposta.

Uma solução tampão acetato/ácido acético $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 5,5 foi preparada pela adição controlada de uma solução concentrada de NaOH sobre uma solução $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido acético até se atingir o pH desejado. Posteriormente, a solução resultante foi diluída para se atingir a concentração de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$.

Uma solução estoque com 1000 mg L^{-1} em ferro (II) foi preparada pela dissolução da massa apropriada de sulfato ferroso amoniacal em solução de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido sulfúrico. Uma solução padrão de Fe (II) com concentração de $10,00 \text{ mg L}^{-1}$ foi preparada pela diluição da alíquota apropriada da solução estoque em H_2SO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

Uma solução de 1,10-fenantrolina a $6,0 \text{ mmol L}^{-1}$, foi preparada pela dissolução da massa apropriada da substância sólida em água destilada.

Uma solução de hidroxilamina a $1,5 \text{ mol L}^{-1}$, foi preparada pela dissolução da massa apropriada da substância sólida em solução tampão pH 5,5 previamente preparada.

Preparações farmacêuticas de 3 amostras a partir de 3 medicamentos diferentes de sulfato ferroso comercializadas na forma de solução oral foram devidamente diluídas em solução de H_2SO_4 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ para manter o pH ácido o suficiente e evitar a precipitação do ferro. Vale destacar que as amostras foram diluídas para atingir a concentração aproximada de 10 mg L^{-1} em Fe (II) e que dentro do sistema SIA, ocorre uma diluição adicional, levando a concentração a cerca de $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ (ponto central da curva analítica).

3.4.2 – Funcionamento do Sistema

Ao acionar a preparação do sistema (Botão “SIA PREPARATION”), 1,0 mL de água destilada, localizada em uma das portas da bomba de seringa, é aspirada e enviada para a bobina de espera e depois bombeada para o descarte, através da linha do detector. Em seguida repete-se esse procedimento preenchendo a seringa com 5,0 mL de ar para realizar a limpeza do sistema. Posteriormente, há o preenchimento das linhas de alimentação (válvula multi-via) com cada uma das soluções de trabalho. Para isso, aspira-se 1,0 mL da solução de trabalho e descarta-se o volume aspirado com ar através da linha do detector. Isso é repetido para todas as soluções e, na sequência, limpa-se a bobina de espera, o percurso analítico e a célula de fluxo com água e ar.

Depois de limpo e ambientado o sistema, se inicia a montagem de segmentos com as diferentes soluções que possibilitará a criação da curva de calibração (Botão “CALIBRATION”). Na Figura 9, é possível ver a disposição geral dos segmentos que serão utilizados para montar os pontos da curva.

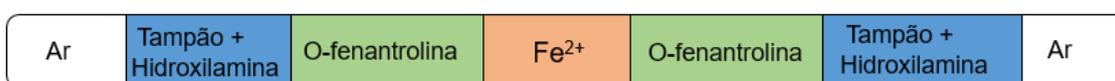


Figura 16 – Composição geral dos segmentos

Vale destacar que, durante a calibração, o volume de cada uma das seções de o-fenantrolina é constante e igual a 200 μL (400 μL na soma dos dois segmentos). Sendo assim, para criar diferentes concentrações de ferro, são aspirados, para cada ponto da curva, diferentes volumes de solução tampão/hidroxilamina e de solução padrão, mantendo o volume total em 2,0 mL (2000 μL). Em outras palavras, varia-se o volume de hidroxilamina entre 500 μL e 1600 μL e o volume de solução padrão de ferro (10 mg L^{-1}) de 0 μL a 1000 μL de forma que as concentrações finais de Fe (II) variem de 1,0 a 5,0 mg L^{-1} .

Tabela 1 – Volume aspirado para cada um dos pontos da curva analítica.

Concentração	Tampão + Hidroxilamina	Padrão de Ferro	Ortofenantrolina
Branco	1600 μL	0 μL	400 μL
1 mg/L	1400 μL	200 μL	400 μL
2 mg/L	1200 μL	400 μL	400 μL
3 mg/L	1000 μL	600 μL	400 μL
4 mg/L	800 μL	800 μL	400 μL
5mg/L	600 μL	1000 μL	400 μL

Após a aspiração das soluções, os segmentos (Figura 9) são misturados no interior da bobina de espera, movimentando-os repetidamente (3 vezes) na direção do detector e na direção da bomba de seringa (movimento de vai e vem) e em seguida, a mistura é propelida para o detector onde deve permanecer estática até a leitura do sinal analítico (média aritmética de dez aquisições). Realizada a leitura, toda o percurso analítico, da seringa ao descarte, é limpa com o bombeamento de água e ar. Esse ciclo se repete até que todos os dados para a construção da curva analítica (sinal do branco e dos cinco padrões) sejam obtidos.

Realizadas essas etapas, a página web já estará atualizada com os valores de sinal obtidos para os padrões, descontados do sinal do branco, e a curva analítica estará definida e apresentada em um gráfico com todos os parâmetros de interesse. Assim, ao clicar em “ANALYSIS”, os mesmos volumes utilizados para a preparação em linha da solução de $3,0 \text{ mg L}^{-1}$ em ferro serão empregados para a obtenção dos sinais para a amostra, com exceção de que se utiliza agora

a solução da amostra na porta 3 da válvula multi-via no lugar da solução estoque padrão de ferro (porta 6). Esse processo é realizado em triplicata e os resultados de concentração são apresentados na página. É importante relatar que a amostra deve ser previamente diluída (fora do sistema SIA) para conter aproximadamente $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ em ferro (II) e que o resultado final mostrado na página web considera a diluição que ocorre no interior do sistema levando à um resultado próximo à $10,0 \text{ mg L}^{-1}$.

3.5. Método de Referência

Os resultados obtidos com o sistema proposto foram comparados com os obtidos por espectrofotometria na região visível utilizando o espectrofotômetro Agilent 8453. Para isso, soluções padrões de ferro (II) nas concentrações de $1,0$ a $5,0 \text{ mg L}^{-1}$, foram preparadas em balões volumétricos de $25,00 \text{ mL}$ com adições adequadas de soluções de o-fenantrolina, tampão acetato pH 5,5 e hidroxilamina. As amostras foram diluídas para se adequar a faixa de calibração e as medidas foram realizadas no comprimento de máxima absorção do complexo (511 nm) em uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 10 mm .

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estudos preliminares mostraram a ocorrência da inserção indesejável de bolhas de ar durante a aspiração dos segmentos das soluções de trabalho, o que levava à mistura ineficiente e não reprodutível dos reagentes com consequente oscilação do sinal analítico para uma mesma concentração. Esse problema foi parcialmente resolvido fazendo com que a seleção das portas da válvula multivia ocorresse sem a passagem pela porta 2 (entrada de ar), controlando-se o sentido de rotação do seletor (horário ou anti-horário).

O surgimento de bolhas também ocorreu durante a movimentação dos segmentos já combinados no interior da bobina devido à movimentação muito rápida do êmbolo da seringa, o que foi contornado pela diminuição da velocidade

de aspiração e propulsão das soluções, principalmente quando a mistura é levada ao detector.

É importante relatar que até a consolidação de um procedimento automático menos sujeito à introdução de bolhas, foram realizadas diversas determinações, cujos resultados insatisfatórios não serão apresentados aqui.

O sistema de detecção gera sinais inversamente proporcionais a potência radiante, ou seja, sinais menores são produzidos quanto maior for a intensidade de luz recebida pelo LDR. De fato, devido a resolução de 12 bits do conversor analógico/digital do ESP-32, os sinais vão de 0 unidades a 4095 unidades para a intensidade luminosa máxima e ausência total de luz, respectivamente. Dessa forma, o sinal bruto adquirido pelo sistema SIA são apresentados na Tabela 2 para os procedimentos realizados com as três amostras analisadas.

Tabela 2 – Sinais brutos das análises pelo método SIA

	Pontos da curva						Amostra		
	Branco	1	2	3	4	5	Replicata 1	Replicata 2	Replicata 3
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	1	2	3
Amostra 1	1058	1213	1395	1591	1729	1913	1594	1644	1625
Amostra 2	1054	1220	1402	1553	1828	1876	1551	1609	1655
Amostra 3	1062	1227	1420	1602	1813	2041	1605	1716	1573

Tabela 3 – Sinais descontados do branco para análises pelo método SIA

	Pontos da curva					Amostra		
	1	2	3	4	5	Replicata 1	Replicata 2	Replicata 3
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	1	2	3
Amostra 1	155	337	533	671	855	536	497	543
Amostra 2	166	348	499	774	822	586	555	654
Amostra 3	165	358	540	751	979	567	601	609

Média	162	348	524	732	885
DP	6	11	22	54	82
CV (%)	3,8	3,0	4,2	7,4	9,4

Com estes resultados, foi primeiramente avaliada a possibilidade de se trabalhar diretamente com os dados brutos (realizando apenas o desconto do sinal para o branco – Tabela 3) ou transformando esses dados em absorbância, o que é realizado, de maneira aproximada, com auxílio da equação 1.

$$Absorbância = -\log \frac{\text{ sinal branco }}{\text{ sinal amostra }}$$

Aplicando-se a equação 1 aos dados obtidos para a calibração empregada para a amostra 1, obtém-se as absorbâncias listadas na Tabela 4 e a curva analítica apresentada na Figura 16. Enquanto a curva analítica obtida com os dados brutos descontados do branco (Tabela 3) é mostrada na Figura 17. Como pode ser visto, ambas as curvas são lineares, com um R² ligeiramente maior para a curva construída com os dados brutos, o que mostra que esta curva pode ser utilizada para uma determinação quantitativa sem a necessidade de transformação dos dados em absorbância. Assim os dados da Tabela 2 foram utilizados para a determinação de sulfato ferroso nas amostras estudadas.

Tabela 4 – Dados de absorbância para cada ponto/replicata analisada.

	Pontos da curva					Amostra		
	1 mg/L	2 mg/L	3 mg/L	4 mg/L	5 mg/L	Replicata 1	Replicata 2	Replicata 3
Amostra 1	0,059	0,12	0,177	0,213	0,257	0,178	0,191	0,186
Amostra 2	0,064	0,124	0,168	0,239	0,25	0,168	0,184	0,196
Amostra 3	0,063	0,126	0,179	0,232	0,284	0,179	0,208	0,197

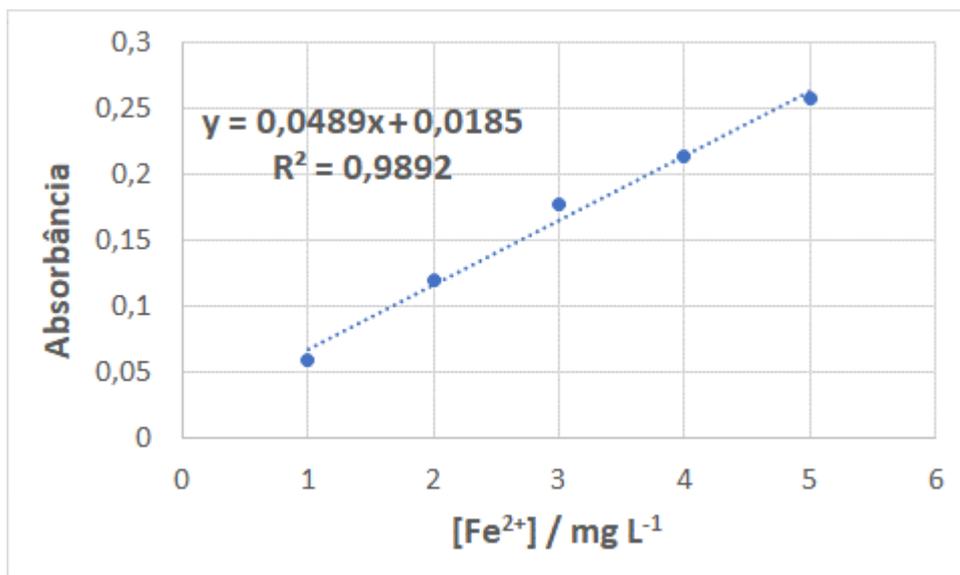


Figura 17 – Curva analítica pelo método SIA para amostra 1 utilizando absorvância pela concentração.

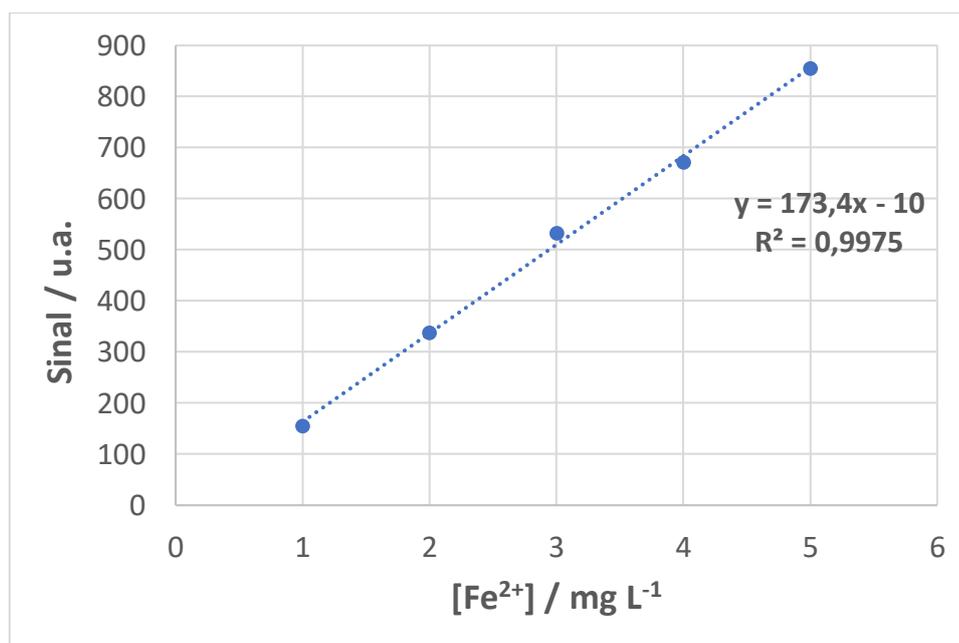


Figura 18 – Curva analítica pelo método SIA para a amostra 1 utilizando o sinal de potência pela concentração.

A Tabela 3 mostra que os sinais obtidos para os padrões em diferentes análises, sendo a última delas (amostra 3) realizada cerca de uma semana após as demais, são razoavelmente reproduzíveis, com coeficientes de variação entre 3,0 e 9,4 % e com tendência de maior imprecisão para as concentrações maiores.

De fato, a curva analítica construída com a média dos sinais e seus respectivos desvios padrões é apresentada na Figura 18 e indica um comportamento de heterocedasticidade (DAVIDSON; MACKINNON, 2003), com maiores barras de erro para as concentrações maiores. Embora investigações complementares não tenham sido realizadas, acredita-se que a mistura dos reagentes no sistema precisa ser potencializada para maiores concentrações do analito, de forma a melhorar a precisão das medidas.

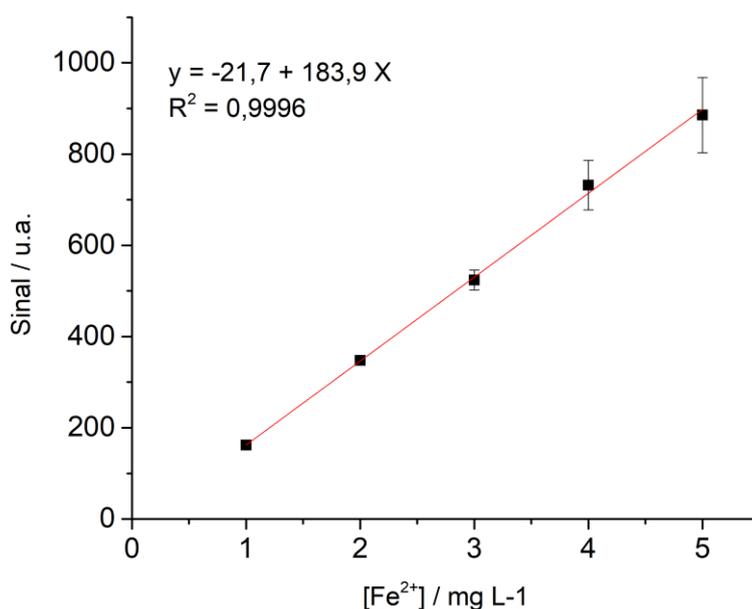


Figura 19 – Curva analítica construída com a média dos dados obtidos em diferentes dias (n = 3) com inclusão das barras de erro (desvios padrão).

Ainda com base nos dados da Tabela 3 foi estimado um limite de detecção instrumental de 0,16 mg L⁻¹, considerando o sinal analítico para o branco adicionado de 3,3 vezes o seu desvio padrão. Esse limite atende plenamente as aplicações para produtos farmacêuticos, os quais costumam apresentar teores muito superiores ao valor determinado como LD.

A Tabela 5 mostra os valores de absorvância obtidos para os padrões e para as amostras com o espectrofotômetro de bancada (*Agilent 8453*). Conforme apresentado na Figura 13, o ponto referente ao padrão de 5,0 mg L⁻¹ foi excluído da curva analítica pois apresentou uma absorvância superior a unidade, proporcionando um coeficiente de determinação R² inferior a 0,99, quando utilizado na calibração.

Tabela 5 – Dados de absorvância para o método de referência

	Amostra 1	Amostra 2	Amostra 3
1 ppm		0,21893	
2 ppm		0,44756	
3 ppm		0,61202	
4 ppm		0,82546	
5 ppm		1,1912	
Replicata 1	0,66106	0,59921	0,59641
Replicata 2	0,65420	0,600032	0,59600
Replicata 3	0,63443	0,59811	0,59369

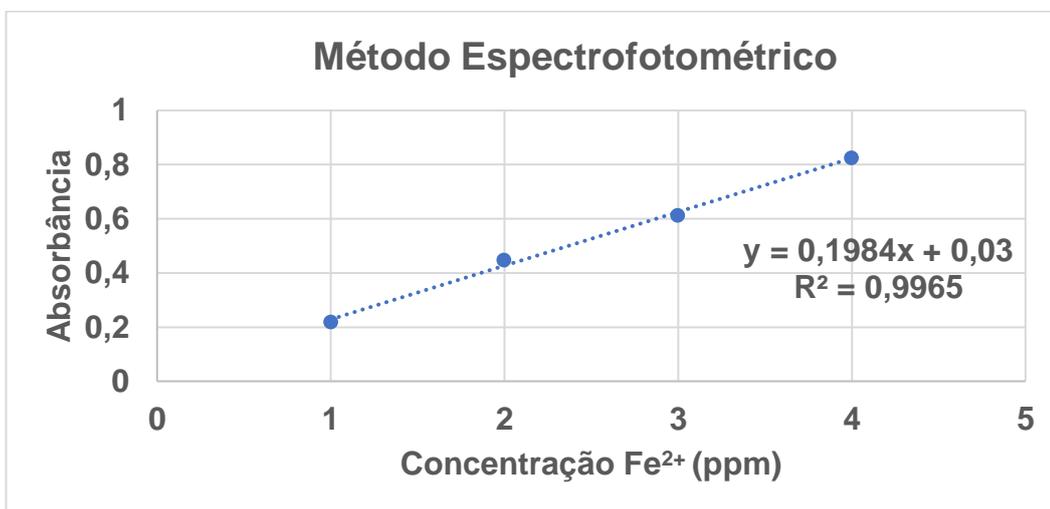


Figura 20 – Curva de calibração pelo método espectrofotométrico.

Com os dados das Tabelas 3 e 5 foram então determinadas as concentrações de Fe (II) nos medicamentos levando-se em consideração as diluições das amostras necessárias para cada método e a conversão das

concentrações de Fe(II) de mg L⁻¹ para mg/mL (empregada nos rótulos dos medicamentos).

A Tabela 6 lista os resultados obtidos e os erros relativos, os quais ficaram acima de 10 % para duas das três amostras analisadas. Além disso, todos os valores obtidos com o sistema SIA, ficaram acima dos valores de referência, indicando um possível erro sistemático nas análises. Ao se aplicar o teste t para a comparação das médias de ambos métodos ao nível de 95 % de confiança foi constatado que estatisticamente não é possível distinguir os resultados obtidos das análises do sistema SIA com relação ao método de referência. Porém essa afirmação deve ser utilizada com cautela, visto que o elevado desvio padrão possa ter ocasionado em um valor de t calculado baixo, gerando uma aceitação da hipótese nula.

Tabela 6 – Valores de concentração obtidos por cada método e o erro relativo

Amostra	Método proposto mg mL ⁻¹	Método de Referência mg mL ⁻¹	Erro relativo (%)
1	27,5 ± 1,3	26,0 ± 0,6	+5,8
2	26,4 ± 2,5	23,9 ± 0,1	+10,4
3	26,8 ± 2,3	23,7 ± 0,1	+13,1

A Tabela 7 mostra a comparação dos resultados obtidos com o valor do rótulo, indicando novamente um viés positivo para as respostas do sistema proposto. Contudo, um teste t ao nível de 95 % de confiança indicou que não há diferenças significativas entre as médias obtidas e o valor rotulado, o que deve ser utilizado com cautela para aferir a exatidão do método, já que os valores rotulados não podem ser considerados como valores verdadeiros.

Destes resultados, observa-se a necessidade de se otimizar alguns parâmetros do sistema SIA automático de forma a melhorar a sua precisão e exatidão. Além da possível mistura ineficiente (causada pelo uso de tubo Tygon®, outro fator que pode ter afetado as medidas com o SIA foi a redução do volume de solução tampão/hidroxilamina que ocorre com o aumento do volume da

solução padrão/amostra e que pode estar afetando o pH da mistura final, assim como o sinal analítico. Apesar disso, não há indícios de que a operação do instrumento via internet tenha afetado os resultados, o que demonstra a aplicabilidade da estratégia de automação para aplicações futuras.

Tabela 7 – Valores de concentração do método proposto e do rótulo e o erro relativo

Amostra	Método proposto mg mL ⁻¹	Rótulo mg mL ⁻¹	Erro relativo (%)
1	27,5 ± 1,3	25,0	+10
2	26,4 ± 2,5	25,0	+5,6
3	26,8 ± 2,3	25,0	+7,2

5. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS FUTURAS

Como mencionado no tópico anterior, o sistema desenvolvido apresenta dados de exatidão e precisão inferiores aos dados apresentados pelo método de referência, porém, há espaço para melhorias com a alteração de parâmetros do sistema como: volume dos segmentos líquidos, velocidade do pistão da seringa, tamanho e material do tubo de reação, entre outros.

No geral os resultados obtidos nesse projeto foram satisfatórios, levando em conta o tempo de execução hábil e a limitação de comparecimento mais frequente ao laboratório devido a pandemia, uma vez que o objetivo principal de desenvolver e controlar um sistema SIA para determinações de ferro de forma remota via internet foi alcançado, pode-se afirmar que esse trabalho servirá de base para se desenvolver outros estudos com outras reações, permitindo a ampliação de seu uso até mesmo *In Situ*.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANALYTICAL Chemistry: What is analytical chemistry?. 2021. Disponível em: <https://www.acs.org/content/acs/en/careers/chemical-sciences/areas/analytical-chemistry.html>. Acesso em: 08 out. 2021.
- CAPELLA, Juan V.; BONASTRE, Alberto; CAMPELO, José C.; ORS, Rafael; PERIS, Miguel. IoT & environmental analytical chemistry: towards a profitable symbiosis. **Trends In Environmental Analytical Chemistry**, [S.L.], v. 27, p. 95, set. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.teac.2020.e00095>.
- CAPELLA, J. V.; BONASTRE, Alberto; ORS, Rafael; PERIS, Miguel. A New Application of Internet of Things and Cloud Services in Analytical Chemistry: determination of bicarbonate in water. **Sensors**, [S.L.], v. 19, n. 24, p. 5528, 14 dez. 2019. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/s19245528>.
- CERDA, Victor; FERRER, Laura; AVIVAR, Jessica; CERDA, Amalia. Flow Analysis. [S. L.]: Elsevier Science, 2014. 288 p.1 - 42
- CHAMBERLAIN, Roger; CHAMBERS, Mike; GREENWALT, Darren; STEINBRUECK, Brett; STEINBRUECK, Todd. Water in the Cloud. **Proceedings Of The Second International Conference On Internet-Of-Things Design And Implementation**, [S.L.], p. 408-415, 18 abr. 2017. ACM. <http://dx.doi.org/10.1145/3054977.3057327>.
- DAVIDSON, Russel; MACKINNON, James G. **Econometric Theory and Methods**. [S.L.]: Oxford University Press, 2003. 768 p. 19
- EBUBEKIR, Bakan; NURINNISA, Ozturk; NURCAN, Kilic-Baygutalp. Automation in the clinical laboratory: integration of several analytical and intralaboratory pre- and post-analytical systems. **Turkish Journal Of Biochemistry**, [S.L.], v. 42, n. 1, p. 1-13, 1 fev. 2017.
- FLETCHER, Philip J; VAN STADEN, Jacobus F. Determination of ethanol in distilled liquors using sequential injection analysis with spectrophotometric detection. **Analytica Chimica Acta**, [S.L.], v. 499, n. 1-2, p. 123-128, dez. 2003. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2003.07.005>.
- HARTMAN, Ryan L. Flow chemistry remains an opportunity for chemists and chemical engineers. **Current Opinion In Chemical Engineering**, [S.L.], v. 29, p. 42-50, set. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.coche.2020.05.002>.

JAKMUNEE, Jaroon; RUJIRALAI, Thitima; GRUDPAN, Kate. Sequential injection titration with spectrophotometric detection for the assay of acidity in fruit juices. **Analytical Sciences**, [S.I.], v. 22, n. 1, p. 157-160, jan. 2006.

MEHTA, Rishika; SAHNI, Jyoti; KHANNA, Kavita. Internet of Things: vision, applications and challenges. **Procedia Computer Science**, [S.L.], v. 132, p. 1263-1269, 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.procs.2018.05.042>.

PÉREZ-BUSTAMANTE, J. A.. A schematic overview of the historical evolution of Analytical Chemistry. **Fresenius' Journal Of Analytical Chemistry**, [S.L.], v. 357, n. 2, p. 151-161, 16 jan. 1997. Springer Science and Business Media LLC.

PERKEL, Jeffrey M.. The Internet of Things comes to the lab. **Nature**, [S.L.], v. 542, n. 7639, p. 125-126, fev. 2017. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/542125a>.

RADMANNIA, Sepideh; NADERZAD, Milad. IoT-based electrosynthesis ecosystem. **Internet Of Things**, [S.L.], v. 3-4, p. 46-51, out. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.iot.2018.08.001>.

ROCHA, F. Flow Analysis: looking back and forward. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [S.L.], v. 5, n. 29, p. 1032-1040, maio 2018.

RUFINO, José Luiz; PEZZA, Helena Redigolo; PEZZA, Leonardo; PINTO, Paula C. A. G.; SARAIVA, M. Lúcia M. F. S.; LIMA, José L. F. C.. Sequential injection analysis system with spectrophotometric detection for determination of norfloxacin and ciprofloxacin in pharmaceutical formulations. **Química Nova**, [S.L.], v. 34, n. 2, p. 256-261, 2011. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422011000200016>.

RUZICKA, J.; HANSEN, E.H.. Flow injection analyses. **Analytica Chimica Acta**, [S.L.], v. 78, n. 1, p. 145-157, ago. 1975. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0003-2670\(01\)84761-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0003-2670(01)84761-9)

RUZICKA, Jaromir; MARSHALL, Graham D.. Sequential injection: a new concept for chemical sensors, process analysis and laboratory assays. **Analytica Chimica Acta**, [S.L.], v. 237, p. 329-343, abr. 1990. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0003-2670\(00\)83937-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0003-2670(00)83937-9).

SKOOG, Douglas A.; WEST, Donald M.; HOLLER, F. James; CROUCH, Stanley R.. **Fundamentals of Analytical Chemistry**. 9. ed. [S. L.]: Thomson Brooks/Cole, 2013. 1072 p. 85 a 106

TESFALDET, Zeriet O. Sequential injection spectrophotometric determination of iron as Fe(II) in multi-vitamin preparations using 1,10-phenanthroline as complexing agent*1. **Talanta**, [S.L.], v. 64, n. 5, p. 1189-1195, dez. 2004. [Http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2004.02.044](http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2004.02.044).