



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE UM TITULADOR
COULOMÉTRICO COM DETECÇÃO BASEADA EM IMAGENS DIGITAIS**

FELIPE ORCELLI WOJCIECKOWSKI

ORIENTADOR: Prof. Dr. Alexandre Fonseca

Brasília- DF, Brasil
2º/2022



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE UM TITULADOR
COULOMÉTRICO COM DETECÇÃO BASEADA EM IMAGENS DIGITAIS**

Trabalho de conclusão de curso submetida ao curso de graduação em Química Tecnológica da Universidade de Brasília, como requisito para obtenção do Título Bacharelado em Química Tecnológica.

FELIPE ORCELLI WOJCIECKOWSKI

ORIENTADOR: Prof. Dr. Alexandre Fonseca

Brasília- DF, Brasil
2º/2022

AGRADECIMENTOS

Agradecer primeiramente aos funcionários da Universidade de Brasília como professores que me ensinaram ao longo dessa graduação as mais diversas matérias, sendo que gostaria de dar destaque principalmente as matérias de tecnologia as quais mostraram-se ser as mais interessantes do curso, equipe de limpeza que diariamente trabalham de modo a proporcionar um bom ambiente para as atividades da faculdade, aos porteiros dos mais variados ambientes e aos funcionários do restaurante universitário, local do meu almoço inúmeras vezes.

Agradecer a empresa júnior do instituto de química, Consultorias e Serviços em Tecnologias Químicas (CSTQ Jr.), por me dar a oportunidade de ter a minha primeira experiência profissional e com isso conseguir evoluir pessoalmente em diversos aspectos.

Agradecer aos amigos que fiz graças a faculdade os quais foram responsáveis por amenizar o estresse natural da graduação sendo eles a Carol, Dani, Gabi, Kesley, Ila, Leo, Lucas, Renner e Yago.

Por fim, agradecer ao professor Alexandre que me deu a oportunidade de trabalhar ao seu lado duas vezes, tanto fazendo técnica de pesquisa quanto agora neste trabalho de conclusão de curso, além de possuir uma grande didática e ter sido meu professor em duas matérias durante a graduação.

RESUMO

O presente trabalho descreve a construção de um titulador coulométrico controlado por smartphone e com detecção baseada em imagens digitais bem como a avaliação de seu desempenho analítico na determinação de ácido ascórbico em suplementos comercializados na forma de comprimidos efervescentes ou de soluções para administração oral. A célula coulométrica consistiu em um béquer de 10 mL com um eletrodo gerador constituído de platina (0,5 mm de diâmetro e 20 cm de comprimento enrolado em espiral) e um contra-eletrodo (bastão de platina com 1,3 mm de diâmetro e comprimento de 4 cm), os quais foram adaptados/fixados na célula empregando-se uma tampa fabricada no laboratório por impressão 3D. Para a homogeneização do titulado durante as análises, construiu-se um agitador magnético empregando-se ímãs de neodímio e um motor elétrico de 12 V, o qual tinha a sua velocidade de rotação controlada por modulação de pulsos (PWM). Para a realização da eletrólise, empregou-se uma fonte de tensão/corrente estabilizada e um arranjo eletrônico, desenvolvido durante o trabalho, que possibilitou o acionamento ou desligamento da fonte via comunicação bluetooth com um smartphone. Para o adequado alinhamento do smartphone com a célula eletrolítica, utilizou-se um suporte fabricado por impressão 3D, o qual foi fixado à frente do instrumento. O aplicativo utilizado foi desenvolvido no laboratório de pesquisa e apresenta em sua tela principal a imagem em tempo real, captada pela câmera, da célula de medida com seis círculos que delimitam as regiões utilizadas para a aquisição dos valores de cor (RGB). Durante as medidas, o aplicativo dispara o processo de eletrólise, gera curvas de titulação com os valores de R, G e B em função do tempo (em intervalos de 0,3 s) e interrompe a geração de titulante ao se atingir o ponto final. Além disso, o aplicativo foi programado com o valor de corrente que será empregado para a titulação, de modo que a massa de analito (ácido ascórbico) titulada é calculada para cada ponto de leitura e apresentada na tela para o acompanhamento do processo. A determinação de ácido ascórbico foi realizada com a geração *In Situ* de iodo a partir de uma solução de iodeto de potássio em meio ácido, empregando-se correntes da ordem de 20 mA. Nos estudos, foi observado que a utilização de uma solução de amido como indicadora do ponto final é desnecessária, uma vez que o sistema de detecção por imagem reconhece a alteração de cor causada por um pequeno excesso de iodo no meio. Com o instrumento proposto foram analisadas seis amostras de suplementos de vitamina C sendo observadas precisões da ordem 2,127% e erros relativos de 6,344% ao se comparar os valores obtidos com o instrumento e aqueles indicados nos rótulos dos produtos. Testes T ao nível de 95 % de confiança indicaram uma boa exatidão do método, sendo que os teores encontrados para 4 das 6 amostras avaliadas foram estatisticamente semelhantes aos descritos nos rótulos. Esses resultados indicaram que titulações coulométricas que levam à alteração de cor do titulado podem ser monitoradas por imagens digitais com o auxílio de smartphones de maneira eficiente, tornando mais simples a detecção do ponto final.

ABSTRACT

The following work presents the description and the construction of a coulometric titrator controlled by a smartphone and with a detection based on digital images as well as the evaluation of its analytic performance in the determination of ascorbic acid in effervescent commercial supplements or oral solutions. The coulometric cell consisted of a 10 mL beaker with a generator electrode made a platin (0,5 mm diameter and 20 cm long spiral twisted) and a counter-electrode (1,3 mm diameter and 4 cm long platin staff), which were adapted/set on the cell, using a 3d printed lid produced in the lab. To homogenize the titer during the analysis, a magnetic stirrer was built using neodymium magnets and a 12 V electric motor, which had its rotation speed controlled by pulse modulation (PWM). To perform the electrolysis, a stabilized voltage/current source and an electronic arrangement was used, developed during the work, which enabled the activation or disconnection of the source via bluetooth communication with a smartphone. For the proper alignment of the smartphone with the electrolytic cell, a support manufactured by 3D printing was used, which was fixed to the front of the instrument. The application used was developed in the research laboratory and presents in its main screen the image in real time, captured by the camera, of the measurement cell with six circles that delimit the regions used for the acquisition of color values (RGB). During measurements, the application triggers the electrolysis process, generates titration curves with the values of R, G and B as a function of time (at intervals of 0.3 s) and stops the titrant generation when reaching the end point. In addition, the application was programmed with the current value that will be used for the titration, so that the titrated analyte mass (ascorbic acid) is calculated for each reading point and presented on the screen for the monitoring of the process. The determination of ascorbic acid was performed with the In Situ generation of iodine from a solution of potassium iodide in acid medium, using currents of the order of 20 mA. In the studies, it was observed that the use of a starch solution as an endpoint indicator is unnecessary, since the image detection system recognizes the color change caused by a small excess of iodine in the medium. With the proposed instrument were analyzed six samples of vitamin C supplements being observed accuracies of the order 2,127 % and relative errors of 6,344% when comparing the values obtained with the instrument and those indicated on the labels of the products. 95% trust level t-Test indicate a good accuracy of the method, and the contents found for 4 of the 6 samples evaluated were statistically similar to those described in the labels. These results indicated that coulometric titrations that lead to titrated color change can be monitored by digital images with the help of smartphones efficiently, making the detection of the endpoint simpler.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	09
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	11
2.1 Coulometria amperostática	11
2.2 Imagens digitais	14
3. OBJETIVOS	17
4. MATERIAIS E MÉTODOS	18
4.1 Materiais	18
4.2 Construção do coulômetro	19
4.3 Aplicativo para controle do instrumento	24
4.4 Reagentes e soluções	29
4.4.1 Preparo das amostras	29
4.5 Procedimento para as medidas	30
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	32
5.1 Considerações gerais e estudos preliminares	32
5.2 Análises dos suplementos de vitamina C	36
6. CONCLUSÃO	39
7. REFERÊNCIAS	40

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Lista de opções de ajustes possíveis no aplicativo Android com suas descrições.....25

Tabela 2- Resultados obtidos ao fazer-se a análise do ácido ascórbico padrão.....36

Tabela 3- Resultados obtidos ao fazer-se a análise dos diferentes remédios comerciais utilizados..37

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Representação de uma célula coulométrica com separação de eletrodos.....	11
Figura 2- Representação de uma célula coulométrica sem separação de eletrodos utilizada para análise de Karl Fischer.....	12
Figura 3- Célula coulométrica construída para o trabalho.....	19
Figura 4- Tampa circular fabricada em ácido polilático (PLA). A: vista lateralmente, B: vista por cima.....	20
Figura 5- Caixa de madeira usada para construção do sistema coulométrico.....	20
Figura 6- Anel suporte à célula coulométrica. A: visto em detalhe, B: visto por cima.....	21
Figura 7- Motor acoplado a um disco com dois ímãs de neodímio.....	21
Figura 8- Conexão do motor elétrico ao controlador PWM.....	22
Figura 9- Suporte para fixação do smartphone.....	22
Figura 10- Fundo adaptado com uma placa de ácido polilático (PLA).....	23
Figura 11- Representação do sistema utilizado nas análises.....	24
Figura 12- Ícone do aplicativo no smartphone.....	27
Figura 13- Tela de pareamento do smartphone ao sistema.....	27
Figura 14- Página inicial do aplicativo após o mesmo conectar-se ao sistema. A: Página do aplicativo, B: Destaque as marcações para leitura de sinal RGB.....	28
Figura 15- Tela do aplicativo durante a análise e captura de imagens digitais.....	28
Figura 16 - Sistema completo com todos seus componentes. A: visto de frente, B: visto lateralmente.....	30
Figura 17- Gráfico gerado através da leitura das imagens digitais da análise do teste realizado usando ácido ascórbico padrão com o indicador amido.....	33
Figura 18- Gráfico gerado através da leitura das imagens digitais da análise do teste realizado usando ácido ascórbico padrão sem o indicador amido.....	34
Figura 19- Gráfico dos sinais dos componentes isolados. A: Componente R da análise do teste realizado com indicador amido, B: Componente B da análise do teste realizado sem indicador amido.....	34
Figura 20- Gráfico dos sinais de componente B da análise em triplicata de um remédio comercial junto com o sinal da componente B da análise da amostra sem o analito.....	35

1. Introdução

Três métodos eletroanalíticos são baseados na oxidação ou redução eletrolítica de um analito por um período suficiente para assegurar sua conversão quantitativa para um novo estado de oxidação. Esses métodos são coulometria de potencial constante, coulometria de corrente constante, ou titulação coulométrica, e eletrogravimetria¹.

Nos métodos coulométricos determina-se a quantidade de analito presente na amostra a partir do número de mols de elétrons necessários para que sua oxidação, ou redução, seja completa. Baseando-se neste conceito, o procedimento pode ser realizado de modo que o potencial do eletrodo de trabalho seja constante durante a análise ou com que a corrente através do eletrodo de trabalho e contra eletrodo seja constante, ambos anteriormente citados.

Compreende-se um sistema de potencial constante, também chamada de coulometria potenciostática, o método coulométrico no qual o potencial elétrico do eletrodo de trabalho se mantém o mesmo por toda a análise, evitando a oxidação ou redução de outras espécies, que não o analito, e garantindo uma boa seletividade para a técnica. Porém, em contrapartida, a corrente diminui à medida que o analito é consumido, e a carga utilizada para total transformação do analito, deve ser estimada pela integração do valor desta corrente no tempo decorrido. Além disso, com a diminuição da corrente, o processo de eletrólise se torna mais lento, comprometendo a velocidade analítica do método^{2,3}.

Por sua vez, o procedimento a corrente constante, coulometria amperostática, é aquele no qual a corrente se mantém inalterada e a determinação da quantidade de carga necessária para transformação do analito é realizada por multiplicação simples da corrente pelo tempo, tornando este segundo método mais simples matematicamente. Vale destacar, entretanto, que nesse método, o analito não pode ser reduzido ou oxidado diretamente no eletrodo, pois a diminuição da concentração da espécie na superfície do eletrodo, ao longo do processo, causaria sua polarização e consequente perda de seletividade pela redução ou oxidação de outras espécies. Neste caso, utiliza-se um reagente auxiliar em excesso no meio, o qual é oxidado/reduzido no eletrodo sem que haja polarização de concentração. Para isso, o reagente auxiliar deve ser transformado em um reagente que irá oxidar/reduzir o analito, de modo que o processo se assemelha à uma titulação, em que o titulante é gerado no meio e imediatamente utilizado^{1,4}.

Apesar das diferenças entre os métodos nota-se que em ambos os procedimentos há a medição de grandezas que podem ser calculadas com grande exatidão descartando a necessidade de padrões ou de processos de calibração para a sua aplicação. Contudo para que o procedimento seja aplicável é preciso garantir que o potencial e corrente utilizados sejam capazes de proporcionar apenas uma semi-reação no eletrodo de trabalho, pois é necessário que toda a corrente gerada no

sistema seja destinada a apenas uma reação de oxirredução visto a necessidade de saber a quantidade exata de carga envolvida durante a análise.

Outro ponto importante nestes métodos trata-se da identificação da completa oxidação/redução do analito. Nos métodos potenciostáticos, isso é facilmente realizado pela observação da queda de corrente ao valor zero. Já nos métodos amperostáticos, há a necessidade de se utilizar um sistema de detecção instrumental baseado em bi-amperometria ou potenciometria, por exemplo, ou se empregar indicadores que mudam de cor quando ocorre a completa transformação do analito. Neste caso, o analista deve acompanhar a eletrólise e interrompê-la quando ocorrer a alteração de cor, ou pode-se utilizar um sistema com detecção fotométrica que identifique o fim da reação do analito e que interrompa a eletrólise de maneira automática.

Recentemente, muitos estudos têm demonstrado que medidas de cor podem ser realizadas de maneira rápida e eficiente a partir de dispositivos de captura de imagens digitais, como scanners⁵⁻⁷, webcams^{8,9} ou câmeras integradas aos smartphones¹⁰⁻¹⁴. Na maioria dessas medidas, uma fotografia digital é obtida e valores de cor, usualmente baseados no sistema RGB, são mensurados para uma região específica da imagem (um conjunto de pixels da imagem) permitindo relacionar a intensidade de cor com alguma propriedade química da amostra. Apesar do sucesso dessa estratégia, não há ainda relatos na literatura do seu uso para a detecção do ponto final de titulações coulométricas (coulometria amperostática) o que pode facilitar a automação do processo de medida coulométrica, uma vez que instrumentos mais sofisticados, como fotômetros e espectrofotômetros, não seriam mais necessários para a realização da detecção.

Considerando esses aspectos, o presente trabalho de conclusão de curso apresenta a construção de um sistema de titulação coulométrica que emprega um smartphone para acionar ou interromper a eletrólise e que monitora a cor do titulado em tempo real através da câmera integrada do dispositivo, gerando curvas de titulação (cor *versus* tempo) que permitem determinações analíticas mais precisas e exatas que aquelas conduzidas apenas pela observação do analista.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Coulometria amperostática

A coulometria amperostática, também conhecida como coulometria de corrente constante é um método analítico baseado na oxidação ou redução eletrolítica de um analito por um período suficiente para assegurar sua conversão quantitativa para um novo estado de oxidação, sendo que durante esse período há um controle da corrente de modo a mantê-la inalterada para que assim seja possível determinar a quantidade de carga necessária para ocorrer a semi-reação de interesse, seja de redução ou oxidação, de uma forma simples matematicamente para que então use esse valor para descobrir-se a quantidade inicial de analito¹.

Para seu funcionamento utiliza-se uma fonte elétrica que oferece a opção de manter a corrente constante, em contrapartida variando o potencial aplicado, a qual alimenta o chamado eletrodo de trabalho, eletrodo onde ocorrerá a semi-reação de interesse entre o analito e o reagente, e um eletrodo auxiliar, eletrodo também chamado de contra eletrodo no qual ocorrerá a semi-reação, que não envolve o analito, complementar a primeira para que assim reação esteja completa. Além disso, há também a presença de uma barra magnética para que ocorra a homogeneização da solução que onde ocorre a reação, sendo todo esse conjunto chamado de célula coulométrica. Essa célula pode ser observada na Figura 1 abaixo que trata-se de uma célula empregada para titulação de haletos com prata na qual o contra eletrodo é posto de maneira isolada ao eletrodo de trabalho, diferentemente da célula da Figura 2 que virá a ser explicada a seguir.

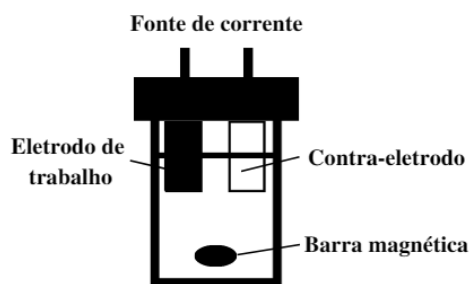


Figura 1- Representação de uma célula coulométrica com separação de eletrodos.

Com a construção da célula coulométrica, o método se dá pela passagem de corrente pelos eletrodos, proporcionando que as semi-reações ocorram. Porém uma vez que o método se baseia na quantidade de carga necessária para que ocorra a semi-reação de estudo é necessário haver um método que detecte o seu fim para evitar resultados inexatos. Para isso, pode-se usar uma detecção bi-ampiométrico a qual trata-se da mudança significativa do potencial do sistema visto o acúmulo de uma espécie que não está sendo mais consumida (detecção muito utilizada no método de Karl

Fischer por exemplo) ou uma detecção colorimétrica que a partir da mudança de cor do meio devido ao também acúmulo de uma espécie, ou também graças ao produto advindo da reação dessa espécie que não é mais consumida com um segundo reagente adicionado inicialmente com o intuito de servir como um indicador, irá detectar o ponto final.

Dada sua explicação, compreende-se que a coulometria pode ser utilizada para diversas aplicações diferentes. Começando pelo já citado método de Karl Fischer, ele é responsável por avaliar a presença de traço de água em óleos, solventes, alimentos, polímeros, entre outras substâncias, sendo feito meio milhão de vezes ao dia no mundo¹⁵. Nesse método, a célula coulométrica (Figura 2) é constituída de um par de eletrodos de platinas, um possuindo dois compartimentos, um interno que é imerso na solução do cátodo e um externo que é imerso na solução anódica enquanto entre eles há uma separação por uma membrana íon-permeável, sendo ele o eletrodo onde ocorrerá as semi-reações e um terceiro eletrodo o qual é responsável pela detecção bi-amperométrica, explicada anteriormente. Ademais, a célula possui também uma barra magnética e uma entrada lateral para a injeção de amostras.

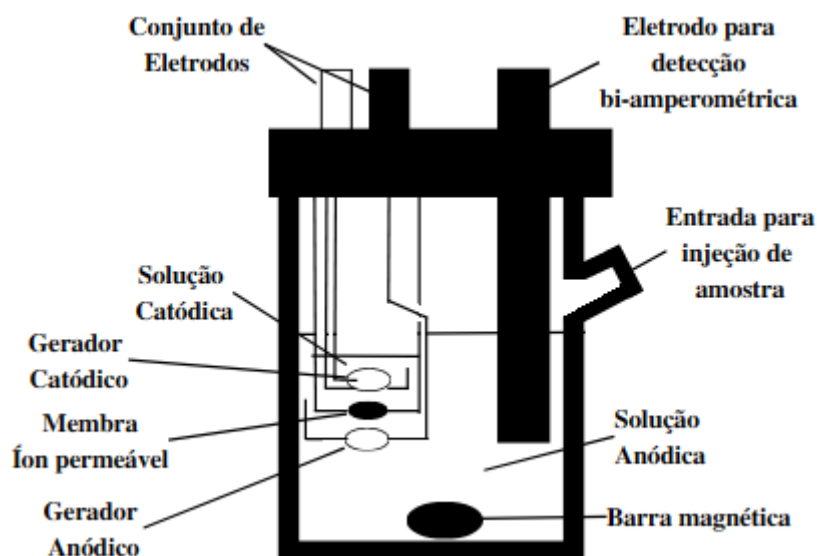
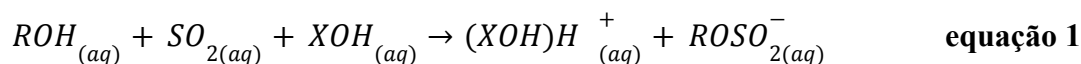
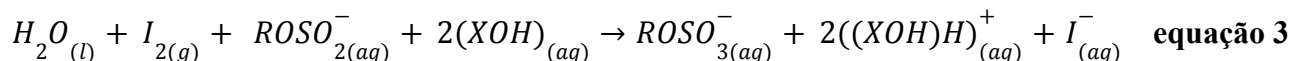


Figura 2 - Representação de uma célula coulométrica sem separação de eletrodos utilizada para análise de Karl Fischer.

A respeito do seu funcionamento, o método possui em sua solução anódica álcoois (ROH), bases (XOH), dióxido de enxofre (SO₂) e iodeto (I⁻) que na presença de água vão reagir formando os produtos a seguir:

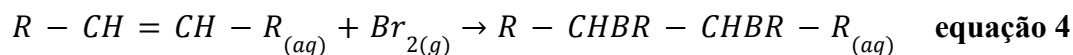


Então a partir dessas espécies o gás iodo, que é gerado no ânodo pela oxidação do iodeto (equação 2), reagirá com a espécie $ROSO_2^-$, com a base, mas principalmente com a água na estequiometria de um para um (equação 3), logo sendo possível mensurar o número de moles d'água existentes na amostra.



Nota-se que nesse tipo de método a detecção se dá pelo acúmulo de iodo que continuará sendo formado e ao não ser consumido pela água irá fazer com que o potencial se altere.

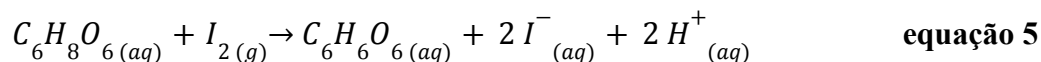
Semelhante a este método, há também o índice de bromo (Br_2) o qual determina a quantidade de bromo consumido por 100 g de uma amostra orgânica. Seu princípio se baseia na reação existente entre o bromo e matéria orgânica insaturada a qual ocorre na proporção de um para um como descrita na equação 4 que mostra que o halogênio ataca a ligação dupla existente em carbonos de olefinas.



A respeito desse método, o mesmo pode ser realizado a partir do método de Karl Fischer ocorrendo nesse caso a troca da solução anódica para uma que contém brometo o qual é oxidado a bromo, semelhante ao iodo anteriormente¹⁶.

Em ambos os casos citados nota-se que a estratégia de detecção é a bi-ampereostática, porém como dito, há também a colorimétrica sendo um exemplo do seu uso a detecção de ácidos e bases. Dentre os exemplos mais comuns dessa detecção está na detecção do ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$), cuja a célula coulométrica se assemelha a da Figura 1, que além da solução do analito também contém a espécie que virá a participar da semi-reação no eletrodo de trabalho, no caso desta determinação uma que contém iodeto como iodeto de potássio (KI) ou iodeto de sódio (NaI), e o indicador que será responsável pela troca de cor do meio, comumente o amido ($(C_6H_{10}O_5)_n$).

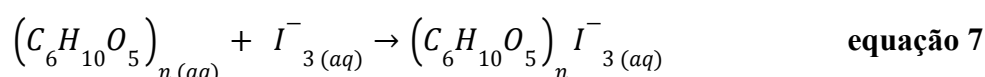
Assim como o método de Karl Fischer, ao ligar-se a fonte o iodeto será oxidado a iodo e o mesmo irá reagir com o ácido ascórbico do meio de acordo com a equação 5.



Visto a diferença da estratégia de detecção, ao findar-se a quantidade de ácido da célula o acúmulo de iodo não será o indicativo do fim da reação, assim permitindo que o mesmo continue no meio e reaja consigo mesmo para formar o triiodeto, equação 6.



Então, a partir da formação do triiodeto o mesmo reagirá com o amido assim formando um complexo azul que indicará o término da análise.



2.2 Imagens digitais

As imagens digitais são compreendidas como a representação de uma cena por meio de um conjunto de elementos discretos e de tamanhos finitos, chamados de pixels, colocados em um arranjo bidimensional¹⁷.

Tais pixels são criados baseando-se em diferentes padrões ou escalas. Dentre elas pode-se citar a escala de cinza Munsell, padrão RGB e o padrão CMYK, sendo que ambos os padrões utilizam a combinação de cores bases chamadas componentes para a criação de seus pixel as quais são respectivamente vermelho, verde e azul e ciano, magenta, amarelo e preto.

A partir desse conceito nota-se que a criação de imagens digitais, mais especificamente dos pixels criados relacionados a elas, é possível acompanhar como está a cor de um sistema através dos valores das componentes do padrão utilizado. Logo sendo uma ferramenta útil na química para a detecção colorimétrica por justamente a mesma envolver a mudança de cor.

Então, para utilizar-se essas imagens digitais aliada a análises químicas é importante definir alguns pontos, o padrão que vai ser utilizado, o meio de se captar essas imagens digitais e o meio de analisar-se as mesmas.

Sobre o padrão, o mais comum de se utilizar-se é o padrão RGB, visto que, os indicadores de reações promovem mudanças melhores captadas por imagens coloridas e também pelo fato de imagens de monitores e telas de dispositivos serem constituídas por pixels nesse padrão. O detalhando, têm-se que o sistema RGB trata-se de um sistema de três componentes, suas cores bases, que somam-se de forma atingir a cor de interesse, assim sendo, cada cor pode ser decomposta

nos valores de vermelho, verde e azul corresponde ao sistema. Visto isso, o seu uso já é aplicável em línguas e narizes eletrônicos¹⁸.

A respeito do meio de captação, na literatura encontram-se exemplos variados de equipamentos utilizados para esse uso como smartphones, scanners, webcam, câmeras fotográficas, dentre outros. Tratando do uso de smartphones, têm-se na literatura que o mesmo foi utilizado para acompanhar o deterioramento de iogurtes cremosos¹⁰, sendo que através dos resultados obtidos os autores validam o uso de imagens digitais já que as mesmas corroboram com os dados coletados simultaneamente por outras técnicas. Além disso, a Carla Böck¹¹ mostrou que o uso de smartphone comprovou-se uma ferramenta bastante atrativa, dado o seu custo, a utilização de pequenas quantidades de amostra e a praticidade de ser manuseada, ao analisar amostras de cachaça de produtores do Rio Grande do Sul.

Já entre os trabalhos utilizando scanners há por exemplo o trabalho de Oliveira e colaboradores⁵ que a partir do uso de imagens de impressoras multifuncionais identificaram concentrações de crômio (VI) em solos no que julgaram ser imagens bem potencializadas que evitam erros visuais. Além desse, neste mesmo trabalho os autores citam dois outros estudos que também utilizam scanners, o de Kompany-Zareh e colaboradores⁶, que utilizando essas imagens advindas de scanners conseguiram determinar ferro (III) em amostras de aço e de Paciornick e colaboradores⁷, que determinaram mercúrio em amostra de peixes assim demonstrando que além de aplicações simples o uso de imagens digitais também pode ajudar em matrizes complexas, como a ambiental.

Em contrapartida a esses trabalhos apresentados, Firdaus e colaboradores¹⁹ também determinaram as espécies crômio (VI) e ferro (III), porém ao invés do uso de scanners os autores utilizaram câmeras digitais do modelo D100 DSLR, da Nikon resultando em dados precisos, com baixo gasto de reagentes, de fácil procedimento e sem usar um instrumento sofisticado para tal.

Além destes trabalhos, um uso muito comum para imagens digitais está na titulação volumétrica, pois a mesma também comumente usa indicadores coloridos para detecção de ponto de viragem. Dentre alguns exemplos estão o trabalho de Barros e Tôrres¹² que utilizaram um smartphone modelo 5S Iphone® para quantificar permanganato de potássio em comprimidos de 100 mg através da permanganometria assim conseguindo resultados que não foram diferentes estatisticamente ao método proposto pela Farmacopeia Brasileira, nota-se que neste estudo o padrão utilizado não se tratava do RGB, mas sim o HSB cujo componentes se tratam da tonalidade (Hue), saturação (Saturation) e brilho (Brightness); e a tese de mestrado também de Tôrres⁸ que conseguiu executar uma titulação ácido-base para determinação de acidez em vinho utilizando imagens geradas por webcam para determinação do ponto final assim chegando em resultados estatisticamente iguais ao método clássico, potenciometria.

Como visto, o uso de imagens digitais em química, especificamente a química analítica, se trata de um uso promissor que traz consigo vantagens como custo, simplicidade de análise e gasto de reagente sem que com isso abra mão de resultados precisos e exatos tais quais os métodos clássicos. Por causa disso, profissionais e departamentos estudam como aplicar o uso de imagens digitais em técnicas clássicas, como por exemplo o Laboratório de Instrumentação, Automação e Miniaturização Analítica (LIAMA) do instituto de química da Universidade de Brasília (UnB). Nesse grupo de pesquisa trabalhos como de Neto, Fonseca e Braga¹³ utilizaram imagens de smartphone para classificar amostras de água mineral advinda de estabelecimentos locais de Brasília, obtendo uma análise simples e eficiente. Bernar⁹ pertencente ao mesmo grupo, construiu um titulador automático para analitos variados utilizando uma webcam para captar as imagens. Trabalhos de conclusão de curso como a de Silva¹⁴, que determinou a quantidade de vitamina B12 em um microsistema de análise em fluxo com a criação de imagens feita por um aplicativo desenvolvido para um smartphone de sistema operacional Android são outros exemplos de contribuição nessa área.

Dado todos os exemplos, o presente trabalho difere-se dos demais ao propor a criação de um aplicativo de smartphone a acompanhar uma coulometria amperostática para determinação de ácido ascórbico bem como a criação de uma célula coulométrica de pequeno porte junto com um sistema de agitação, controle elétrico e fonte próprio.

3. Objetivos

Este trabalho tem como objetivo principal desenvolver e avaliar um titulador coulométrico controlado por smartphone com detecção colorimétrica baseada em imagens digitais adquiridas em tempo real.

Dado o objetivo geral, têm-se os seguintes objetivos específicos:

- I.** Desenvolver um titulador coulométrico em laboratório que contenha uma célula coulométrica com eletrodos de platina, sistema de agitação magnética e fonte de corrente controlada;
- II.** Desenvolver um aplicativo para sistema Android que permita captar imagens digitais da célula para detecção colorimétrica do ponto final bem como controlar o tempo de eletrólise e o acionamento da fonte;
- III.** Otimizar tanto o sistema quanto o aplicativo de modo de tornar a análise totalmente funcional para uso em situações reais, proporcionando uma técnica miniaturizada, de fácil manipulação, exata e precisa.
- IV.** Avaliar o desempenho analítico do instrumento proposto na determinação de ácido ascórbico (vitamina C) em suplementos a partir da oxidação do analito com iodo molecular gerado eletroquimicamente a partir de uma solução concentrada em íons iodeto.

4. Materiais e Métodos

4.1 Materiais

Para realização deste Trabalho de Conclusão de Curso utilizou-se:

- Béquero de 10 mL como célula coulométrica;
- Par de eletrodos de platina;
- Tampa suporte aos eletrodos impressa com ácido polilático (PLA) por uma impressora 3D;
- Duas garras jacaré com seus respectivos cabos;
- Suporte aos cabos e as garras jacaré impresso com ácido polilático (PLA) por uma impressora 3D;
- Fonte de alimentação DC variável Hikari modelo 3205-S;
- Multímetro Minipa modelo ET-2042E;
- Barra magnética;
- Motor adaptado como agitador magnético;
- Fundo branco impresso com ácido polilático (PLA) por uma impressora 3D;
- Caixa de madeira para suporte da célula, do smartphone e do circuito elétrico;
- Arduino-Uno R3;
- Interruptor relé (módulo para arduino);
- Controlador PWM;
- Módulo Bluetooth JDY-31;
- Smartphone modelo Samsung Galaxy J6;
- Impressora 3D Cliever Black;
- Diferentes suplementos de vitamina C comercial sendo os efervescentes comercializados e os de solução para administração oral (gotas).

Ressalta-se que na lista de materiais constam-se apenas os materiais específicos para realização do trabalho, portanto não sendo citados vidrarias e demais materiais auxiliares como provetas, vidro relógio, pipetas automáticas e béqueres.

4.2 Construção do coulômetro

A célula coulométrica mostrada em detalhe na Figura 3 foi construída empregando-se dois eletrodos de platina. Um deles, utilizado como contra-eletródo, consistido em um pequeno bastão com 1,3 mm de diâmetro e 4 cm de comprimento, enquanto para o eletródo gerador utilizou-se um fio de platina com 0,5 mm de diâmetro e 20 cm de comprimento enrolado em espiral. Para a fixação dos eletrodos, fabricou-se uma tampa circular com 3,27 cm de diâmetro em ácido polilático (PLA) utilizando impressão 3D com filamento, Figura 4, e sobre essa tampa foram realizadas perfurações para a passagem dos eletrodos, o quais foram colados ao material com cola do tipo epóxi. Vale destacar que para melhor conexão do fio fino de platina (eletródo gerador) à fonte, foi utilizado um terminal de aço inoxidável, o qual foi parafusado sobre a tampa e o fio de platina, garantindo o contato elétrico. Além disso, para os estudos realizados, não houve a necessidade de isolamento do contra-eletródo, uma vez que os produtos ali gerados não iriam interferir na determinação coulométrica de vitamina C.

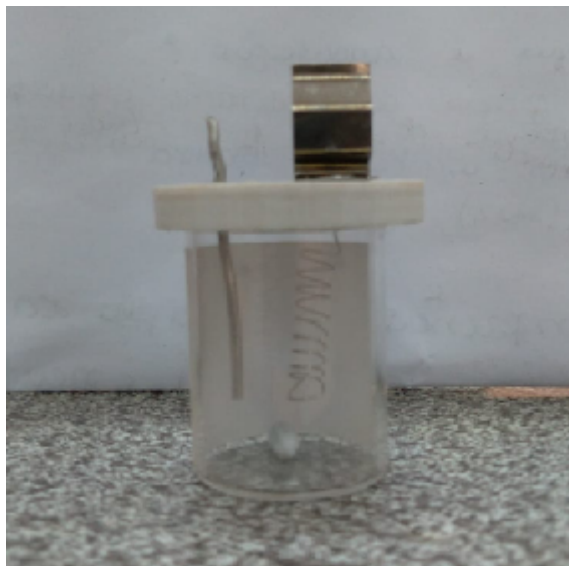


Figura 3 - Célula coulométrica construída para o trabalho.

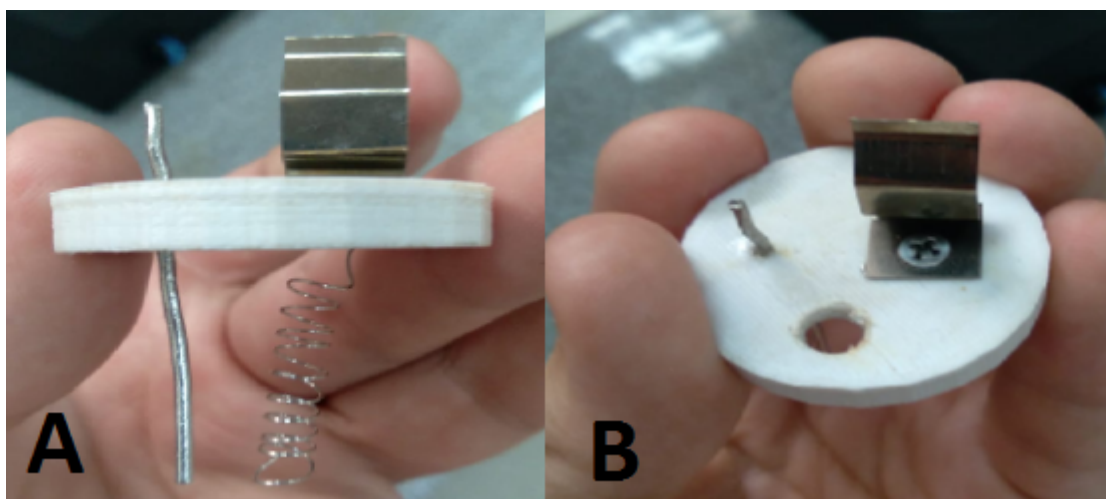


Figura 4 - Tampa circular fabricada em ácido polilático (PLA). **A:** vista lateralmente, **B:** vista por cima.

A célula coulométrica desenvolvida foi devidamente posicionada sobre a tampa de uma caixa de madeira com dimensões de 15,9 cm x 9,9 cm x 9,9 cm (Figura 5) a qual continha, em seu interior, os componentes eletrônicos para o controle do instrumento. Para evitar o deslocamento da célula durante as medidas, um anel com o mesmo diâmetro da célula foi fabricado por impressão 3D e colado sobre a tampa (Figura 6). Imediatamente abaixo desse anel, e dentro da caixa, foi fixado um motor elétrico de 12 V, e ao eixo desse motor foi acoplado um disco (impresso em PLA) com dois ímãs de neodímio, utilizado para a agitação magnética da solução do titulado (Figura 7). A velocidade de agitação foi controlada a partir de um módulo de pulso com modulação (PWM) que foi conectado ao motor e à fonte de alimentação do sistema conforme mostra a Figura 8.

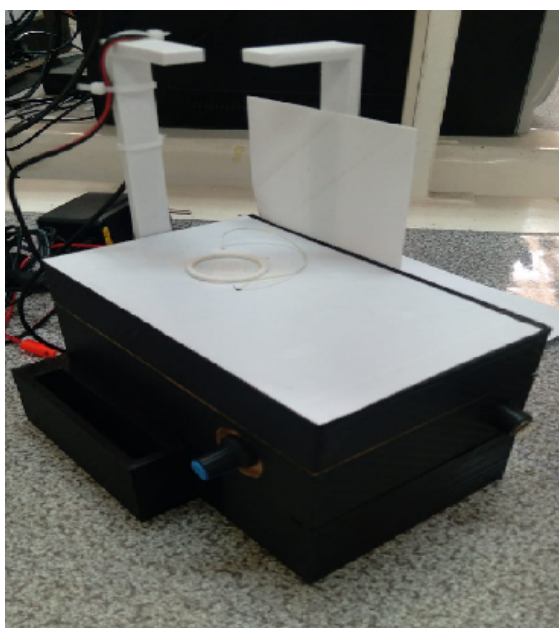


Figura 5 - Caixa de madeira usada para construção do sistema coulométrico.

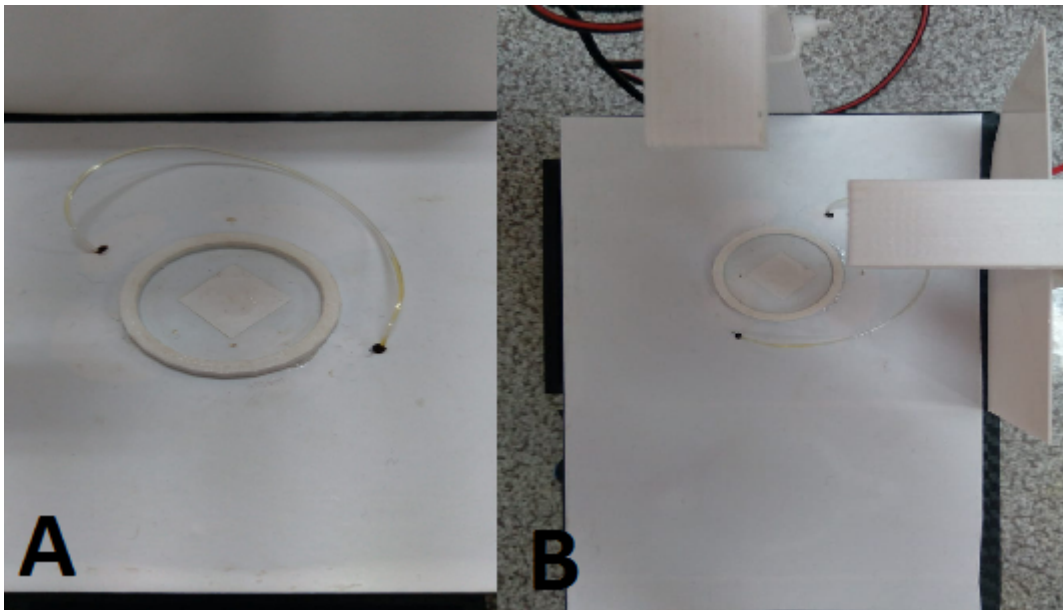


Figura 6 - Anel suporte à célula coulométrica. **A:** visto em detalhe, **B:** visto por cima.



Figura 7 - Motor acoplado a um disco com dois ímãs de neodímio.

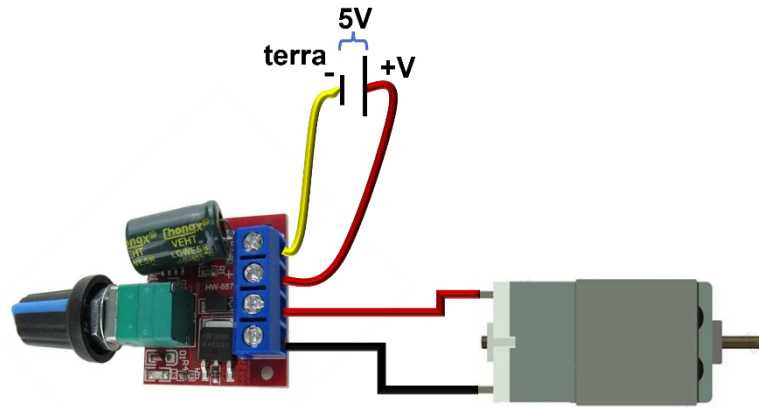


Figura 8 - Conexão do motor elétrico ao controlador PWM.

Na base da caixa e a frente dela foi fabricado e colocado um suporte para a fixação do smartphone utilizado nas medidas (Samsung J6) a qual possui as dimensões externas de 9,5 cm x 2,5 cm x 3,8 cm e internas de 1,3 cm x 8 cm x 3 cm. Esse suporte permitia o alinhamento da câmera com a célula e evitava a movimentação do aparelho durante as medidas, sendo possível vê-lo na Figura 9.

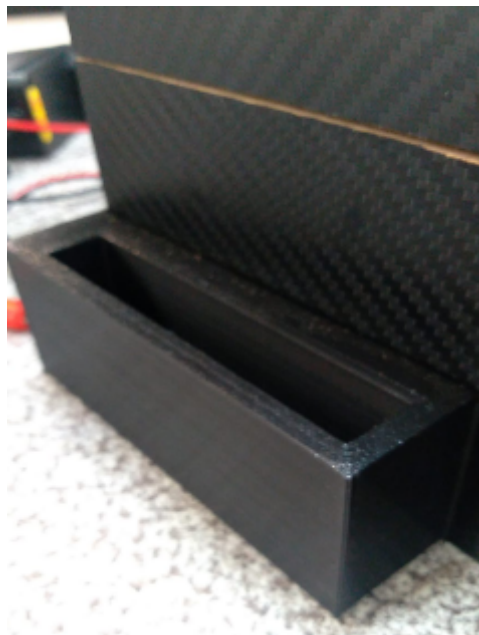


Figura 9 - Suporte para fixação do smartphone.

Para as eletrólises, utilizou-se uma fonte de corrente contínua ajustável (Hikari 3205-S), com o seu terminal positivo conectado ao eletrodo gerador (fio fino de platina) passando antes por uma chave relé que era acionada de maneira programada por meio de um microcontrolador Arduino Uno R3. O eletrodo auxiliar (ou contra-eletrodo) foi conectado diretamente ao bastão de platina empregando-se um cabo com terminal do tipo jacaré. Para organizar e facilitar as conexões da fonte

com o sistema coulométrico foram adaptados dois suportes, fabricados em PLA, para a sustentação dos cabos. Na parte traseira da célula, e apoiada à um dos suportes para os cabos, foi adaptada uma placa de PLA branco, Figura 10, com 8,9 cm x 7 cm , a qual foi utilizada para produzir um fundo branco (neutro) para a captação das imagens produzidas no processo coulométrico.

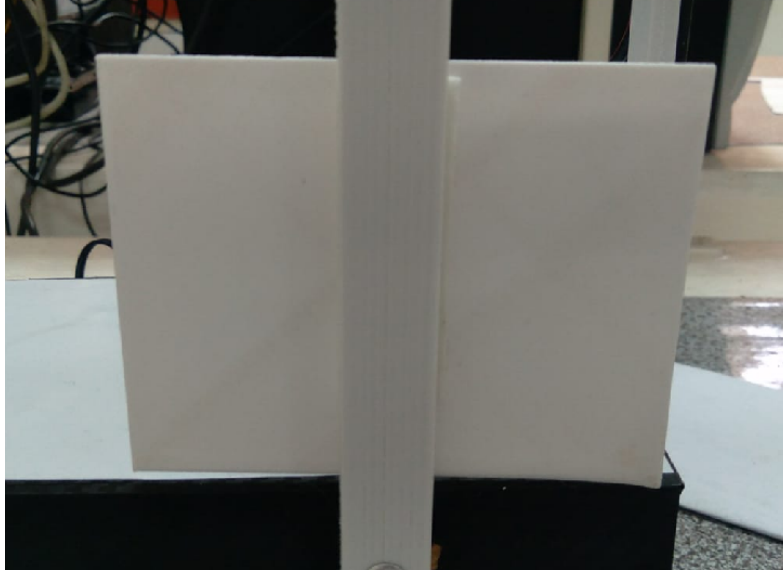


Figura 10 - Fundo adaptado com uma placa de ácido polilático (PLA).

Para a comunicação do sistema coulométrico com um smartphone Android foi utilizado o módulo bluetooth JDY-31 que recebe informações do celular e as transmite para o microcontrolador Arduino. Em outras palavras, comandos advindos do celular, via Bluetooth, permitem acionar ou desligar o relé, o que aciona ou interrompe a eletrólise a qualquer momento. De fato, no início da análise, o celular é alinhado à célula eletrolítica e ao se disparar o processo no aplicativo, envia-se um comando que inicia a eletrólise por meio do fechamento do relé e, quando o analito é totalmente consumido, outro comando é automaticamente enviado ao sistema para se abrir a chave relé e interromper a eletrólise.

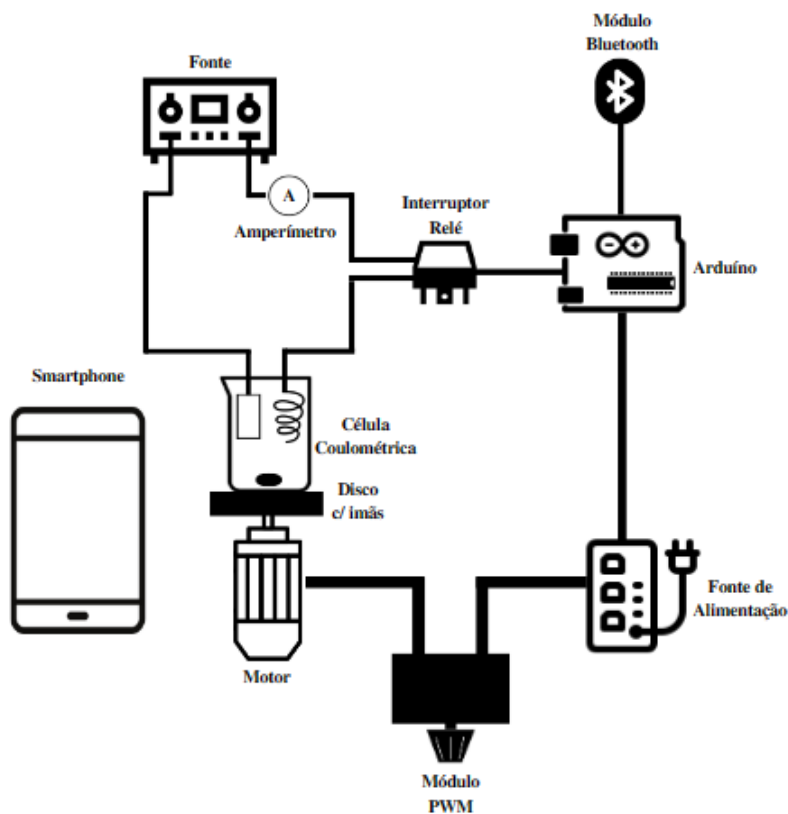


Figura 11 - Representação do sistema utilizado nas análises.

Estudos preliminares indicaram que a corrente apresentada no display da fonte de corrente contínua era ligeiramente diferente daquela registrada com um amperímetro ligado em série com um resistor de 100Ω à célula, e que produz uma medida mais correta do fluxo de elétrons no circuito. Assim, empregou-se um multímetro (Minipa ET-2042E) ajustado para medidas de corrente na escala de miliamperes e o referido resistor para as medidas da corrente de eletrólise.

4.3 Aplicativo para controle do instrumento

O aplicativo para smartphone utilizado durante as medidas foi desenvolvido usando o software Android Studio com programação na linguagem Java. Esse aplicativo, cujo ícone apresentado na área de trabalho é mostrado na Figura 12, foi nomeado por “coulometer” e para utilizá-lo primeiramente é necessário parear o smartphone ao módulo bluetooth (JDY-31), o qual deve ser selecionado da lista de dispositivos disponíveis na tela apresentada na Figura 13. Após conectar-se, o usuário é encaminhado para a tela principal do aplicativo, Figura 14, na qual é apresentada a imagem em tempo real captada pela câmera, acompanhada de seis círculos amostradores (CA) que irão delimitar as regiões da imagem que terão os valores de RGB medidos.

Ao lado da imagem da câmera, o usuário pode ajustar alguns parâmetros importantes para a realização das medidas e os quais são listados na Tabela 1.

Tabela 1 - Lista de opções de ajustes possíveis no aplicativo Android com suas descrições

Parâmetro	Função
EXP	Ajusta a exposição da câmera à luz
ISO	Ajusta a sensibilidade à luz para a câmera
AWB	Ajusta o balanço de branco para captação das imagens
SSZ	Aumenta ou diminui o diâmetro dos círculos amostradores de RGB
FOCUS	Ajusta o foco da imagem

Além desses parâmetros, o usuário deve definir o nome do arquivo a ser salvo no formato de texto (.txt) no campo “FILE” e determinar o número máximo de medidas (“MEAS”) que deverão ser realizadas em intervalos de 0,3 s, caso a titulação não tenha terminado (nenhuma mudança de cor significativa do titulado tenha sido observada). De fato, como será descrito adiante, a eletrólise é normalmente finalizada antes de se atingir o número de medidas definido em “MEAS”, pois a mudança de cor que caracteriza o ponto final da titulação é identificada pelo aplicativo que então envia um comando para o sistema eletrônico interromper a geração de titulante. Assim, o parâmetro “MEAS” é utilizado apenas para forçar o fim da eletrólise caso um ponto final não tenha sido identificado pelo aplicativo.

O parâmetro “CYC” não foi utilizado nesse projeto, mas seria empregado para determinar o número de repetições a serem realizadas para a titulação de uma mesma amostra.

Com todos os parâmetros configurados e com a célula eletrolítica conectada à fonte (recém ajustada para a corrente desejada) o analista deve acionar o botão “START”, dando início à eletrólise e a aquisição do sinal RGB. Como pode ser visto na Figura 15, o aplicativo plota a

resposta individual para a soma das componentes R, G e B nos seis amostradores, produzindo sinais que vão de 0 a 1530 (6 x 255) para cada componente. O uso de seis amostradores ao invés de um único foi pensado para diminuir as flutuações no sinal causadas por bolhas ou pela agitação da solução. Assim, se um único amostrador de RGB for afetado por essa situação, o uso da soma dos valores nos diferentes pontos minimizará essa flutuação, tornando o sinal menos ruidoso.

Durante os estudos, foi estabelecido que uma corrente de 21,5 mA deveria ser utilizada para a determinação de ácido ascórbico com o sistema proposto, proporcionando um tempo adequado de eletrólise (abaixo de 5 minutos) e a identificação do ponto final sem a necessidade de interrupção da eletrólise até a reação completa da analito. Dessa forma, o valor de 21,5 mA de corrente foi definido na programação do aplicativo e utilizado para calcular a massa de vitamina C titulada a cada incremento de medida (intervalos de 0,3 s), o qual é mostrado na tela principal do aplicativo, abaixo da imagem da célula em tempo real (Figura 15).

Conforme será discutido na seção de Resultados e Discussão, a identificação do ponto final das titulações foi realizada sem a adição de um indicador (amido para a identificação de um excesso de iodo). Assim, quando todo analito é consumido, um excesso de iodo é detectado pelo aplicativo pela mudança de cor da solução para um amarelo pálido, o que leva a diminuição instantânea da componente azul (B) que está sendo registrada. Considerando esses aspectos, o aplicativo foi programado para considerar um sinal médio da componente B (média para a leitura nos seis amostradores) de 220 unidades como o limite para identificação do ponto final. Em outras palavras, durante a titulação, o valor médio da componente B é da ordem de 240 unidades e atinge um valor abaixo de 220 unidades, quando todo o analito foi consumido e há excesso de iodo. Assim, a titulação é interrompida automaticamente e a contagem de tempo finalizada no momento em que o valor desta componente fica abaixo de 1420 unidades.

A respeito desta contagem de tempo, o seu valor também pode ser usado a fim de calcular-se a massa de vitamina C titulada de maneira manual, como descrito na equação 8, assim percebe-se que o resultado final possui incertezas associadas ao valor do tempo de análise, ao valor de corrente utilizada, volume de amostra utilizada e volume total da solução.

$$m = \frac{i \cdot t}{96485} \times \frac{MM \cdot V_a}{2 \cdot V_s} \quad \text{equação 8}$$

Legenda:

m: massa de vitamina C (g)

i: corrente utilizada (A)

t: tempo de análise (s)

MM: massa molar da vitamina C (176,12 g/mol)

V_a : volume de amostra utilizada (mL)

V_s : volume total da solução com vitamina C (mL)

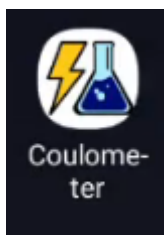


Figura 12- Ícone do aplicativo no smartphone.

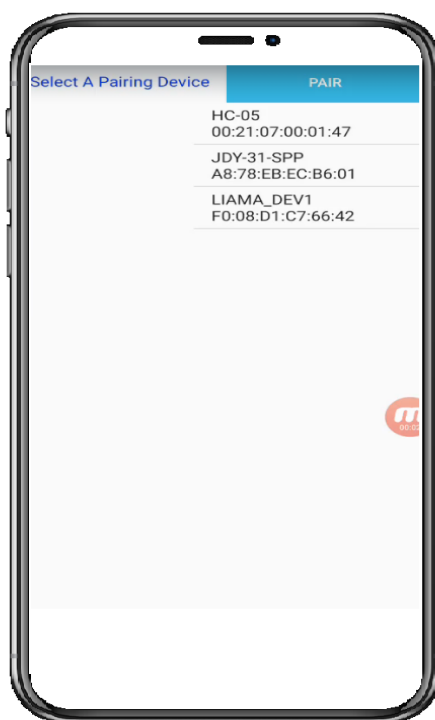


Figura 13- Tela de pareamento do smartphone ao sistema.

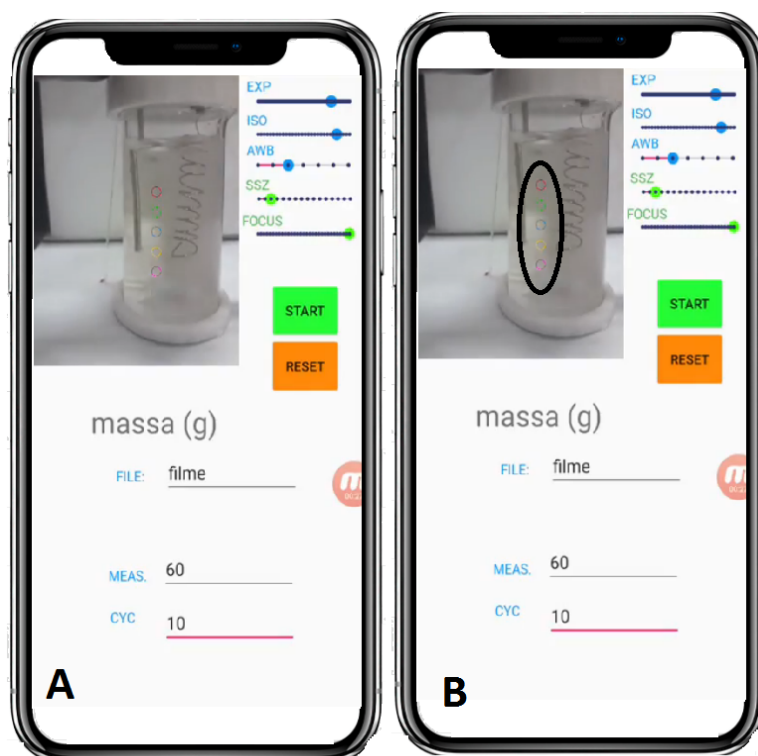


Figura 14- Página inicial do aplicativo após o mesmo conectar-se ao sistema. **A:** Página do aplicativo, **B:** Destaque as marcações para leitura de sinal RGB.



Figura 15- Tela do aplicativo durante a análise e captura de imagens digitais.

4.4 Reagentes e soluções

Água purificada pelo processo de osmose reversa e reagentes com ao menos 99,0 % de pureza foram utilizados para o preparo das soluções.

Uma solução tampão ácido acético/acetato de sódio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ pH 5,0 foi preparada pela adição de 5,70 mL de ácido acético glacial (Synth, >99,8 % m/m) em aproximadamente 300 mL de água seguido do ajuste de pH (usando pHmetro), com adições de solução saturada de NaOH (Sigma-Aldrich), e diluição a 500 mL com água.

Uma solução de iodeto de potássio $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada pesando-se aproximadamente 14,92 g de iodeto de potássio e a adicionando em aproximadamente 500 mL de água destilada.

Uma solução de amido 0,2% foi preparada pesando-se aproximadamente 0,1 g de amido solúvel e a adicionando em 50 mL de água destilada a qual foi aquecida por 30s em um aparelho micro-ondas para melhor solubilidade. Após a adição ainda levou-se a solução para uma chapa aquecedora à $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por aproximadamente 6 minutos com o igual propósito de aumentar sua solubilidade.

Uma solução de ácido ascórbico $0,017 \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada pesando-se aproximadamente 0,3 g de ácido ascórbico e a adicionando em 100 mL de água destilada.

4.4.1 – Preparo das amostras

Para as amostras comercializadas na forma de soluções aquosas para administração oral, não foi realizado nenhum preparo de amostra. 15 μL do líquido foram transferidos com o auxílio de uma micropipeta diretamente para a célula coulométrica já preenchida com a solução tampão (5 mL) e solução de iodeto de potássio (5 mL).

Para as amostras comercializadas como comprimidos efervescentes, a massa média de um comprimido foi determinada pela pesagem de três comprimidos de mesma marca. Os três comprimidos foram macerados em almofariz com pistilo e a massa do pó, equivalente a massa de um comprimido, foi dissolvida em água em um balão volumétrico de 250 mL. Dessa solução, 0,3 mL foram transferidos com o auxílio de uma micropipeta para a célula coulométrica contendo a solução tampão (5 mL) e a solução de iodeto de potássio (5 mL).

4.5 – Procedimento para as medidas

Para a realização das titulações coulométricas com o sistema proposto é necessário ajustar inicialmente a corrente constante a ser desenvolvida na eletrólise. Para isso, sem conectar os eletrodos, a fonte de corrente contínua é ligada e o valor de potencial é ajustado para um valor elevado (cerca de 10 V). Em seguida, ajusta-se a corrente para o valor de 20 mA (o display da fonte deve indicar 0,020 A).

Após esse procedimento, os terminais da fonte são ligados ao bastão de platina (terminal negativo da fonte) e ao relé do sistema eletrônico (terminal positivo da fonte), quando se inicia uma eletrólise da solução em branco (5,0 mL de solução de KI com 5,0 mL de solução tampão). Durante essa eletrólise, o valor verdadeiro da corrente na célula (21,5 mA) é mostrado no display do multímetro, o qual é utilizado para os cálculos de carga, sendo a montagem do sistema completo visto na Figura 16.

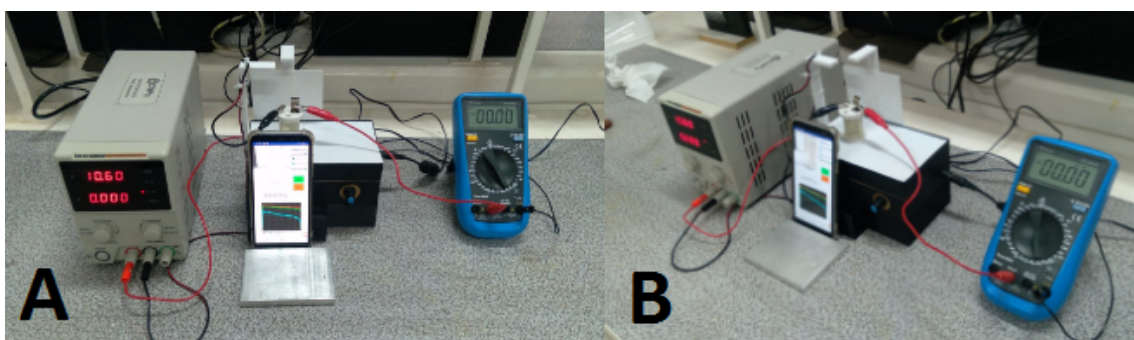


Figura 16 - Sistema completo com todos seus componentes. **A:** visto de frente, **B:** visto lateralmente.

Vale destacar que o ajuste de uma elevada voltagem na fonte garante que o processo seja limitado pela corrente. Em outras palavras, a fonte mantém constante o valor da variável que é atingida mais facilmente, ou seja, durante a eletrólise a corrente constante, de cerca de 20 mA, é atingida rapidamente, enquanto o potencial não ultrapassa o valor de 4,0 V (abaixo do regulado na fonte).

Além do ajuste da fonte, o usuário deve configurar também os parâmetros de imagem na tela do aplicativo. Para os estudos realizados neste TCC empregou-se a configuração mostrada na Figura 14 em que a exposição foi ajustada para cerca de 40 % do seu valor total, a ISO foi colocada em seu máximo, o balanço de branco (AWB) posicionado na sua segunda posição (da esquerda para a direita), o tamanho dos círculos amostradores (SSZ) colocado em sua terceira posição e o foco ajustado para o máximo. É importante relatar que não foi utilizada nenhuma estratégia para controle

da iluminação ambiente e que esses parâmetros foram determinados de forma a produzir uma imagem nítida da célula com sua região central na cor branca.

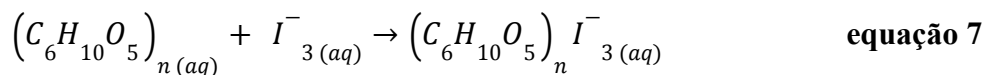
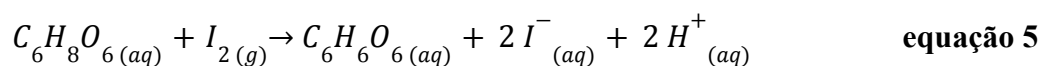
Outro ponto importante que deve ser considerado para a realização das medidas é o posicionamento dos círculos amostradores de RGB na imagem. Nesse caso, conforme mostra a Figura 14, estes são posicionados em linha entre os eletrodos de trabalho e o eletrodo auxiliar. De fato, por *default*, o aplicativo já mostra os círculos com o tamanho correto e alinhados na vertical, de modo que o usuário deve apenas movimentar o smartphone lateralmente na frente da célula para que os amostradores fiquem entre os eletrodos na imagem.

Predefinidos todos os parâmetros e com as soluções de amostra, tampão e iodeto já presentes na célula, o usuário deve apenas iniciar as leituras clicando no botão “start” do aplicativo. Ao final das medidas, o arquivo de texto com os dados é salvo e pode ser explorado externamente ao aplicativo com algum software como o Origin®.

5. Resultados e Discussões

5.1 – Considerações gerais e estudos preliminares

A determinação de vitamina C por coulometria amperostática com geração de iodo molecular a partir de uma solução de iodeto é bastante conhecida e se encontra muito bem estabelecida²⁰, sendo utilizada, por esse motivo, como prova de conceito para avaliação do instrumento proposto. Como já explicado, nesse método os íons iodeto são oxidados a iodo no eletrodo gerador (fio enrolado de platina) conforme indicado a equação 2 já descrita anteriormente, e o iodo gerado oxida, por sua vez, o ácido ascórbico como mostrado na equação 5. Quando todo o ácido ascórbico é consumido, um pequeno excesso de iodo leva a geração de íons triiodeto, como mostrado na equação 6, e esses reagem com o amido (indicador) tornando a solução azulada (equação 7)



A principal vantagem dessa estratégia em relação à titulação volumétrica clássica está na necessidade de preparação e padronização de uma solução de iodo, o que torna o método coulométrico menos suscetível à erros relacionados a esses processos. Além disso, a automação do procedimento é mais simples pois não há necessidade do controle de volume adicionado de titulante, apenas do volume titulado de amostra, da corrente empregada e do tempo de geração.

Nos primeiros ensaios realizados com o instrumento proposto, titulou-se soluções padrão de ácido ascórbico recém preparadas e avaliou-se a possibilidade de se realizar as medidas sem o indicador de amido. Embora o ácido ascórbico não seja um padrão primário, esse teste permitiu estimar o tempo necessário para que a titulação atingisse o seu ponto final à uma corrente de 19 mA.

Conforme apresentado na Figura 17, a titulação com indicador apresentou uma variação acentuada nos sinais de R, G e B após 200 s, sendo que a componente azul sofreu a maior variação, o que já era esperado se considerado que a componente vermelha (R), se aproxima mais da cor complementar do complexo de iodo com amido (azul). Por outro lado, quando não foi utilizado o

indicador amido (Figura 18), a componente azul (B) apresentou a variação mais evidente no ponto final, demonstrando uma maior sensibilidade para identificação da cor amarela formada no titulado.

Considerando esse resultado, as respostas para a componente R (obtida com o uso de amido) e para a componente B (sem amido) foram isoladas e apresentadas ponto a ponto nas Figura 19 (A e B). Como pode ser visto, quando a soma dessas componentes nos seis círculos amostradores de RGB ultrapassam um limite mínimo (1400, por exemplo) e se considera o primeiro ponto, após esse limite, como o ponto final da titulação, obtém-se tempos de eletrólise de 204,5 s para a titulação com indicador e de 207,5 s para a titulação sem indicador. Essa diferença de apenas 3,0 s entre as titulações indicou a possibilidade de se realizar as titulações sem a adição de indicador, o que facilita a análise uma vez que a solução de amido não precisa ser preparada com frequência e a qual requer alguns cuidados para a solubilização da substância em água. Considerando esses aspectos, a solução indicadora não foi utilizada nos estudos subsequentes.

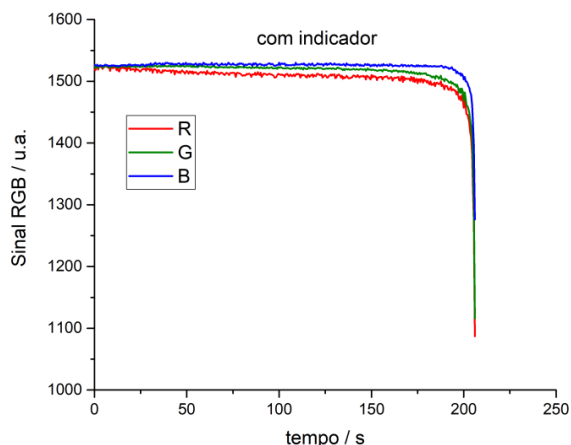


Figura 17- Gráfico gerado através da leitura das imagens digitais da análise do teste realizado usando ácido ascórbico padrão com o indicador amido.

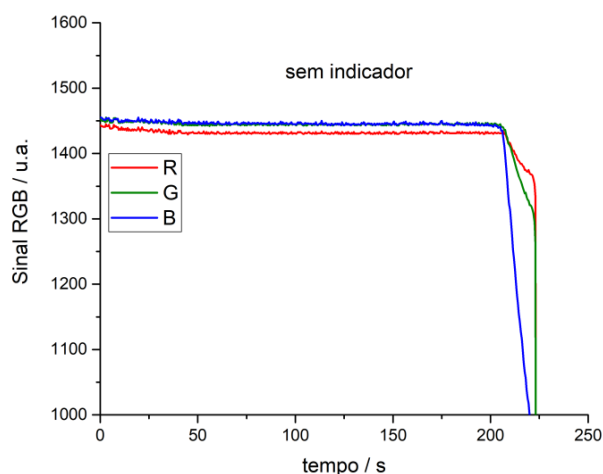


Figura 18- Gráfico gerado através da leitura das imagens digitais da análise do teste realizado usando ácido ascórbico padrão sem o indicador amido.

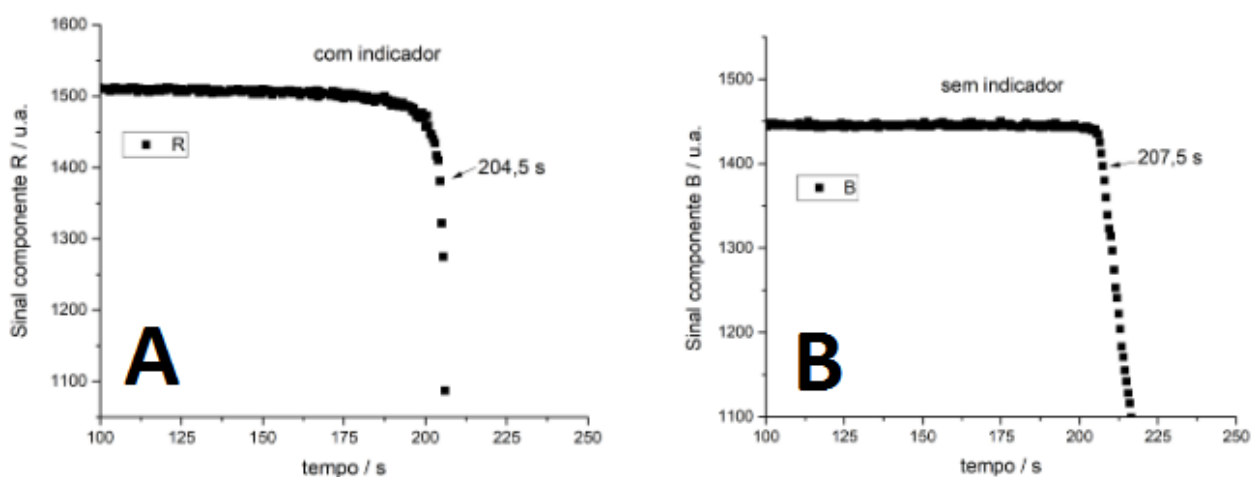


Figura 19- Gráfico dos sinais dos componentes isolados. **A:** Componente R da análise do teste realizado com indicador amido, **B:** Componente B da análise do teste realizado sem indicador amido.

Apesar da possibilidade de se trabalhar na ausência de indicador, notou-se a necessidade de haver um excesso de triiodeto no meio, suficientemente perceptível ao aplicativo. Desse modo, o intervalo de tempo necessário para o ácido ascórbico ser consumido totalmente e o triiodeto se acumular o suficiente para ser captado pelo smartphone deve ser estimado por uma titulação em branco e descontado do tempo necessário para a titulação amostra como pode ser observado na Figura 20, a qual mostra a triplicata das análises feitas para um dos medicamentos (A1-A3) junto com a medida para a solução em branco, sempre utilizando a resposta da componente B de RGB para as medidas.

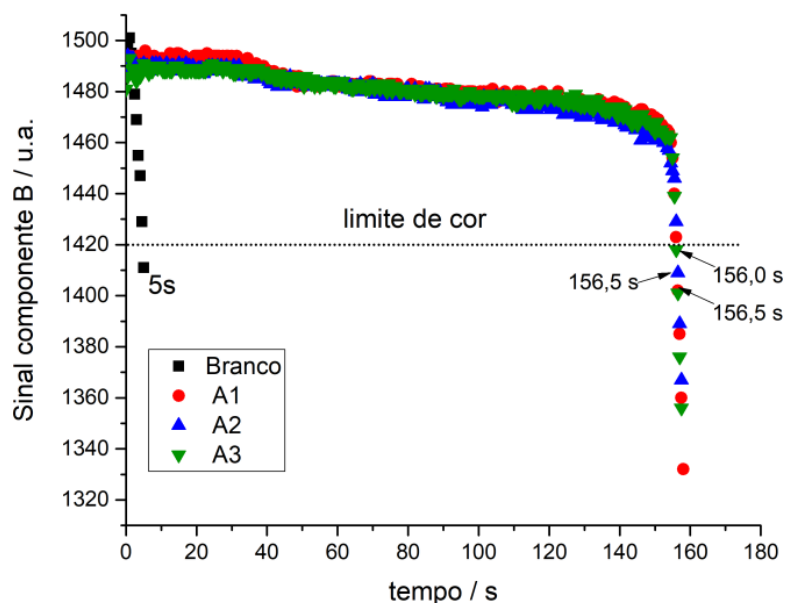


Figura 20- Gráfico dos sinais de componente B da análise em triplicata de um remédio comercial junto com o sinal da componente B da análise da amostra sem o analito.

Na Figura 20, considerando um limite de 1420 unidades para o fim da titulação, observa-se que a detecção para o branco apresentou um tempo equivalente a 5 segundos até ser interpretado pelo dispositivo, sendo esse o tempo referente ao acúmulo de triiodeto no meio. Além disso, percebe-se que a variação para os tempos de eletrólise obtidos para as três análises (156,0 s e 156,5 s) apresentaram elevada repetibilidade com a estratégia adotada, o que reflete uma boa precisão para as medidas.

A partir dos testes, constatou-se erros sistemáticos negativos da ordem de 20 % durante a realização dos estudos, levando à necessidade de uma investigação mais aprofundada antes da aplicação do instrumento para amostras reais. Suspeitou-se inicialmente que a corrente medida pela fonte de corrente contínua poderia não estar refletindo exatamente a corrente desenvolvida na célula durante a eletrólise. Nesse sentido, optou-se por utilizar a estratégia recomendada por Vogel et al.⁴ na qual um amperímetro (de um multímetro) é ligado em série com a célula e com um resistor de 100 Ω , o que indicou que a corrente mostrada na fonte (19,0 mA) era menor que aquela apresentada pelo multímetro (21,5 mA), representando uma diferença de cerca de 11,6 % nos resultados.

Apesar desse achado, as diferenças entre as massas de ácido ascórbico determinadas pelo instrumento e aquelas efetivamente transferidas para o titulador continuaram elevadas e sempre com um viés negativo (cerca de -10 %). Desse modo, buscou-se na literatura informações a respeito dessa titulação que pudessem indicar possíveis fontes de erro, sendo encontrados os trabalhos de Broncová et al.²¹ e de Berlotti, Vaz e Telles²², os quais relatam a necessidade de estabilização do

ácido ascórbico por meio de pHs mais baixos, a fim de minimizar a oxidação do analito pelo oxigênio dissolvido no meio ou pela adição desse oxidante com a agitação da solução. Assim, novas titulações foram conduzidas em uma solução tampão ácido acético/acetato $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ com pH 5,0 e os resultados se tornaram mais próximos dos valores de massa de referência conforme mostra a Tabela 2. De fato, as diferenças relativas da ordem entre 0,366% e 1,322% nos resultados mostraram que as estratégias de medida mais acurada da corrente e de uso de um meio tamponado melhoraram a acurácia da análise, sendo utilizadas para a determinação de ácido ascórbico nas amostras de medicamentos.

Tabela 2- Resultados obtidos ao fazer-se a análise do ácido ascórbico padrão.

Padrão	Massa encontrada (g)	Massa de referência (g)	Erro relativo (%)
A	0,2963		1,332
B	0,2992	0,3003	0,366
C	0,3032		0,966

5.2 – Análises dos suplementos de vitamina C

A Tabela 3 lista os resultados obtidos para a determinação em triplicata de vitamina C nas amostras de suplementos. Percebe-se que há dois conjuntos de remédios, os três primeiros cuja unidade é dada em miligramas por mililitros (mg/mL) e os três seguintes que estão em gramas por comprimido, uma vez que os primeiros remédios tratam-se de ácido ascórbico em gotas enquanto os demais são de comprimidos efervescentes.

Tabela 3- Resultados obtidos ao fazer-se a análise dos diferentes remédios comerciais utilizados.

Remédio	Unidade	Massa média ± erro	CV (%)	Rótulo	Erro relativo (%)
A	mg/mL	150,4 ± 2,4	1,580	200,0	24,8
B	mg/mL	196,9 ± 4,3	2,187	200,0	1,6
C	mg/mL	211,2 ± 4,7	4,669	200,0	5,6
D	g/comprimido	0,979 ± 0,032	3,255	1,0	2,1
E	g/comprimido	0,999 ± 0,002	0,173	1,0	0,1
F	g/comprimido	0,9614 ± 0,009	0,898	1,0	3,9

Começando pelos suplementos em gotas, remédios A, B e C, respectivamente, nota-se que um resultado mostrou-se abaixo do esperado, outro suficiente próximo ao esperado e, por fim, um acima do esperado, sendo que esperava-se que todos os medicamentos testados apresentassem massas de analito acima do contido em seu rótulo. Apesar disso, ao aplicar-se um teste T com 95 % de confiança, comprovou-se que mesmo com os comportamentos distintos, os remédios B e C tiveram os teores de vitamina C determinados pelo instrumento proposto estatisticamente iguais ao valor estabelecido em seu rótulo, o que não foi observado para com o remédio A. Deve-se salientar entretanto que o rótulo mesmo tratando-se da primeira referência em relação aos seus componentes não deverá ser utilizado como referência absoluta, assim carecendo a aplicação de um método de referência futuramente para uma melhor avaliação da exatidão do método proposto.

A respeito dos suplementos efervescentes, amostra D, E e F, observou-se o mesmo padrão independente da amostra. Ou seja, valores abaixo do indicado no rótulo, mas com diferenças relativas menores que 5%, demonstrando um desempenho melhor do equipamento para esse tipo de suplemento, do que aquele obtido para as soluções orais. Porém, mesmo com esses resultados melhores, apenas duas das amostras, D e E, tiveram seus teores determinados com a estratégia

proposta considerados estatisticamente equivalentes ao rótulo, aplicando-se um teste T ao nível de 95 % de confiança.

Com base nos resultados Tabela 3, pode-se inferir ainda que as análises apresentaram uma boa precisão com coeficientes de variação entre 0,173 % e 4,669%, precisão média de 2,421%, mostrando que a detecção do ponto final, a corrente e o tempo medidos são bastante reprodutíveis durante as medidas e que há um elevado potencial para aplicar um instrumento proposto nesse tipo de análise.

6. Conclusão

Baseando-se nos resultados apresentados, o instrumento desenvolvido, bem como o aplicativo utilizado para seu controle e detecção do ponto final por imagens digitais, se mostraram eficientes na determinação de vitamina C em amostras de suplementos. Todo aparato é simples e de fácil manipulação, exigindo pouco treinamento para a sua operação, além de eliminar a necessidade de uso de indicadores e de minimizar os efeitos de subjetividade humana nas determinações.

Conclui-se que os objetivos estipulados inicialmente foram alcançados uma vez que o sistema coulométrico foi construído, o aplicativo de smartphone que o controla e o monitora foi desenvolvido e que ambos foram otimizados a ponto de oferecer uma análise exata, precisa, miniaturizada e de baixo custo cujo valor total se encontra entre 1000 a 1500 R\$.

7. Referências

- [1] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Principles of Instrumental Analysis**. [S. l.]: Thomson Brooks/Cole, 2006. 1039 p. ISBN 0-495-01201-7;
- [2] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2. ed. Nova Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2000. 864 p. ISBN 0-471-04372-0;
- [3] ZOSKI, C. **Handbook of Electrochemistry**. 1. ed. Armesterdã: Elsevier Science, 2006. 934 p. ISBN 0-444-51958-0;
- [4] MENDHAM, J.; DENNEY, R.C.; BARNES, J.D.; THOMAS, M. J. K. **Vogel: análise química quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 488 p. ISBN 8-521-61311-3;
- [5] OLIVEIRA, L. F.; CANEVARI, N. T.; JESUS, A.; PEREIRA FILHO, M. D. **Uso de Imagens Digitais e Análise de Componentes Principais na Identificação dos Níveis de Cr (VI) em Amostras de Solos**. Revista Virtual de Química, p. 169-178, 22 mar. 2013. DOI 10.5935/1984-6835.20130019. Disponível em: 22/03/2013. Acesso em: 25 nov. 2022;
- [6] KOMPANY-ZAREH, M.; MANSOURIAN, M.; RAVAEI, F. **Simple method for colorimetric spot-test quantitative analysis of Fe(III) using a computer controlled hand-scanner**. Analytica Chimica Acta, v. 471, p. 97-104, 23 out. 2002. DOI 10.1016/S0003-2670(02)00871-1. Disponível em: 23/10/2002. Acesso em: 25 nov. 2022;
- [7] PACIORNIK, S.; YALLOUZ, A. V.; CAMPOS, R. C.; GANNERMAN, D. **Scanner Image Analysis in the Quantification of Mercury using Spot-Tests**. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 17, ed. 1, p. 156-161, 3 fev. 2006. DOI 10.1590/S0103-50532006000100022. Disponível em: 03/02/2006. Acesso em: 25 nov. 2022;
- [8] Tôrres, A. R.; **DETERMINAÇÃO DE ACIDEZ TOTAL DE VINHOS TINTOS EMPREGANDO TITULAÇÕES BASEADAS EM IMAGENS DIGITAIS**. Orientador: Edvan Cirino da Silva. 2010. 44 f. Tese de mestrado (Pós-graduação)- Programa de Pós-graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba-UFPB, Paraíba, 2010. Disponível em: [partel.pdf \(ufpb.br\)](#) Acesso em: 15 de jan.2023;
- [9] Bernar, L. P.; **TITULAÇÃO AUTOMÁTICA COM DETECÇÃO DIGITAL RGB E USO DE SERINGA MICROVOLUMÉTRICA**. Orientador: Alexandre Fonseca. 2017. 86 f. Tese de mestrado (Pós-graduação)- Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade de Brasília- UnB, Brasília, 2017. Disponível em: [2017_LucasPintoBernar.pdf \(unb.br\)](#) Acesso em: 15 de jan.2023;
- [10] Leal, K. N. S.; Vicente, F. H. G.; Bastos, I.C.; Barros, S. R. R. C. **Análise de imagens digitais para acompanhamento da deterioração de iogurtes cremosos comercializados no sul de Minas**. 58º Congresso Brasileiro de Química, São Luís, 2018.

[11] Böck, F.C.; **ANÁLISES QUÍMICAS POR IMAGENS DIGITAIS UTILIZANDO SMARTPHONES: UMA ABORDAGEM PARA SIMPLIFICAÇÃO E REDUÇÃO DE CUSTOS DE MÉTODOS ANALÍTICOS TRADICIONAIS EMPREGADOS NA ANÁLISE DE AMOSTRAS DE CACHAÇA**. Orientador: Marcos Flôres Ferrão. 2021. 20 f. Tese de doutorado (Pós-graduação)- Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS, Porto Alegre, 2021. Disponível em: [Tese Fernanda \(ufrgs.br\)](#) Acesso em: 25 de nov.2022;

[12] BARROS, I. P.; TÔRRES, A. R. **QUANTIFICAÇÃO DE PERMANGANATO DE POTÁSSIO EMPREGANDO IMAGENS DIGITAIS**. 2011. 1 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Farmácia) - Faculdade Pernambucana de Saúde (FPS), Recife, 2011;

[13] NETO, G. F. S.; FONSECA, A.; BRAGA, J. W. B. **CLASSIFICAÇÃO DE ÁGUAS MINERAIS BASEADA EM IMAGENS DIGITAIS OBTIDAS POR SMARTPHONES**. Química Nova, v. 39, ed. 7, p. 876-881, 25 maio 2016. DOI 10.5935/0100-4042.20160088. Disponível em: 25/05/2016. Acesso em: 25 nov. 2022.;

[14] Bernar, C. F. L.; **AVALIAÇÃO DE UM MICROSSISTEMA DE ANÁLISE EM FLUXO PARA DETERMINAÇÃO DE VITAMINA B12 EM MEDICAMENTOS COM DETECÇÃO POR QUIMILUMINESCÊNCIA COM IMAGEM DIGITAL**. Orientador: Alexandre Fonseca. 2017. 86 f. Trabalho de conclusão de curso (Graduação)- Programa de graduação em Química, Instituto de Química, Universidade de Brasília- UnB, Brasília, 2021. Disponível em: [2021 CarolinaFelixLaurindoSilva tcc.pdf \(unb.br\)](#) Acesso em: 15 de jan.2023;

[15] HARRIS, D. C. **Quantitative Chemical Analysis**. 8. ed. Nova York: W. H. Freeman and Company, 2010. 892 p. ISBN 1-149-21815-0;

[16] Método para medir-se o índice de bromo pela titulação de Karl Fischer intitulado “**Measurement of bromine index by Karl Fischer moisture titrator**” disponibilizado pela empresa Aryan Beris acessado dia 15/01/23 no link: [Measurement of bromine index by Karl Fischer moisture titrator - Aryan Beris](#) ;

[17] MARTINS, A. C. G. **Introdução a Análise de Imagens Digitais**, Sorocoba. 2018. Acessado em 15/01/23 no link: <https://www.sorocaba.unesp.br/Home/Graduacao/EngenhariaAmbiental/antonio/imagens.pdf>;

[18] CAPITÁN-VALLVEY, L. F.; LÓPEZ-RUIZ, N.; MARTÍNEZ-OLMOS, A.; ERENAS, M. M.; PALMA, A. J. **Recent developments in computer vision-based analytical chemistry: A tutorial review**. Analytica Chimica Acta, v. 899, p. 23-56, 29 out. 2015. DOI 10.1016/j.aca.2015.10.009. Disponível em: 29/10/2015. Acesso em: 28 nov. 2022

[19] FIRDAUS, M. L.; ALWI, W.; TRINOVELDI, F.; RAHAYU, I. **Determination of Chromium and Iron Using Digital Image-based Colorimetry**. Procedia Environmental Sciences, Quioto, v. 20, p. 298-304, jan. 2014. DOI 10.1016/j.proenv.2014.03.037. Acesso em: 15 jan. 2023

[20] MARSH, D. G.; JACOBS, D. L.; VEENING, H., **Analysis of commercial vitamin C tablets by iodometric and coulometric titrimetry.** Journal of Chemical Education, v. 50, p. 626-628, set. 1973. DOI 10.1021/ed050p626. Acesso em: 15 jan. 2023;

[21] BRONCOVÁ, G.; ŘEZANKA, P.; KRONĎÁK, M.; SHISHKANOVA, T. V. **COULOMETRIC DETERMINATION OF ASCORBIC ACID.** New laboratory manual, Praga, jan. 2019;

[22] BERTOTTI, M.; VAZ, J. M.; T, R. **Ascorbic Acid Determination in Natural Orange Juice: As a Teaching Tool of Coulometry and Polarography.** Journal of Chemical Education, São Paulo, v. 72, ed. 5, p. 445-447, 8 maio 1995.