



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA**

ESTER BACK DA TRINDADE

**OTIMIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE UM SISTEMA FLOW-BATCH
EQUIPADO COM MINI-BOMBAS PIEZOELÉTRICAS NA
DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE Cr(VI), NO₂⁻ E Fe(II) EM
AMOSTRAS DE ÁGUAS NATURAIS UTILIZANDO CONTROLE
DO VOLUME E DETECÇÃO POR IMAGENS DIGITAIS**

Brasília - DF

2023



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE QUÍMICA**

ESTER BACK DA TRINDADE

**OTIMIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE UM SISTEMA FLOW-BATCH
EQUIPADO COM MINI-BOMBAS PIEZOELÉTRICAS NA
DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE Cr(VI), NO₂⁻ E Fe(II) EM
AMOSTRAS DE ÁGUAS NATURAIS UTILIZANDO CONTROLE DO
VOLUME E DETECÇÃO POR IMAGENS DIGITAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto de Química da
Universidade de Brasília, como requisito
parcial para a obtenção do título de
Bacharel em Química Tecnológica

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Fonseca

Brasília – DF

2023

ESTER BACK DA TRINDADE

**OTIMIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DE UM SISTEMA FLOW-BATCH
EQUIPADO COM MINI-BOMBAS PIEZOELÉTRICAS NA
DETERMINAÇÃO QUANTITATIVA DE Cr(VI), NO₂⁻ E Fe(II) EM
AMOSTRAS DE ÁGUAS NATURAIS UTILIZANDO CONTROLE DO
VOLUME E DETECÇÃO POR IMAGENS DIGITAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Instituto de Química da
Universidade de Brasília, como requisito
parcial para a obtenção do título de
Bacharel em Química Tecnológica

Presidente da banca: Prof. Dr. Alexandre Fonseca

Membro Titular (IQ/UnB): Prof.^a Dr.^a Marly Eiko Osugi

Membro Titular (IQ/UnB): Prof. Dr. Cyro Lucas Silva Chagas

Membro Suplente (IQ/UnB): Prof. Dr. Jez Willian Batista Braga

Brasília, Dezembro de 2023

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente a Deus pela dádiva da vida e pela capacidade que Ele me concedeu para concluir este curso. Reconheço que, sem Sua misericórdia, essa conquista não seria possível.

À minha mãe, meu pai e meus irmãos, meu profundo agradecimento. Obrigada por acordarem cedo comigo, pelas marmitas e lanches preparados, pelo incentivo e por tudo o que fizeram para tornar minha vida mais fácil ao longo desses longos anos de graduação.

Ao meu noivo, Yuri Renan, dedico minha gratidão pela paciência e amor, principalmente neste último semestre de TCC. Suas palavras motivadoras e a crença em mim, mesmo nos momentos em que eu duvidava de mim mesma, foram fundamentais. A distância de Brasília e Campinas é longa, mas o seu amor se fez presente todos os dias nesse ano desafiador. Se a química me proporcionou muitas felicidades, a maior delas foi ter conhecido você.

Agradeço ao meu orientador, professor Alexandre, por ter me aceitado como aluna, por ouvir minhas ideias, por compartilhar suas histórias e pela paciência em ensinar. Além de aprender muito com esse projeto, eu aproveitei todos os dias no laboratório, e tenho certeza de que a sua orientação tornou o processo mais leve e divertido.

Agradeço aos meus colegas de laboratório do LIAMA. Não vou citar nomes, pois a lista é grande, mas estar no laboratório com vocês tornou a rotina menos cansativa. Obrigada pelos almoços, os cafés, os doces, as conversas e principalmente pela companhia de vocês. Vou sentir saudades e foi um enorme prazer trabalhar ao lado de todos vocês.

Às minhas amigas Sofia e Naju, obrigada por estarem comigo nesses anos. A amizade de vocês sempre foi inspiração para que eu nunca desistisse. Nossos encontros semestrais sempre me fizeram valorizar nossa amizade, pois mesmo de longe eu consigo sentir o carinho que vocês têm por mim.

Agradeço aos professores do IQ-UnB pelo valioso ensinamento, em especial aos que aceitaram o convite para fazer parte da banca, professoras Valéria e Marly e professor Cyro.

Agradeço também ao CNPq e à UnB pelo apoio à pesquisa.

A todos, o meu mais profundo obrigada!

RESUMO

Este trabalho descreve a avaliação de um sistema *flow-batch* (FB) de baixo custo que emprega mini-bombas piezoelétricas para as transferências de volumes ao reator e utiliza imagens digitais, coletadas em tempo real, para dosar os volumes adicionados e adquirir o sinal analítico baseado no sistema de cores RGB. Todo o aparato foi construído no laboratório utilizando três mini-bombas piezoelétricas (MP6-i, Bartels), controle de iluminação (*Ring light*) e uma webcam (Logitech C920), controlados via placa Arduino® UNO e programa de computador escrito em Visual Basic 2019. O sistema proposto foi avaliado para a determinação quantitativa de íons cromo(VI), nitrito e ferro(II) em águas superficiais do lago Paranoá (DF). Para isso, empregou-se a calibração por adições sucessivas de padrão sobre um único volume de amostra, realizando a agitação das soluções e a aquisição do sinal colorimétrico (RGB) a cada adição de volume. Para a determinação do cromo(VI), usou-se o método com difenilcarbazida (DFC), para o nitrito a reação de Griess foi utilizada; e para o ferro(II), realizou-se a complexação com 1,10-fenantrolina. Para as determinações de cromo(VI) e nitrito utilizou-se um sistema FB já utilizado em outro trabalho do grupo, sendo observada uma elevada correlação linear ($R^2 = 0,9996$ e $R^2 = 0,9966$) entre as concentrações do padrão e o sinal analítico, com limites de detecção de $0,016 \text{ mg L}^{-1}$ e $0,06 \text{ mg L}^{-1}$ para o cromo(VI) e nitrito, respectivamente. O ferro(II) foi determinado após uma reconstrução do sistema FB, que o deixou mais compacto e menos suscetível a variações da iluminação ambiente. Neste caso, obteve-se alta correlação linear ($R^2 = 0,9967$) entre as concentrações e o sinal analítico com um limite de detecção de $0,08 \text{ mg L}^{-1}$. Ensaios de recuperação para amostras de água do lago Paranoá DF, enriquecidas com $0,025 \text{ mg L}^{-1}$ em cromo(VI), $0,40 \text{ mg L}^{-1}$ em nitrito e $0,20 \text{ mg L}^{-1}$ em ferro apresentaram resultados entre 91% e 105%, indicando exatidão satisfatória para o método proposto. Segundo a resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente nº 430/2011, o limite desses analitos em águas são de $0,05 \text{ mg L}^{-1}$ em cromo total, $3,3 \text{ mg L}^{-1}$ em nitrito e $0,3 \text{ mg L}^{-1}$ em ferro dissolvido em águas doces de classe 2. Portanto, o sistema proposto pode ser utilizado para verificação do atendimento à legislação brasileira.

Palavras-Chave: *Flow-batch*, Automação, Imagens digitais, Bombas Piezoelétricas.

ABSTRACT

This work describes the evaluation of a low-cost flow-batch (FB) system that employs piezoelectric mini-pumps for transferring volumes to the reactor and utilizes digital images, collected in real-time, to meter the added volumes and acquire the analytical signal based on the RGB color system. The entire setup was built in the laboratory using three piezoelectric mini-pumps (MP6-i, Bartels), lighting control (Ring light), and a webcam (Logitech C920), controlled via an Arduino® UNO board and a computer program written in Visual Basic 2019. The proposed system was evaluated for the quantitative determination of chromium(VI), nitrite, and iron(II) ions in surface waters from Lake Paranoa (DF). For this, calibration was used by successive addition of standard to a single sample volume, stirring the solutions and acquisition of the colorimetric signal (RGB) after each volume addition. For chromium(VI) determination, the diphenylcarbazide (DPC) method was used; for nitrite Griess reaction was employed; and iron(II) was determined by complexation with 1,10-phenanthroline. For the determinations of chromium(VI) and nitrite, an FB system was used, already used in another work by the group, with a high linear correlation ($R^2 = 0.9996$ and $R^2 = 0.9966$) being observed between the concentrations of the standard and the analytical signal, with detection limits of 0.016 mg L^{-1} and 0.06 mg L^{-1} for chromium(VI) and nitrite, respectively. Iron was determined after a reconstruction of the FB system, making it more compact and less susceptible to ambient lighting variations. In this case, a high linear correlation ($R^2=0.9967$) was obtained between concentrations and the analytical signal, with a detection limit of 0.08 mg L^{-1} . Recovery tests for water samples from Lake Paranoa DF, enriched with 0.025 mg L^{-1} of chromium (VI), 0.40 mg L^{-1} of nitrite, and 0.20 mg L^{-1} of iron, yielded results between 91% and 105%, indicating satisfactory accuracy for the proposed method. According to the resolution of the National Environmental Council N° 430/2011, the limits for these analytes in water are 0.05 mg L^{-1} for total chromium(VI), 3.3 mg L^{-1} for nitrite, and 0.3 mg L^{-1} for iron dissolved in freshwater of class 2. Therefore, the proposed system can be used to verify compliance with Brazilian legislation.

Key-words: Flow-batch, Automation, Digital images, Piezoelectric pumps.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Ilustração dos principais componentes de um sistema FB típico. Em (a) as bombas peristálticas, em (b) atuador de válvula, em (c) computador, em (d) as válvulas solenoides, em (e) a câmara de reação, em (f) o agitador magnético e em (g) o detector	5
Figura 2. Ilustração do funcionamento de uma bomba piezoelétrica. Em A fluxo para fora do diafragma e em B fluxo para dentro do diafragma	7
Figura 3. Microbomba piezoelétrica de diafragma duplo	8
Figura 4. Em A esquema cartesiano RGB e em B cubo de cores RGB	9
Figura 5. Esquema da redução do Cr(VI).....	11
Figura 6. Esquema da reação de Griess para formação do diazocomposto	12
Figura 7. Esquema da reação entre o Fe(II) e a o-fenantrolina para formação do complexo	13
Figura 8. Em A os componentes eletrônicos e em B a caixa para armazenamento..	14
Figura 9. Construção da agitação magnética. Em A os ímãs de neodímio, em B o reator e o agitador magnético montados e em C o anel de acetato	15
Figura 10. Primeira versão do sistema FB proposto. Em B1, B2 e B3 as mini-bombas piezoelétricas, em 1, 2 e 3 os reagentes, em 4 o reator e a agitação magnética, em 5 o <i>ring light</i> e em 6 a webcam.....	16
Figura 11. Interface do programa. Em A a imagem em tempo real do reator, em B os registros dos sinais analíticos RGB e em C a curva analítica	17
Figura 12. Componentes eletrônicos e sistema de iluminação da segunda versão do sistema FB	19
Figura 13. Segunda versão do sistema FB proposto	20
Figura 14. Reator da segunda versão do sistema FB. Em A reator vazio e em B reator com solução	21
Figura 15. Esquema da refração da luz no reator. Em A visão do observador com relação o reator, em B vista de cima do reator vazio e em C vista de cima do reator com solução	21
Figura 16. Sistema de filtração	22
Figura 17. Imagem em tempo real do reator. Em SC o amostrador RGB da solução e em SV o amostrador RGB do frasco vazio.....	28

Figura 18. Infertace do programa em uma análise de água destilada utilizando a variável G do RGB	29
Figura 19. Posição do amostrador RGB durante a análise. Em A a posição do amostrador para o primeiro ponto da curva analítica, em B a posição para o segundo ponto, em C para o terceiro e em D e E para o quarto e quinto ponto da curva, respectivamente	30
Figura 20. Gráfico comparando a variação do sinal RGB quando o amostrador de RGB fica fixo e quando acompanha a solução em uma análise somente com água.....	31
Figura 21. Registros dos sinais analíticos RGB para o Cr(VI).....	32
Figura 22. Curva analítica para determinação de Cr(VI) na faixa de 0,042 a 0,111 mg L ⁻¹ para amostra do Deck Sul.....	33
Figura 23. Registros dos sinais analíticos RGB para o NO ₂ ⁻	34
Figura 24. Curva analítica para determinação de NO ₂ ⁻ na faixa de 0,25 a 0,67 mg L ⁻¹ para amostra do Deck Norte	35
Figura 25. Registros dos sinais analíticos RGB para o Fe ²⁺	37
Figura 26. Curva analítica para determinação de Fe ²⁺ na faixa de 0,167 a 0,444 mg L ⁻¹ para amostra do Pier.....	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados para construção da curva analítica da Figura 22.....	33
Tabela 2. Recuperação das amostras do lago Paranoá DF para o Cr(VI)	34
Tabela 3. Dados para construção da curva analítica da Figura 24.....	36
Tabela 4. Recuperação das amostras do lago Paranoá DF para o NO ₂ ⁻	36
Tabela 5. Dados para construção da curva analítica da Figura 26.....	38
Tabela 6. Recuperação das amostras do lago Paranoá DF para o Fe ²⁺	39

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CV	Coeficiente de variação
DC	<i>Direct Current</i>
DF	Distrito Federal
DFC	Difenilcarbazida
DPC	<i>Diphenylcarbazine</i>
EROs	Espécies reativas de oxigênio
et al.	E outros
EVA	Etil, Vinil e Acetato
FB	<i>Flow-batch</i>
HVLP	<i>High Volume Low Pressure</i>
IDs	Imagens digitais
INMETRO	Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia
IQ	Instituto de Química
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LED	<i>Light-Emitting Diode</i>
LIAMA	Laboratório de Instrumentação, Automação e Miniaturização Analítica
MDF	<i>Medium Density Fiberboard</i>
NED	1-N-naftil-etilenodiamina
OMS	Organização Mundial de Saúde
PET	Polietileno tereftalato
PLA	Ácido polilático
PWM	<i>Pulse Width Modulation</i>
ppb	Parte por bilhão
ppm	Parte por milhão
RGB	<i>Red, Green and Blue</i>
SAM	Sulfanilamida
SC	Sinal de cor
SF	Sinal Analítico Final
SV	Região vazia do frasco
UnB	Universidade de Brasília

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	3
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
3.1	Flow-batch.....	4
3.2	Bombas piezoelétricas	6
3.3	Imagens digitais	8
3.4	Cromo	10
3.5	Nitrito.....	11
3.6	Ferro.....	12
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	14
4.1	Primeira versão do sistema proposto	14
4.1.1	Programa de controle do sistema e detecção RGB.....	16
4.2	Segunda versão do sistema proposto	17
4.2.1	Mudança no programa para a segunda versão do sistema FB	20
4.3	Reagentes e soluções.....	22
4.3.1	Soluções para ensaios de determinação de Cromo hexavalente	23
4.3.2	Soluções para ensaios de determinação de nitrito	23
4.3.3	Soluções para ensaios de determinação de Ferro divalente	24
4.4	Procedimentos para análise	24
4.4.1	Determinação de íons Cr(VI) em águas naturais.....	25
4.4.2	Determinação de íons NO ₂ ⁻ em águas naturais.....	26
4.4.3	Determinação de íons Fe(II) em águas naturais.....	26
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
5.1	Avaliação preliminar da primeira versão do sistema FB.....	27
5.2	Determinação de Cromo Hexavalente em águas naturais	31
5.3	Determinação de Nitrito em águas naturais	34

5.4	Determinação de Ferro (II) em águas naturais.....	36
5.5	Características gerais do sistema proposto	39
6	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	40
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	41

1 INTRODUÇÃO

Um sistema *flow-batch* (FB), como o próprio nome sugere, combina procedimentos em fluxo e em batelada para a realização de análises de forma automatizada e eficiente. Para isso, como será melhor relatado adiante, as soluções dos reagentes e da amostra são propelidas individualmente, por meio de uma ou mais bombas, até um reator onde ocorre a mistura e as reações químicas de interesse com o analito. Nesse caso, os volumes adicionados de cada uma das soluções devem ser exatamente conhecidos para que a quantificação possa ser realizada com sucesso. A maioria dos sistemas FB utiliza bombas peristálticas e válvulas solenoides como sistema de propulsão e de comutação, respectivamente. No entanto, ao longo do tempo, os tubos flexíveis das bombas peristálticas sofrem desgaste e o volume transferido para o reator deixa de ser exatamente conhecido, uma vez que esse controle é baseado na vazão dos fluidos (DINIZ et al., 2012).

A detecção instrumental do sinal pode ocorrer dentro do próprio reator, ou então, mais comumente, em um detector externo em linha com o reator, para onde os produtos são direcionados, quantificados e, posteriormente, descartados. De qualquer modo, sistemas de detecção eletroquímicos ou espectrofotométricos são utilizados para esse propósito e precisam, muitas vezes, sofrer adaptações para uso nos sistemas FB, o que nem sempre é conseguido de maneira fácil e robusta. Visando o aprimoramento desses sistemas, a substituição das bombas peristálticas e das válvulas solenoides por mini-bombas piezoelétricas pode ser uma alternativa viável, portátil e de menor custo para a construção de sistemas FB. Estas bombas permitem o ajuste eletrônico das vazões, possuem estruturas simples e apresentam uma resposta mecânica rápida (LI et al., 2021). Além disso, apresentam tamanho diminuto, comparável ao de uma moeda, e consomem pouca energia para a sua operação, o que as tornam especialmente atrativas para o desenvolvimento de instrumentação portátil (BARTELS, 2023).

Paralelamente a esses conceitos, muitas publicações sobre análises colorimétricas baseadas em imagens digitais têm surgido nos últimos anos devido às possibilidades de aplicações em diferentes áreas. Os trabalhos mostram que imagens adquiridas diretamente por um celular ou webcam, com algum controle de iluminação, podem gerar dados suficientes para a construção de curvas analíticas e determinação

acurada e precisa de diferentes analitos em amostras de variados interesses (FERNANDES et al., 2020). De fato, essa estratégia de detecção já tem sido utilizada com sucesso para sistemas FB (LIMA et al., 2013), dispensando a utilização de fotômetros/espectrofotômetros para esse propósito e permitindo a detecção direta no reator. Contudo, a aplicação desse conceito para o controle dos volumes de soluções adicionados ao reator pode ser uma excelente alternativa, notadamente para os sistemas de propulsão em que há a necessidade.

Considerando a grande preocupação da sociedade com a qualidade das águas naturais no Brasil e no mundo, o desenvolvimento de estratégias para a determinação quantitativa de contaminantes de interesse ambiental nesse meio é sempre desejável, principalmente no sentido de simplificar e tornar menos oneroso os procedimentos analíticos, de modo que possam ser realizados em qualquer lugar e por pessoas pouco treinadas. Três analitos de preocupação para a qualidade das águas naturais são o cromo hexavalente, o nitrito e o ferro divalente. O cromo hexavalente pode causar problemas no trato respiratório e no estômago, além de ser um composto carcinogênico. Também pode ocasionar problemas de saúde em animais, como irritação no intestino delgado, úlcera, anemia e tumores no estômago e no pulmão (ATSDR, 2012). O nitrito, quando em excesso, pode provocar a eutrofização do ambiente aquático, levando à morte de espécies aquáticas. Além disso, níveis elevados de concentração podem causar metemoglobinemia em seres humanos e em animais aquáticos (CHOODUM et al., 2020). O excesso de ferro na água, além de interferir nas propriedades organolépticas e corroer tubulações e equipamentos, pode ser tóxico para a vida aquática, afetando o crescimento e a reprodução destas (CADMUS; BRINKMAN; MAY, 2018; QIN et al., 2022). Essas espécies podem contaminar a água e o solo devido ao descarte inadequado por atividades antropogênicas.

Baseado no exposto, este trabalho avaliou a possibilidade de uso de mini-bombas piezoelétricas e de imagens digitais como alternativa para a construção de um sistema FB de baixo custo que possa ser aplicado na determinação de ferro divalente, nitrito e cromo hexavalente em águas naturais por meio de reações colorimétricas. Suas principais contribuições foram facilitar e baratear o desenvolvimento de sistemas FB sem prejuízo ao seu desempenho analítico.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral do presente trabalho é avaliar um sistema *flow-batch* construído pelo laboratório, empregando mini-bombas piezoelétricas, com controle de volume e detecção por meio de imagens digitais.

Os objetivos secundários são:

- Desenvolver uma técnica de controle de volume para FB baseada em imagem digital.
- Determinar quantitativamente o cromo(VI), nitrito e ferro(II) em amostras de águas superficiais do Lago Paranoá, no Distrito Federal (DF), por meio de reações colorimétricas utilizando o sistema RGB;
- Validar os métodos propostos no que se refere à exatidão, precisão e sensibilidade.
- Propor e realizar otimizações para melhor funcionamento do sistema FB proposto.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

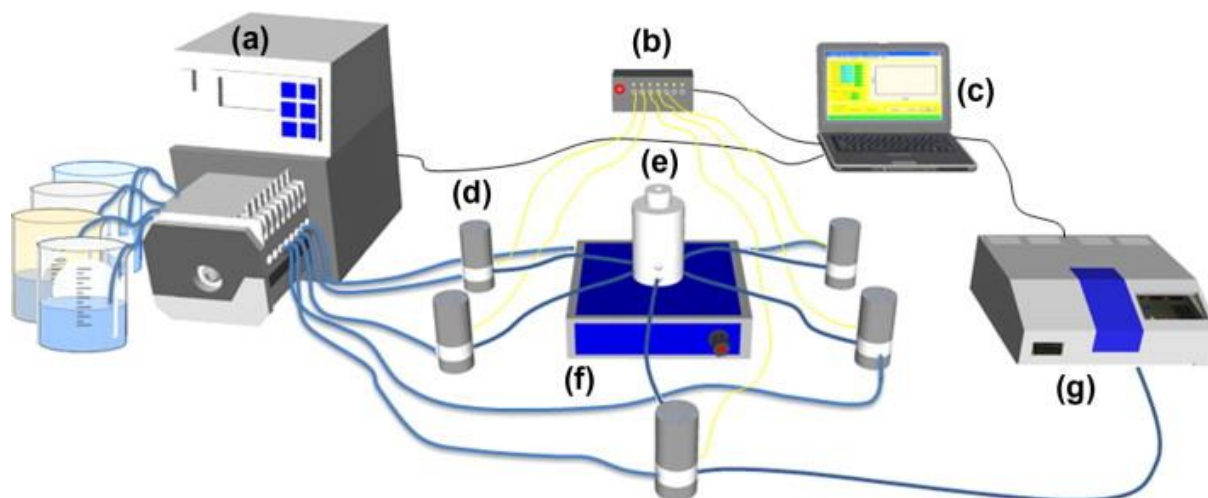
Neste item, serão discutidos em mais detalhes os temas previamente introduzidos: *flow-batch*, bombas piezoelétricas, a aplicação de imagens digitais na química analítica e o estudo de espécies químicas de relevância ambiental.

3.1 Flow-batch

Um sistema *flow-batch* (FB) é um sistema híbrido que combina análise em fluxo e o processo em batelada com multicomutação programável. A ilustração da Figura 1 apresenta os principais componentes desse sistema e pode ser dividida em cinco partes: propulsão, transporte, multicomutação, câmara de reação e detecção. O sistema de propulsão consiste em bombas, geralmente peristálticas, que impulsionam os reagentes. O transporte ocorre por meio de tubos flexíveis que conectam os frascos de reagente à câmara de reação. A multicomutação, realizada por válvulas solenoides, direciona o fluxo. A câmara de reação é o local onde as amostras e os reagentes serão adicionados, e o sistema de detecção pode fazer parte da câmara de reação, ou o produto pode ser enviado para um detector (DINIZ et al., 2012).

De modo geral, os reagentes são transportados até a câmara de reação por meio de tubos flexíveis e são impulsionados e direcionados, de forma independente, por uma bomba peristáltica e válvulas solenoides, respectivamente. Após a adição dos reagentes previamente programados na câmara de reação, a reação química ocorre pela mistura dos reagentes, e o produto resultante pode ser detectado. Após a detecção, o produto é descartado, e o sistema fica pronto para realizar um novo procedimento (DINIZ et al., 2012).

Figura 1. Ilustração dos principais componentes de um sistema FB típico. Em (a) as bombas peristálticas, em (b) atuador de válvula, em (c) computador, em (d) as válvulas solenoides, em (e) a câmara de reação, em (f) o agitador magnético e em (g) o detector



Fonte: (DINIZ et al., 2012)

O sistema FB foi desenvolvido em 1999 por Honorato e colaboradores com o objetivo de criar um novo titulador automatizado, uma vez que as titulações automatizadas existentes apresentavam elevado consumo de reagentes e custos altos. Esse sistema FB opera com uma única solução titulante, e o método de Fibonacci é utilizado para determinar o ponto final (HONORATO et al., 1999).

Em 2013 Andrade e colaboradores desenvolveram um sistema FB para determinar alumínio(III) e cromo(VI) em águas naturais. Diferente do sistema FB típico supracitado, o sistema de detecção foi por imagem digital, utilizando uma webcam. A quantificação foi bem-sucedida e, quando comparado com o método de referência, espectrofotômetro, os valores testados não diferem entre si para um nível de confiança de 95% (ANDRADE et al., 2013).

Em 2019 Marinho, Lima e Reis empregaram um sistema FB para detectar mercúrio em níveis ppb em água potável. O sistema de propulsão utilizado foi uma bomba de seringa artesanal, e a detecção foi realizada por meio de um fotômetro com LED. O limite de detecção foi de $0,35 \mu\text{g L}^{-1}$, permitindo uma quantificação satisfatória do metal dentro do limite estabelecido pela Organização Mundial de Saúde (OMS), que é de $6 \mu\text{g L}^{-1}$ (MARINHO; LIMA; REIS, 2020).

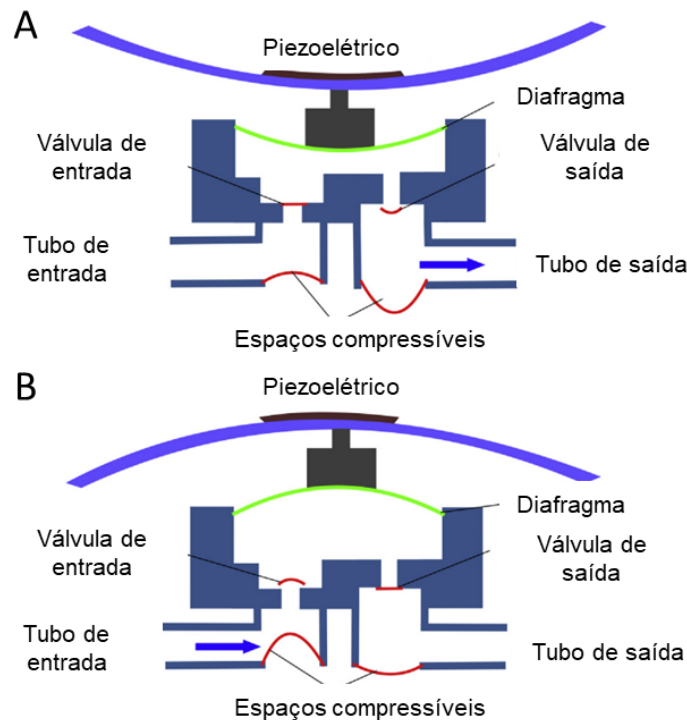
Com base nos exemplos apresentados, torna-se evidente a versatilidade do sistema FB. Uma alternativa viável consiste na troca das bombas peristálticas, geralmente utilizadas, uma vez que, ao longo do tempo, essas bombas desgastam os tubos flexíveis, afetando o controle de volume, que é controlado pela vazão. As bombas piezoelétricas podem ser uma solução promissora, sendo simples, de resposta rápida e oferecendo a possibilidade de miniaturização do sistema FB.

3.2 Bombas piezoelétricas

Na microfluídica, as microbombas são consideradas os principais componentes de um sistema miniaturizado. Seu projeto e fabricação têm como objetivo construir dispositivos pequenos e leves, com boa portabilidade e baixo consumo de energia, para desenvolver diferentes desempenhos a depender da aplicação (ZHOU et al., 2016). As microbombas podem ser divididas em dois tipos: as não mecânicas e as mecânicas. As não mecânicas transformam energia não mecânica, como forças eletrostáticas, em energia cinética para transporte de fluidos. Por outro lado, as microbombas mecânicas utilizam mecanismos físicos para bombear líquidos, sendo as piezoelétricas uma das mais comuns (WANG; FU, 2018).

As microbombas piezoelétricas funcionam mediante a aplicação de uma tensão negativa que deforma o material piezo, fazendo com que o diafragma expanda e, conseqüentemente, ocorra a sucção do fluido (Figura 2B). Quando a tensão aplicada é positiva, o material piezo volta para sua conformação original e o fluido é expelido (Figura 2A). Como há várias aplicações de tensões a cada segundo, o fluxo é continuamente bombeado (WANG et al., 2014).

Figura 2. Ilustração do funcionamento de uma bomba piezoelétrica. Em **A** fluxo para fora do diafragma e em **B** fluxo para dentro do diafragma

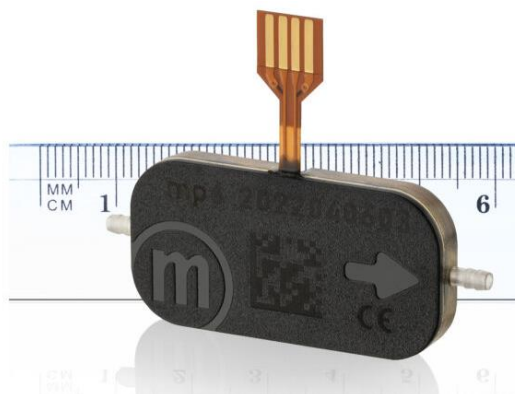


Fonte: (WANG et al., 2014) Adaptado

Em 1978, Spencer e colaboradores propuseram uma bomba piezoelétrica em miniatura, feita de cristal de quartzo, juntamente com válvulas controladas eletronicamente, para administrar insulina de forma programada ao longo do dia. Esse dispositivo teve como objetivo eliminar a necessidade de um sensor de glicose, proporcionando auxílio a pacientes diabéticos que não conseguem tomar insulina por via subcutânea (SPENCER et al., 1978). Em 2017, Wang e colaboradores apresentaram um micro soprador de ar piezoelétrico para bombear fluidos em volume reduzido em chips microfluídicos. Os autores concluíram, após estudarem a taxa de fluxo, a estabilidade e o tempo de resposta, que essa bomba com acionamento piezoelétrico exibe alta flexibilidade, boa precisão e rápida resposta (WANG et al., 2017).

Diante do exposto, as bombas piezoelétricas se mostram candidatas ideais para substituir as bombas peristálticas em um sistema FB. Portanto, o presente trabalho utilizou mini-bombas piezoelétricas mp6-pi da Bartels, apresentado na Figura 3, como sistema de propulsão.

Figura 3. Microbomba piezoelétrica de diafragma duplo



Fonte: (BARTELS, 2023)

Essa bomba é leve, com dimensões de 30 x 15 x 3,8 mm, e opera de maneira similar à Figura 2, contudo, possui dois diafragmas, e, portanto, dois atuadores piezoelétricos. Além disso, apresenta boa resistência química a ácidos e solventes orgânicos, uma vez que é quase totalmente fabricada em plástico polifenilsulfona (BARTELS, 2023).

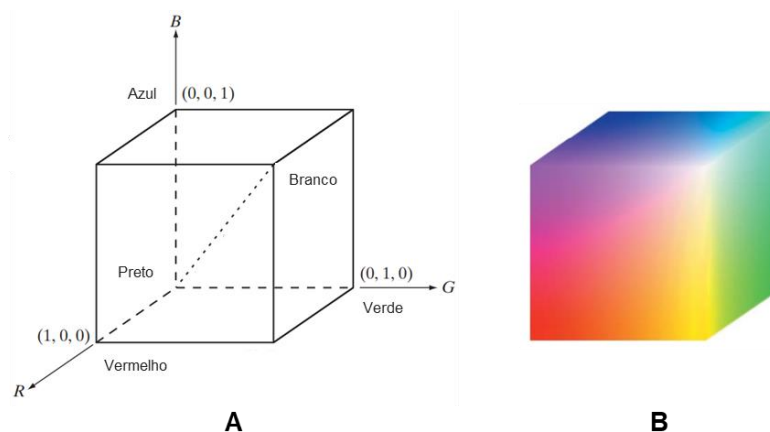
3.3 Imagens digitais

Imagens digitais (IDs) são representações visuais definidas por uma função bidimensional e armazenadas eletronicamente. Após a aquisição da imagem, a ID pode ser analisada devido à conversão numérica de cada pixel, que é a menor unidade da ID, em relação à cor, intensidade ou nível de cinza. As cores das IDs podem ser transformadas em valores por meio de sistemas padrões, sendo o sistema RGB um dos mais amplamente utilizados. Este sistema é fundamentado nas cores primárias: vermelho (*red*), verde (*green*) e azul (*blue*) (GONZALEZ; WOODS, 2008).

O sistema RGB é baseado no modelo de coordenadas cartesianas. Na Figura 4A, considerando um cubo unitário, as cores vermelho, verde e azul estão localizadas nos pontos (1,0,0), (0,1,0) e (0,0,1), respectivamente. A cor preta está na origem (0,0,0) e a cor branca está no ponto (1,1,1). Como a escala varia de 0 a 255, o valor de uma cor é determinado pela intensidade dessas três cores primárias. Por exemplo, o magenta possui coordenada (255,0,255), e os valores máximos do cubo unitário, da

Figura 4A, são 255, gerando um cubo de cores RGB, representado na Figura 4B (GONZALEZ; WOODS, 2008).

Figura 4. Em **A** esquema cartesiano RGB e em **B** cubo de cores RGB



Fonte: (GONZALEZ; WOODS, 2008) Adaptado

As IDs são eletronicamente armazenadas por meio de dispositivos como câmeras digitais, scanners ou smartphones. Em 2020, Albizu e colaboradores, utilizaram análise digital de imagens por um scanner para medir a concentração de amostras de banho de níquel, utilizado em revestimento de metais. Eles utilizaram placas de microtitulação de 96 poços com capacidade de 400 μL e devido à cor característica verde das soluções de níquel, foi possível quantificar essa espécie pelo sistema RGB. Além disso, a análise de várias amostras ao mesmo tempo em uma única imagem resultou em economia de tempo (ALBIZU et al., 2020).

Em 2019, Porto e colaboradores determinaram ácido ascórbico em sucos naturais de frutas por meio de uma reação colorimétrica, utilizando uma webcam. A aquisição das IDs pelo sistema RGB foi bem-sucedida, apresentando boa exatidão, precisão e sensibilidade (PORTO et al., 2019). Dessa forma, as IDs podem ser consideradas uma estratégia eficaz, pois além de reduzir as subjetividades das cores, proporcionam valores de cor de maneira rápida e com baixo custo.

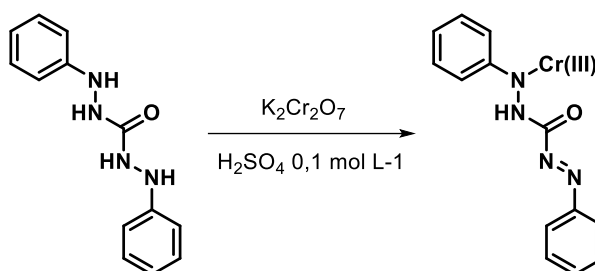
3.4 Cromo

O cromo, com peso atômico de 52,00 u e número atômico 24, pertence ao grupo 6 da tabela periódica e é classificado como um metal de transição com a valência $4s^1 3d^5$. Ele apresenta cor branca e, em soluções, pode ter os estados de oxidação 0, +2, +3 (sendo o mais estável) e +6 (GREENWOOD; EARNSHAW, 1997). O uso do cromo nas indústrias começa desde a produção do cromo metálico por meio da redução do minério de cromita e se estende para a indústria metalúrgica na produção de aços inoxidáveis e para a indústria química na produção de pigmentos, curtimento de couro e acabamento de metais (ATSDR, 2012).

O cromo trivalente, Cr(III), é um elemento essencial para a saúde de animais e seres humanos, pois potencializa o efeito da insulina. Entretanto, existem estudos que questionam a essencialidade dessa substância. Em contraste, o cromo hexavalente, Cr(VI), não possui valor nutricional e é considerado tóxico e carcinogênico para os humanos, sendo associado principalmente ao desenvolvimento de câncer de pulmão (ATSDR, 2012).

A contaminação do ambiente aquático por cromo ocorre devido ao descarte inadequado de atividades humanas, afetando particularmente a vida marinha, pois o Cr(VI) é tóxico em diversos níveis funcionais para todas as espécies de peixes. Por exemplo, o peixe de água doce da espécie *Oncorhynchus tshawytscha*, quando exposto in vitro, apresentou efeitos crônicos, como diminuição da taxa de sobrevivência, redução da taxa de crescimento e danos no DNA, em uma concentração de Cr(VI) $24 \mu\text{g L}^{-1}$ (VELMA; VUTUKURU; TCHOUNWOU, 2009).

O cromo hexavalente é determinado por meio de uma reação colorimétrica em meio ácido utilizando o reagente difenilcarbazida (DFC). O dicromato na presença de ácido sulfúrico é reduzido de Cr(VI) para Cr(III) e uma reação de complexação ocorre entre o Cr(III) e a DFC para formar o complexo de difenilcarbazona, de acordo com o esquema da Figura 5, que possui cor rosa (BRIDGEWATER et al., 2017)

Figura 5. Esquema da redução do Cr(VI)

3.5 Nitrito

O íon nitrito (NO_2^-) ocorre naturalmente no meio ambiente como parte do ciclo do nitrogênio, onde o nitrogênio gasoso (N_2) presente na atmosfera é fixado por bactérias no solo e/ou dissolvido na água na forma de amônia (NH_3) e/ou amônio (NH_4^+). Posteriormente, essas espécies são oxidadas, primeiro em nitrito e, em seguida, em nitrato, por meio de bactérias quimioautotróficas aeróbicas (CAMARGO; ALONSO; SALAMANCA, 2005).

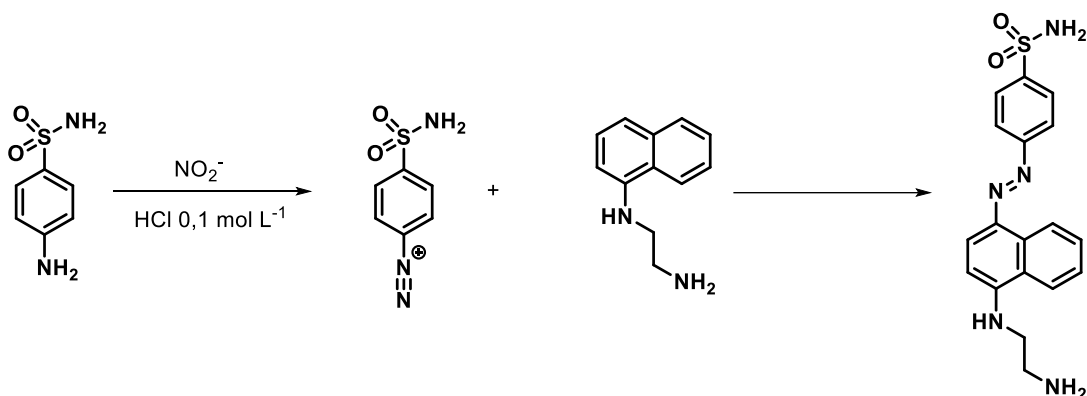
No entanto, a disponibilidade de nitrito no meio ambiente aumentou significativamente nos últimos anos devido ao descarte inadequado de atividades humanas, como resíduos industriais, escoamento urbano e efluentes de esgoto (CAMARGO; ALONSO; SALAMANCA, 2005). O nitrito é tóxico em concentrações elevadas e cancerígeno para os seres humanos, pois pode levar ao desenvolvimento de câncer no trato digestivo devido ao contato com aminas, produzindo N-nitrosaminas. Além disso, o nitrito em excesso pode causar a doença metemoglobinemia, que é a incapacidade da hemoglobina transportar oxigênio devido ao ferro estar oxidado (CHOODUM et al., 2020).

No caso de animais aquáticos, o excesso de nitrito também pode contribuir para o desenvolvimento da metemoglobinemia. Ademais, em peixes e lagostins, essa condição pode causar danos às mitocôndrias nas células do fígado, repressão do sistema imunológico e formação de substâncias N-nitrosadas. De maneira geral, o excesso de nitrito afeta negativamente o ambiente aquático, uma vez que o nitrito, como nutriente, pode levar à eutrofização (CAMARGO; ALONSO, 2006).

O nitrito pode ser determinado pela reação de Griess, um método colorimétrico, como mostra o esquema da Figura 6. Em meio ácido, na presença dos reagentes 1-

N-naftil-etilenodiamina (NED) e sulfanilamida (SAM), o nitrito forma um diazocomposto com coloração rosa.

Figura 6. Esquema da reação de Griess para formação do diazocomposto



3.6 Ferro

O ferro é um metal de transição do grupo 8 (valência $3s^2 4d^6$), com peso atômico de 55,85 u e número atômico 26 e os estados de oxidação mais comuns são 0, +2 e +3. Esse metal tem aparência branca prateada e é considerado o quarto elemento mais abundante na Terra. Sua principal aplicação envolve a transformação do minério de ferro em aço, e está presente em diferentes formas na vida cotidiana (GREENWOOD; EARNSHAW, 1997).

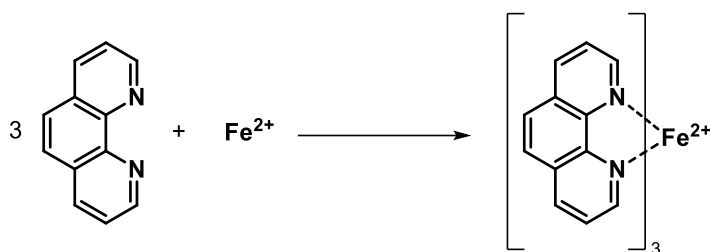
A presença de ferro na água ocorre de forma natural. No entanto, o aumento excessivo na concentração desse elemento acontece devido à interferência humana, como a poluição da água causada pela mineração de ferro (CADMUS; BRINKMAN; MAY, 2018). Altas concentrações de ferro causam odor, cor e mau gosto na água, adicionalmente, a exposição humana a esse tipo de água pode aumentar o risco de acumular ferro no organismo e desenvolver a doença hemocromatose (DAS; MISHRA; SAHU, 2023).

Além disso, o contato com águas com altas concentrações de ferro produzem espécies reativas de oxigênio (EROs) no organismo que danificam macromoléculas, podendo chegar até à morte celular, ou seja, afeta tanto os seres humanos quanto as espécies aquáticas. No caso dos peixes, a sobrecarga de ferro pode cobrir suas

brânquias, impedindo sua respiração, e em casos mais graves, pode reduzir a reprodução de sua espécie (YADAV et al., 2020).

Para a detecção de ferro em soluções, o reagente de *o*-fenantrolina quando entra em contato com o ferro(II) forma o complexo catiônico $[\text{Fe}(\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_2)_3]^{2+}$, como mostra o esquema da Figura 7. Esse complexo exibe uma coloração alaranjada, entretanto essa cor é específica para a forma de Fe(II), portanto é necessário o uso de cloreto de hidroxilamina para a conversão completa do Fe(III) em Fe(II) (BRIDGEWATER et al., 2017).

Figura 7. Esquema da reação entre o Fe(II) e a *o*-fenantrolina para formação do complexo



4 MATERIAIS E MÉTODOS

Na sequência, serão apresentados o desenvolvimento do sistema FB e seu software, as soluções preparadas, os procedimentos realizados e o processo de otimização do sistema.

4.1 Primeira versão do sistema proposto

O sistema FB utilizado para as determinações de Cr(VI) e nitrito foi construído recentemente no Laboratório de Instrumentação, Automação e Miniaturização Analítica (LIAMA) do IQ - UnB.

Para conduzir os reagentes até o reator foram utilizados três mini-bombas piezoelétricas (MP6-i, Bartels) acionadas via computador por meio de um microcontrolador Arduino® nano, acoplado a um driver com comunicação I2C (OEM Quad-key), o qual proporciona a aplicação de pulsos de potenciais com frequências ajustáveis aos piezoelétricos.

Além destes componentes, utilizou-se também um motor DC genérico com velocidade de rotação controlada por um circuito de pulso com modulação (PWM), um módulo relé 5 V e uma fonte de alimentação DC 12 V (1,0 A). Todo o circuito eletrônico foi armazenado em uma pequena caixa fabricada por impressão 3D em ácido polilático (PLA) de dimensões 15 x 10 x 3 cm, a qual foi posicionada atrás do sistema FB (Figura 8).

Figura 8. Em **A** os componentes eletrônicos e em **B** a caixa para armazenamento



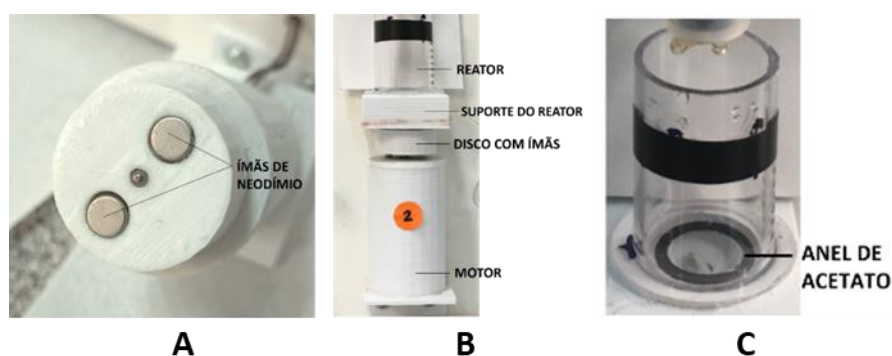
Fonte: SILVA, 2022

Para impressão das peças utilizadas no sistema, foi utilizada uma impressora 3D CL1 Black edition (Cliever) com filamento de PLA. Os suportes para o reator, para

as mini-bombas, para os frascos dos reagentes e para a webcam utilizada foram impressos nesta impressora 3D.

Um agitador magnético foi construído a partir de dois ímãs de neodímio com 5,0 milímetros de diâmetro, os quais foram fixados a um disco de plástico (PLA) e ao eixo do motor DC com a finalidade de movimentar a barra magnética, como mostram as Figura 9A e B. O reator consistiu de um tubo de polietileno tereftalato (PET) incolor e transparente com 21 mm de diâmetro interno e comprimento de 3,9 mm, o qual foi colado à uma base impressa em PLA.

Figura 9. Construção da agitação magnética. Em **A** os ímãs de neodímio, em **B** o reator e o agitador magnético montados e em **C** o anel de acetato



Fonte: SILVA, 2022

Como mostra a Figura 10, todo o aparato supracitado foi fixado em uma placa de MDF com 30 cm x 21 cm x 3,0 mm forrada com folha de EVA branco. Um sistema de iluminação do tipo *ring light* foi posicionado na parte superior do sistema e a webcam (Logitech C920) foi colocada de frente para o reator a uma distância de 10,0 centímetros de sua borda, como mostra a Figura 10.

Tubos de Tygon® com 0,89 mm de diâmetro interno foram utilizados para conectar os frascos com os reagentes até as entradas das bombas e a saída das bombas até o reator.

Figura 10. Primeira versão do sistema FB proposto. Em B1, B2 e B3 as mini-bombas piezoelétricas, em 1, 2 e 3 os reagentes, em 4 o reator e a agitação magnética, em 5 o *ring light* e em 6 a webcam.



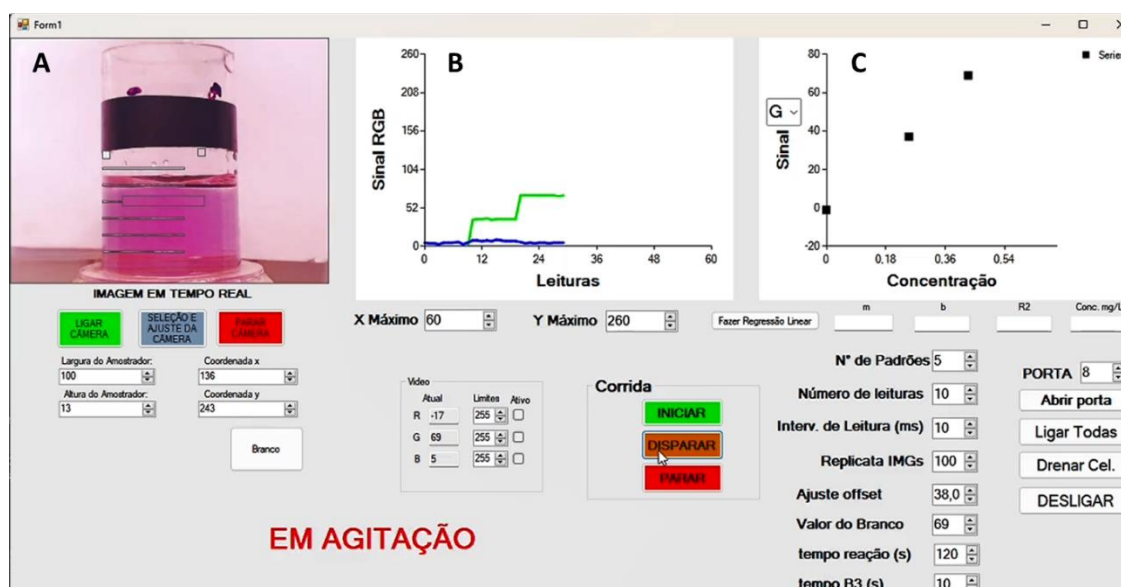
Um anel de acetato de celulose com 0,4 mm de espessura e 16 mm de diâmetro externo foi cortado em uma impressora a laser (Laserline NX-01) e posicionado dentro do reator como ilustrado na Figura 9C. Este anel é menos denso do que a água, o que permite que ele flutue nas soluções adicionadas ao reator e permita uma melhor visualização do nível de líquido pelo sistema de capturas de imagem.

4.1.1 Programa de controle do sistema e detecção RGB

A Figura 11 apresenta a interface do programa utilizado durante a determinação de nitrito com o sistema proposto, o qual foi escrito em VisualBasic 2019. Na região indicada com a letra **A** tem-se a imagem em tempo real do reator sobreposta por seis delimitadores de pixels (retângulos alongados), os quais são utilizados para o controle das adições de volume. A média dos valores de R, G e B dos pixels contidos no interior destes delimitadores é aferida durante a adição de cada reagente. Dessa forma, com o auxílio do anel de plástico, quando o menisco atinge o volume desejado, ou seja, atinge um delimitador de pixels específico, há uma mudança de cor significativa nessa região. Essa mudança, captada pelo sistema RGB, é utilizada para interromper a adição do reagente quando um volume específico é atingido.

No momento da construção do sistema, foram calculadas as posições dos delimitadores de pixels (SILVA, 2022) para que a diferença de volume entre eles fosse de exatamente 1,0 mL. Desse modo, os volumes de reagentes adicionados à cada etapa do procedimento eram conhecidos e utilizados para o cálculo das concentrações de padrão à cada adição e para a construção das curvas analíticas.

Figura 11. Interface do programa. Em **A** a imagem em tempo real do reator, em **B** os registros dos sinais analíticos RGB e em **C** a curva analítica



Além dessa funcionalidade, o programa permite os registros dos sinais analíticos em tempo real, como demonstrado no gráfico B da Figura 11 e o salvamento dos dados no formato de texto (.txt), para posterior tratamento em software de preferência do usuário. No gráfico C da Figura 11, a curva analítica é construída ponto a ponto a partir da média de 10 valores da leitura de R, G ou B, escolhidos previamente pelo analista. Ao fim do procedimento, o analista pode clicar no botão “fazer regressão linear” para mostrar os parâmetros de ajuste linear obtidos.

4.2 Segunda versão do sistema proposto

Com o objetivo de tornar o sistema FB mais compacto e robusto, foram realizadas modificações na primeira versão do equipamento visando, principalmente, a melhora na iluminação do reator para realização das medidas de cor, a

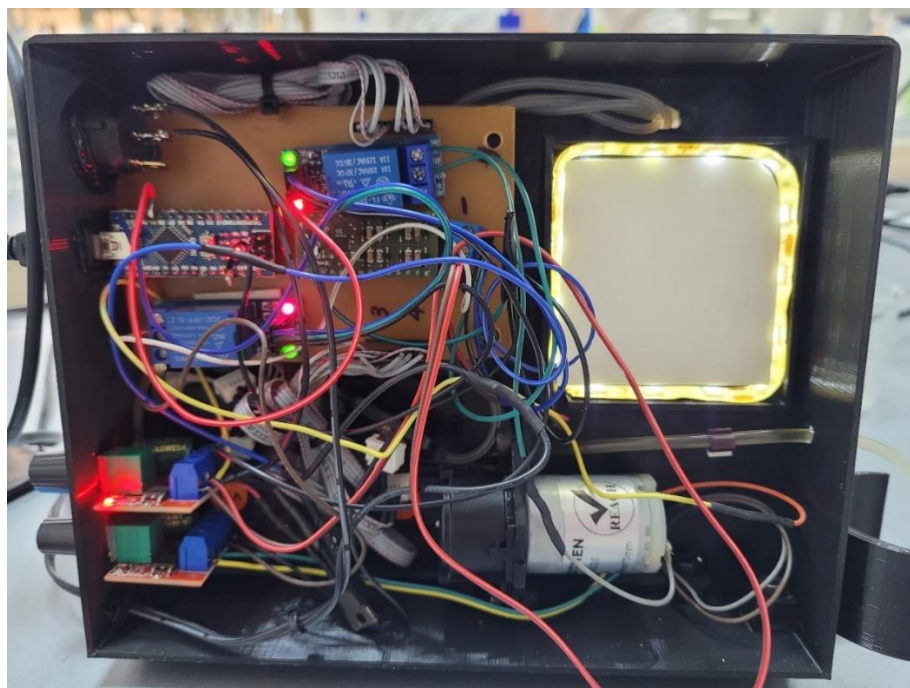
implementação de um sistema de drenagem automatizado do reator e a possibilidade de adição de mais um reagente de maneira controlada.

Para isso, uma quarta mini-bomba piezoelétrica foi adicionada ao projeto inicial, permitindo agora a adição do padrão e de até três soluções de reagentes diferentes. Nesse caso, não houve a necessidade de alteração significativa do circuito eletrônico uma vez que o driver (OEM Quad-Key) permite o acionamento de até 4 mini-bombas de maneira individual ou simultânea.

Uma mini-bomba peristáltica genérica e com motor DC de 12 V (Robocore, 2023) foi implementada ao sistema para drenar o conteúdo do reator ao final das análises. Para isso, incluiu-se mais um módulo relé que permitia o acionamento dessa bomba somente nos momentos desejados pelo usuário. A entrada dessa bomba foi conectada ao fundo do reator por meio de um tubo Tygon® e a sua saída conectada a um frasco de descarte posicionado ao lado do sistema com o mesmo tubo.

O sistema de iluminação utilizado na segunda versão do FB foi baseado nos painéis de LED, usualmente empregados em iluminação residencial, onde os emissores são posicionados lateralmente em uma moldura e a radiação é espalhada uniformemente por placas e refletores plásticos. Como mostra a Figura 12, uma fita de LED branco contendo 16 diodos foi posicionada nas laterais de uma abertura com 5,0 x 5,0 cm na parte traseira do instrumento. Em seguida, fixou-se na região vazada, a sequência de uma placa de plástico branco translúcido, uma placa de plástico incolor texturizado e uma película reflexiva, que projetam a luz dos LEDs para a parte frontal do sistema de maneira uniforme. A alimentação dos LEDs foi realizada com tensão de 12 V DC e um circuito de pulso com modulação (PWM) foi utilizado para controlar a intensidade de iluminação desejada para a captação das imagens. A Figura 12 mostra a disposição dos componentes eletrônicos na parte interna do equipamento.

Figura 12. Componentes eletrônicos e sistema de iluminação da segunda versão do sistema FB



Conforme mostra a Figura 13, um gabinete com 20,0 x 16,0 x 4,5 cm foi desenvolvido por impressão 3D em PLA de forma a acomodar todos os componentes do sistema. As quatro mini-bombas piezoelétricas e a bomba peristáltica foram acondicionadas no interior do gabinete, deixando na parte frontal apenas o reator, o agitador magnético, os suportes com os frascos de reagentes e os tubos Tygon® para conexão dos reservatórios com as bombas. O reator foi fixado em um suporte construído por impressão 3D em resina acrílica e posicionado a 1,5 cm do painel de LED. Um novo suporte para a webcam foi também fabricado por impressão 3D de modo a alinhá-la com o reator, mantendo uma distância de 8,0 cm entre eles.

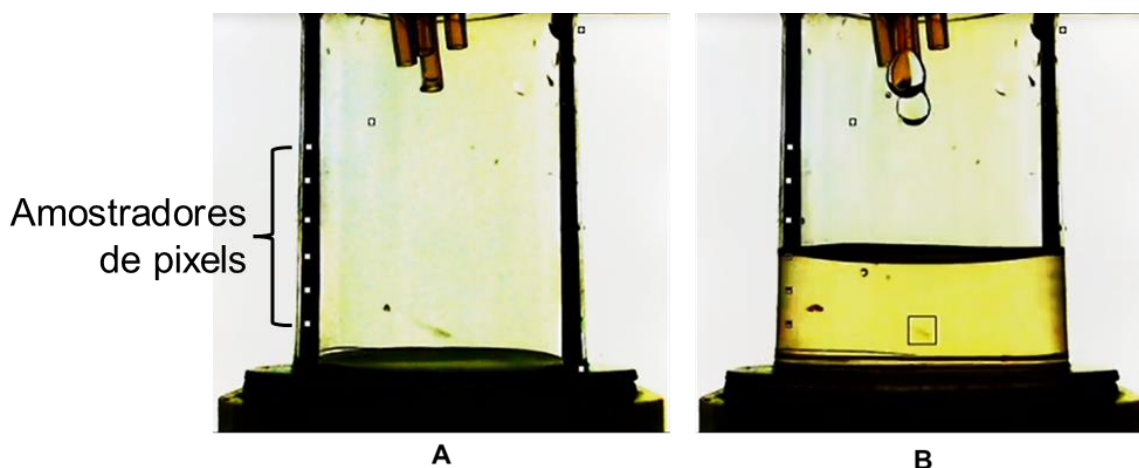
Figura 13. Segunda versão do sistema FB proposto



4.2.1 Mudança no programa para a segunda versão do sistema FB

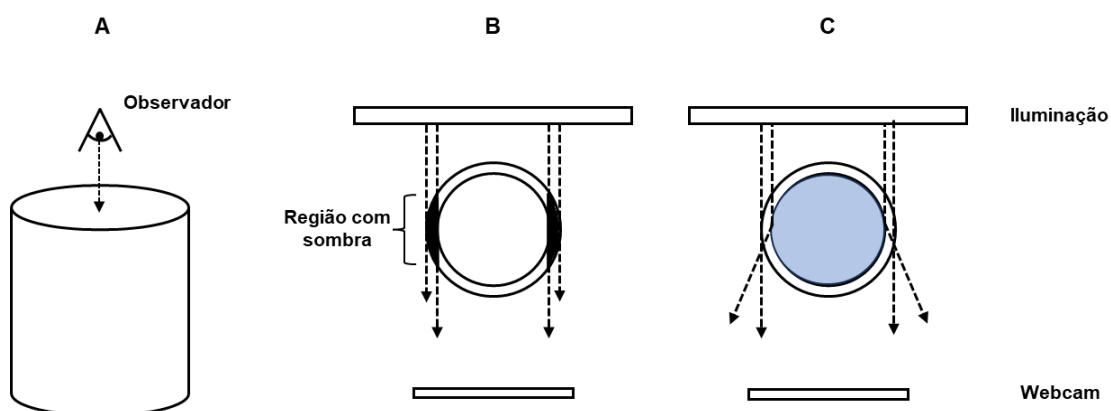
Para a realização das medidas com a nova versão do sistema FB, foi realizada uma alteração na detecção dos volumes, na qual não foi mais necessária a utilização do anel de plástico preto para a visualização do menisco. Como mostra a Figura 14A, a iluminação feita com o painel de LED, localizado atrás do reator, gera uma imagem com sombras bem definidas nas laterais do tubo, quando não há solução em seu interior. Por outro lado, quando o reator recebe as soluções, essas sombras laterais desaparecem, gerando uma mudança nítida da coloração dos pixels nessa região (Figura 14B).

Figura 14. Reator da segunda versão do sistema FB. Em **A** reator vazio e em **B** reator com solução



Esse efeito é o fenômeno de refração da luz. Quando o reator está vazio, a trajetória da luz não sofre desvio, e a espessura do recipiente acaba projetando uma sombra nas laterais do reator na imagem da webcam, conforme ilustrado no esquema da Figura 15B. Por outro lado, quando há solução no reator, a trajetória da luz sofre desvio, e a sombra já não atinge a webcam devido à alteração na velocidade da propagação da luz, como representado na Figura 15C.

Figura 15. Esquema da refração da luz no reator. Em **A** visão do observador com relação o reator, em **B** vista de cima do reator vazio e em **C** vista de cima do reator com solução



Dessa maneira, amostradores de pixels com dimensões de 5 x 5 pixels (detalhe na Figura 14) foram posicionados sobre a imagem do reator, exatamente na lateral esquerda do tubo, para que fosse possível captar a mudança de estado com sombra (tubo vazio) e sem sombra (tubo com solução) em níveis específicos de volume. Em outras palavras, foi possível verificar, de forma automatizada e por imagem, os

volumes pré-determinados de solução transferidos ao reator, monitorando a mudança de cor (RGB) dos pixels na lateral do tubo.

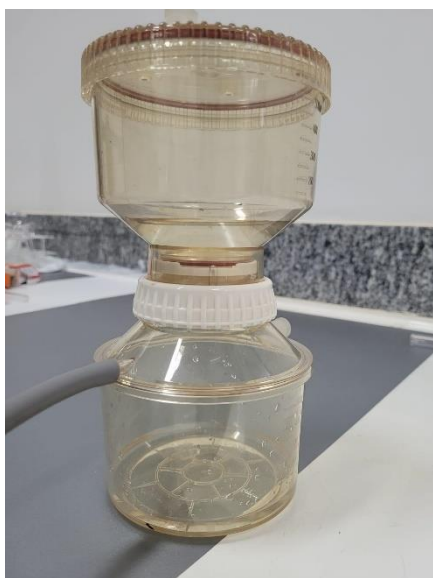
De fato, os seis amostradores de pixels foram posicionados na imagem de forma a monitorar os volumes prefixados de 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0 e 9,0 mL, sendo a calibração realizada por intermédio de transferências de volumes conhecidos de água com uma micropipeta e alinhamento dos amostradores de pixel com os meniscos.

4.3 Reagentes e soluções

Para o preparo das soluções foi utilizado água purificada por osmose reversa com resistividade menor que $0,13 \mu\text{S cm}^{-1}$ e reagentes de grau analítico com no mínimo 99% de pureza.

As amostras de águas superficiais do Lago Paranoá - DF, utilizadas nos estudos, foram coletadas em três pontos, denominados Deck Norte, Deck Sul e Pier. A amostragem consistiu apenas no recolhimento de 500 mL de água, em cada ponto, com frascos limpos de polietileno. Após a coleta, as amostras foram filtradas a vácuo (Figura 16) com filtro de membrana de acetato de celulose HVLP com tamanho de poro de $0,45 \mu\text{m}$.

Figura 16. Sistema de filtração



Fonte: Acervo pessoal

4.3.1 Soluções para ensaios de determinação de Cromo hexavalente

Uma solução de difenilcarbazida (DFC) $2,06 \text{ mmol L}^{-1}$ foi preparada pela dissolução de 0,05 g da substância (Sigma-Aldrich) em 3,0 mL de acetona (Biograde) até a total dissolução em banho ultrassônico. Em seguida, a solução foi diluída em um balão volumétrico de 100 mL com água. Para o preparo de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ uma alíquota de 2,8 mL do ácido em estoque (Vetec) foi diluída em um balão volumétrico de 500 mL com água.

Uma solução estoque de Cr(VI) 500 mg L^{-1} foi preparada pela dissolução de 0,1414 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Ecibra) em solução de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em um balão de 100 mL. A partir desta solução foram preparadas soluções padrão com $0,025 \text{ mg L}^{-1}$ e $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ em Cr(VI) por diluição das alíquotas adequadas em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

Para o ensaio de recuperação, 3,0 mL da solução padrão de Cr(VI) $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ foram diluídos em um balão de 100 mL com água das amostras filtradas, proporcionando uma concentração conhecida de $0,03 \text{ mg L}^{-1}$.

4.3.2 Soluções para ensaios de determinação de nitrito

Uma solução mista de 1-N-naftil-etilenodiamina (NED) $1,9 \text{ mmol L}^{-1}$ e sulfanilamida (SAM) $1,2 \text{ mmol L}^{-1}$ foi preparada pela dissolução de 0,02 g de SAM (Furlab) em 0,5 mL de ácido clorídrico concentrado seguido pela diluição em 20 mL de água. A esta solução foi adicionado 0,05 g de NED (Sigma-Aldrich) e avolumado em um balão volumétrico de 100 mL com água. Para o preparo de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, uma alíquota de 21,0 mL do ácido em estoque (Biograde) foi diluída em um balão volumétrico de 250 mL.

Uma solução padrão contendo $1,5 \text{ mg L}^{-1}$ de nitrito foi preparada a partir da diluição de uma alíquota de 150 μL de uma solução comercial estoque a 1000 mg L^{-1} do analito (CertiPUR) em um balão volumétrico de 100 mL.

Para o ensaio de recuperação, 40 μL da solução padrão de NO_2^- 1000 mg L^{-1} foram diluídos em um balão de 100 mL com água das amostras filtradas, resultando em uma concentração conhecida de $0,4 \text{ mg L}^{-1}$.

4.3.3 Soluções para ensaios de determinação de Ferro divalente

Uma solução tampão de acetato/ácido acético $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com um pH igual a 5,0 foi preparada pela diluição de 14,0 mL de ácido acético glacial (Synth) em aproximadamente 300 mL de água. Com o auxílio de um pHmetro, o pH foi ajustado por meio de adições sucessivas de uma solução concentrada de NaOH.

Uma solução de 1,10-fenantrolina $6,0 \text{ mmol L}^{-1}$ foi preparada pela dissolução de 0,1081 g da respectiva substância (Sigma-Aldrich) em um balão volumétrico de 100 mL com a solução tampão de acetato/ácido acético.

Para o preparo de uma solução de hidroxilamina 1% m/v, 1,0 g de cloridrato de hidroxilamina (Sigma-Aldrich) foi dissolvido em 100 mL em um balão volumétrico. Uma solução estoque de ferro(II) 500 mg L^{-1} foi preparada pela dissolução de 0,3511 g de sulfato ferroso amoniacal hexahidratado (Vetec) em 100 mL de água em balão volumétrico. Na sequência, uma solução de Fe(II) $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ foi preparada diluindo 0,2 mL da solução estoque e completando o volume para 100 mL com água em um balão.

No ensaio de recuperação, 10 mL da solução padrão de Fe(II) $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ foram diluídos em um balão de 50 mL, utilizando amostras filtradas de água, obtendo-se uma concentração conhecida de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$.

4.4 Procedimentos para análise

Para a avaliação do sistema FB, foi utilizado o método de adição de padrão, e cada análise das amostras do lago foi realizada em triplicata.

Para a determinação de cromo(VI) e nitrito foi utilizada a primeira versão do sistema FB e as configurações da câmera foram ajustadas para:

- Brilho – 143
- Contraste – 171
- Saturação – 255
- Proporção de branco – 3980
- Zoom – 200
- Foco – 45
- Exposição à luz – -6
- Nitidez – 119

Para a determinação de ferro(II) foi utilizada a segunda versão do sistema FB e as configurações da câmera foram ajustadas para:

- Brilho – 70
- Contraste – 255
- Saturação – 255
- Proporção de branco – 4350
- Zoom – 205
- Foco – 45
- Exposição à luz – -7
- Nitidez – 128
- Compensação luz de fundo – 1
- Ganho – 3

4.4.1 Determinação de íons Cr(VI) em águas naturais

Uma alíquota de 2,5 mL das amostras previamente filtradas e enriquecidas com o analito foi adicionada manualmente por uma micropipeta ao reator. Após o ajuste das configurações da câmera o programa foi inicializado, o nome do arquivo a ser salvo foi definido e o procedimento disparado, seguindo a sequência abaixo:

- a) A bomba B1 é acionada e 1,5 mL de H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} é adicionado ao reator até o anel plástico atingir o primeiro delimitador de pixels de controle de volume na imagem, quando a bomba B1 é desligada.
- b) A bomba B2 é acionada e 1,0 mL de DFC 2,06 mmol L^{-1} é adicionado até o anel plástico atingir o segundo delimitador de pixels de controle de volume, quando a bomba B2 é desligada.
- c) O agitador magnético é acionado por 10 segundos e desligado em seguida.
- d) Após 2 minutos, para efetivação da reação colorimétrica, é realizada a leitura do amostrador RGB no delimitador de pixels mais central (medida colorimétrica), gerando os sinais analíticos RGB que são plotados no gráfico B da Figura 11. Ao final de cada leitura, o ponto da curva analítica é plotado no gráfico C da Figura 11.
- e) A bomba B3 é acionada e 1,0 mL da solução padrão de Cr(VI) 0,025 mg L^{-1} é adicionado até o anel plástico atingir o terceiro delimitador de pixels de controle de volume, quando a bomba B3 é desligada. Em seguida, as etapas c) e d) são repetidas.
- f) A etapa e) é realizada mais três vezes, onde o anel plástico atinge o quarto, quinto e sexto delimitador de pixels, respectivamente, com o objetivo de se obter uma curva analítica com cinco pontos.

- g) Os coeficientes angulares e lineares e o R^2 são calculados quando a opção “Fazer regressão linear” é selecionada na Figura 11.

Após o término do procedimento, a solução restante é descartada com o auxílio de uma pipeta Pasteur.

4.4.2 Determinação de íons NO_2^- em águas naturais

A determinação de nitrito segue um procedimento semelhante ao utilizado para determinar cromo(VI). Uma alíquota de 2,5 mL das amostras, previamente filtradas e enriquecidas com $0,4 \text{ mg L}^{-1}$ de NO_2^- , foi adicionada manualmente por uma micropipeta ao reator.

Os mesmos ajustes da câmera são realizados, e o procedimento automatizado segue as mesmas sequências do subitem 4.4.1, diferenciando nas etapas a), b) e e). Na etapa a), a bomba B1 adiciona $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$; na etapa b), a bomba B2 adiciona $\text{NED } 1,9 \text{ mmol L}^{-1}$ /SAM $1,2 \text{ mmol L}^{-1}$; e na e) etapa, a bomba B3 adiciona a solução padrão de $\text{NO}_2^- 1,5 \text{ mg L}^{-1}$.

4.4.3 Determinação de íons Fe(II) em águas naturais

Para determinar o teor de Fe(II) , utilizou-se a segunda versão do sistema FB, adotando um procedimento análogo ao previamente utilizado para o Cr(VI) e NO_2^- .

Após o ajuste das configurações da câmera, uma alíquota de 2,5 mL das amostras, previamente filtradas e enriquecidas com $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ de Fe(II) , foi introduzida manualmente no reator através de uma micropipeta.

Uma vez iniciado, nomeado e disparado o procedimento, a automação segue a mesma sequência do item 4.4.1, com diferenças nas etapas a), b), d) e e). Em a), a bomba B1 adiciona hidroxilamina 1% m/v, em b), a bomba B2 adiciona 1,10-fenantrolina $6,0 \text{ mmol L}^{-1}$, em d), o tempo de espera é de 10 segundos e em e), a bomba B3 adiciona a solução padrão de $\text{Fe(II)} 1,0 \text{ mg L}^{-1}$.

Assim que o procedimento é encerrado, o botão “Drenar Cel.” (Figura 11) é selecionado para acionar a bomba peristáltica, permitindo assim que o produto seja descartado automaticamente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentadas as avaliações preliminares da primeira versão do sistema, bem como seu desempenho na determinação de Cr(VI) e NO₂⁻ em amostras de águas naturais, a determinação de Fe(II) na segunda versão do sistema em águas naturais e as características gerais do sistema FB proposto.

5.1 Avaliação preliminar da primeira versão do sistema FB

Foi observado que a posição do *ring light* influenciava tanto nas sombras quanto nos reflexos na imagem digital em tempo real na primeira versão do sistema FB. Após alguns testes a posição que minimizava essas interferências foi logo acima do reator, como mostra a Figura 10. No entanto, observou-se que ao longo do dia o sinal de RGB ainda sofria variações, pois a intensidade da luz externa influenciava no sistema durante o dia a depender do horário, dessa forma foi utilizado um anteparo de papel para cobrir todo o sistema, incluindo a câmera e o *ring light* para minimizar essa variação.

Outro ponto necessário foi ajustar o modo de leitura do sinal RGB para produzir sinais analíticos corrigidos pelo branco em todas as medidas e que fossem crescentes com o aumento da concentração do analito. Em outras palavras, para uma amostra de água sem o analito (branco), o sinal da componente de interesse (R, G ou B) deve ser zero, uma vez que a mistura de reagentes não resulta em cor. Por outro lado, o sinal para uma amostra ou padrão com concentração do analito diferente de zero deve ser maior que zero e, preferencialmente, crescente com a concentração.

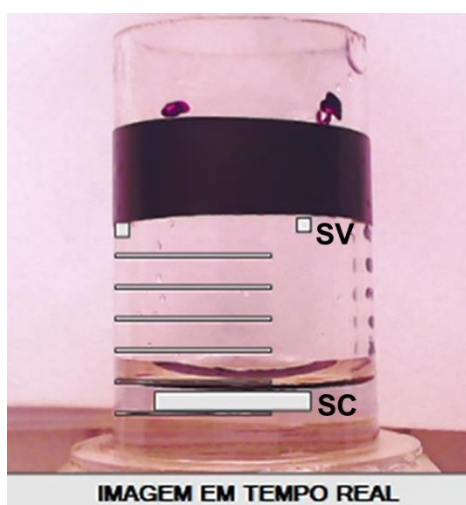
Vale destacar que o aumento da intensidade de cor causada pelo aumento da concentração do analito em uma reação colorimétrica, gera o decaimento da componente RGB mais próxima da cor complementar à cor do produto, levando à uma relação inversamente proporcional entre concentração do analito e resposta da componente RGB. Por exemplo, se o produto colorimétrico for rosa, a componente G (verde), complementar a cor rosa, sofrerá um elevado decaimento de sua intensidade com o aumento da concentração do analito. Dessa forma, o sinal de cor (SC) utilizado nos estudos foi determinado, via programação, como:

$$SC = 255 - \text{sinal RGB}$$

em que 255 é o valor máximo que pode ser atingido pelas componentes R, G ou B e Sinal RGB é o sinal bruto da componente de interesse (R, G ou B), sendo SC proporcional ao aumento da concentração.

Embora SC produzisse uma resposta analítica adequada para a construção de curvas de calibração, havia ainda a necessidade de correção pelo sinal da solução em branco, uma vez que SC, para este caso, é sempre maior que zero em virtude de a cor de fundo do reator não ser totalmente branca (valor de 255 unidades para R, G e B) pela captação da imagem. Para realizar essa correção, foi colocado um amostrador de pixels para captar a cor de uma região sempre vazia do frasco (SV), como mostra o detalhe na Figura 17, e subtrair o valor de cor dessa região do valor de SC, zerando o sinal para o branco.

Figura 17. Imagem em tempo real do reator. Em SC o amostrador RGB da solução e em SV o amostrador RGB do frasco vazio



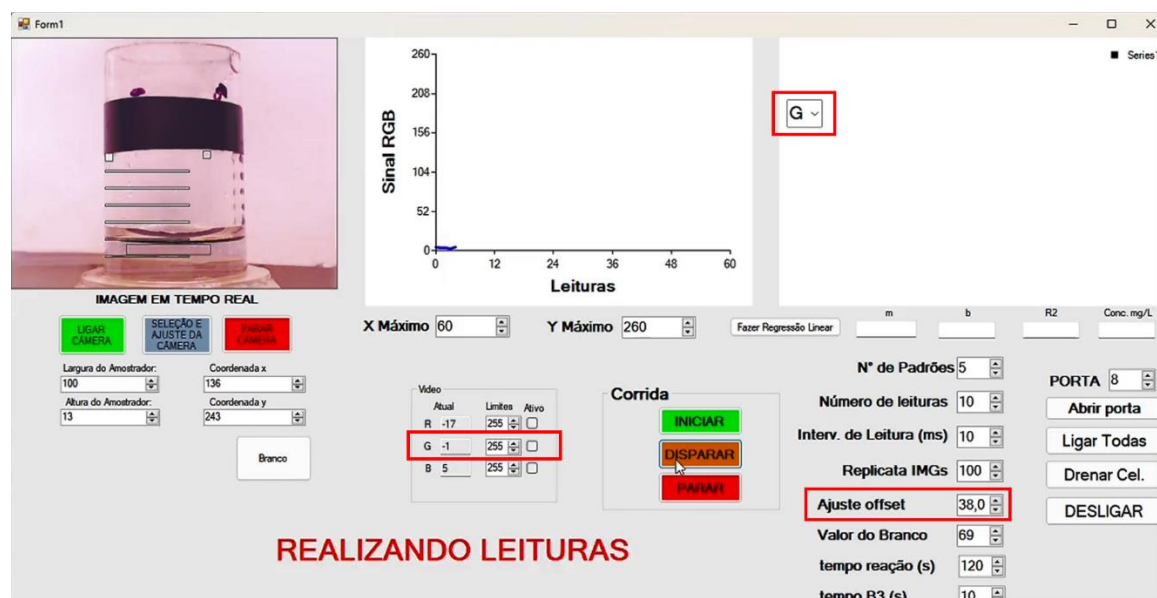
Entretanto, constatou-se que o sinal para a região vazia do frasco (SV) era diferente do sinal para a região do frasco com a solução do branco (SC), o que não permitiu a zeragem correta para as medidas. Dessa forma, foi necessário um ajuste de *offset* para compensar essa diferença nos sinais e zerar a resposta para a medida em branco conforme a equação 2:

$$SF = SC - SV - \textit{offset}$$

em que SF é o sinal analítico final, definitivamente utilizado para as medidas, e *offset* é um valor definido empiricamente, antes da realização das análises por adição de padrão, com uma solução em branco.

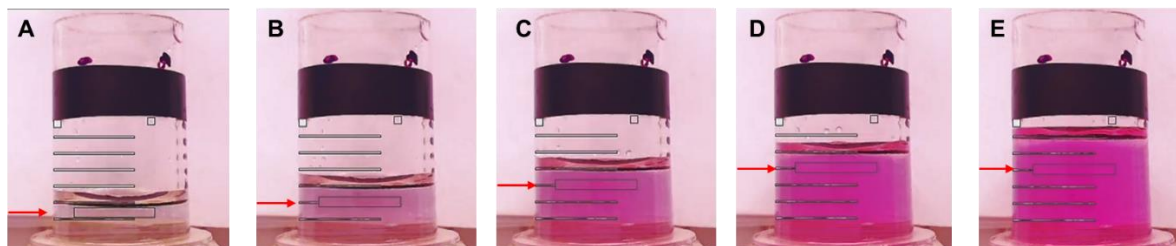
Para zerar o branco, o usuário deve adicionar manualmente os volumes das soluções dos reagentes e do branco ao reator e realizar as medidas de cor com o programa. Para uma determinação como a de nitrito pelo método de Griess, em que se tem um produto rosa, monitora-se o valor da componente G no mostrador indicado na Figura 18 enquanto altera-se o valor de *offset* em “ajuste de *offset*” (Figura 18) até que G seja zerado. Feito isso, o sistema estará pronto para a realização das análises subsequentes com ajuste correto do sinal pelo branco.

Figura 18. Infertace do programa em uma análise de água destilada utilizando a variável G do RGB



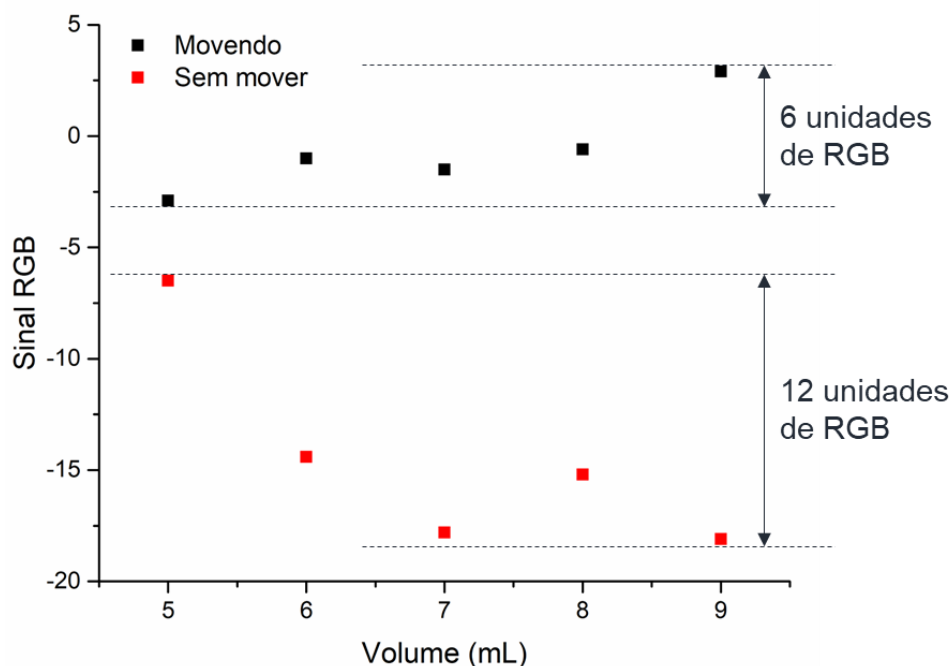
Outro aspecto importante avaliado no trabalho, foi a influência da posição do amostrador de pixels para captação do sinal RGB na variação indesejável do sinal de interesse. Inicialmente, o amostrador de RGB permanecia fixo, durante toda a análise, na parte inferior do reator como ilustrado na Figura 19A. Entretanto, o aumento do volume de líquido entre a fonte de luz (*ring light*) e a região de captação de cor da imagem leva a variações de sinal não relacionadas à concentração e ocasionadas pelo escurecimento da parte inferior do reator. De fato, como mostra a Figura 20, as adições de diferentes volumes de água ao reator, levou a diminuição do sinal, o qual deveria se manter mais constante.

Figura 19. Posição do amostrador RGB durante a análise. Em **A** a posição do amostrador para o primeiro ponto da curva analítica, em **B** a posição para o segundo ponto, em **C** para o terceiro e em **D** e **E** para o quarto e quinto ponto da curva, respectivamente



Para minimizar essa variação, o amostrador RGB foi programado para se deslocar de acordo com o volume de solução adicionado. Dessa forma, na Figura 19 temos a posição inicial do amostrador em A, em B o amostrador é elevado para acompanhar o segundo ponto da curva, em C para acompanhar o terceiro, e em D e E para acompanhar o quarto e quinto ponto, respectivamente. O amostrador em E está na mesma posição que em D, pois a iluminação se torna muito intensa na parte superior do reator, o que resultava, também, em variação indesejável do sinal. Com esta estratégia implementada, foi possível obter uma menor amplitude de resposta (6 unidades de RGB) para adições sucessivas de volumes de água ao reator (Figura 20) em relação ao uso do amostrador de RGB fixo (variação de 12 unidades de RGB), proporcionando respostas menos dependentes dos volumes adicionados ao reator.

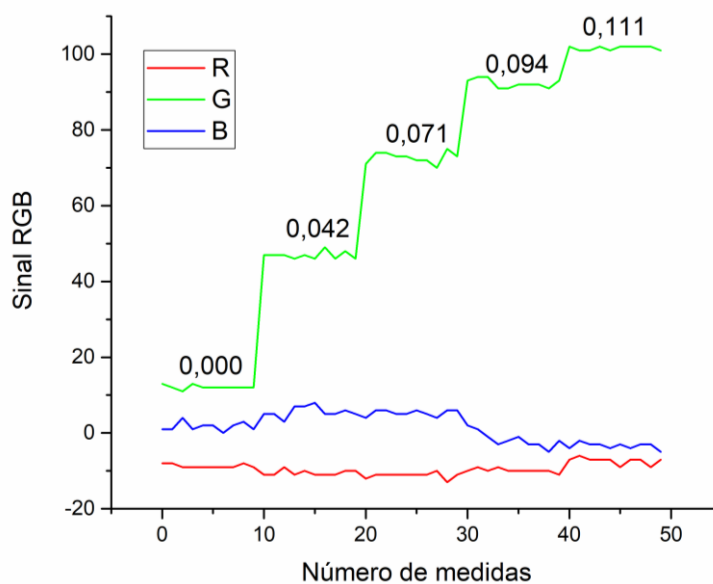
Figura 20. Gráfico comparando a variação do sinal RGB quando o amostrador de RGB fica fixo e quando acompanha a solução em uma análise somente com água



5.2 Determinação de Cromo Hexavalente em águas naturais

A partir dos registros dos sinais analíticos mostrados na Figura 21, observou-se que a variável G do sistema RGB foi a que melhor respondeu para a determinação de cromo hexavalente com DFC. Como já relatado, o sinal G corrigido ($SC = 255 - \text{sinal RGB}$) aumenta com o aumento da intensidade da cor rosa obtendo-se resultados proporcionais ao aumento da concentração.

Os valores de 0,042 a 0,111, indicados sobre os sinais na Figura 21, são referentes as concentrações, em mg L^{-1} , dos padrões, já considerando as diluições ocorridas no reator do sistema FB.

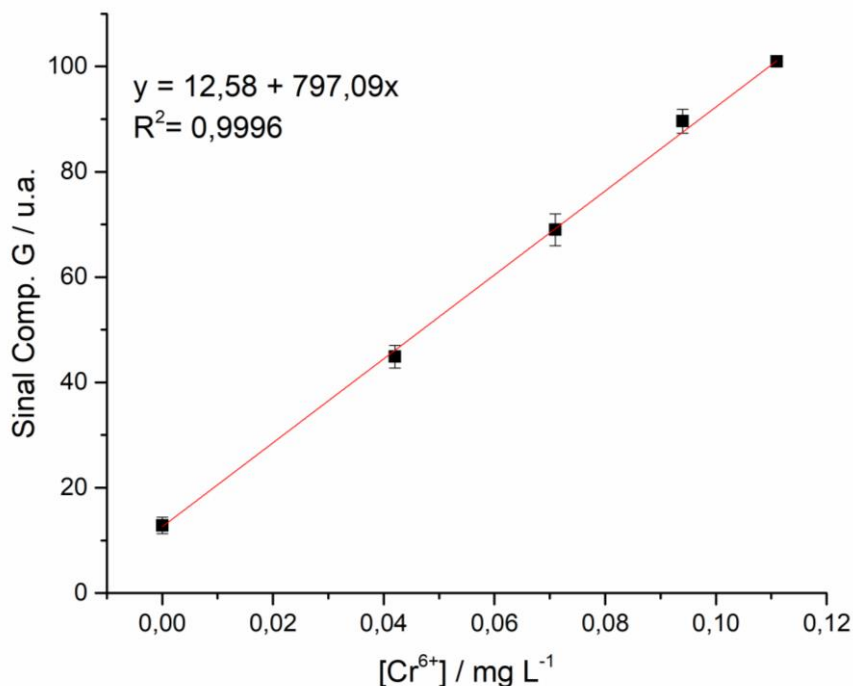
Figura 21. Registros dos sinais analíticos RGB para o Cr(VI)

Na Figura 22 é apresentada a curva analítica de adição de padrão para uma das amostras de água do lago Paranoá com medidas em triplicata para cada ponto. Foi observada linearidade adequada ($R^2 = 0,9996$) entre as concentrações e o sinal G. O limite de detecção (LD) foi calculado pela equação 3 com base nos critérios estabelecidos pela IUPAC (IUPAC, 1995), onde $t_{95,\nu}$ é o valor tabelado da distribuição t -Student com ν graus de liberdade, s_{br} é o valor do desvio padrão do branco e b é o coeficiente angular.

$$LD = \frac{2t_{95,\nu}s_{br}}{b} \quad \mathbf{3}$$

Para a determinação de Cr(VI) no sistema FB proposto, o LD é de 0,016 mg L⁻¹. Como esse valor está abaixo do estabelecido pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) Resolução nº 430/2011 (0,05 mg L⁻¹ Cr), pode-se inferir que a estratégia proposta pode ser empregada para verificação do atendimento à essa demanda.

Figura 22. Curva analítica para determinação de Cr(VI) na faixa de 0,042 a 0,111 mg L⁻¹ para amostra do Deck Sul



A Tabela 1 apresenta os sinais médios, os desvios padrão e os coeficientes de variação (CV) para as medidas nos cinco pontos de concentração utilizados para a construção da curva. Nota-se que o CV varia de 0,7% a 12,1%, o que indica uma precisão adequada para as medidas, com desvios padrão da ordem de 2 unidades de RGB. Vale observar que o CV é maior para os sinais das menores concentrações e menor para os sinais dos padrões mais concentrados, o que já era esperado para medidas em que os desvios padrão não se alteram grandemente com as concentrações. Como os desvios padrão e o CV são uma indicação dos erros aleatórios advindos de diferentes fontes, com destaque para variações na aferição do volume e detecção das cores pelo sistema baseado em imagem digital, pode-se afirmar que o método proposto é suficientemente preciso para a determinação de Cr(VI).

Tabela 1. Dados para construção da curva analítica da Figura 22

[Cr ⁶⁺] / mg L ⁻¹	Média do sinal G	Desvio padrão	CV (%)
0	12,83	1,55	12,1
0,042	44,90	2,14	4,8
0,071	60,00	3,03	4,4
0,094	89,60	2,27	2,5
0,111	100,93	0,74	0,7

Para a validação do método proposto, testes de recuperação foram realizados adicionando uma concentração conhecida de $0,03 \text{ mg L}^{-1}$ nas amostras coletadas. A Tabela 2 lista as taxas de recuperação que variaram de 92 a 101% nas três amostras analisadas, mostrando uma boa exatidão. Além disso, os valores de recuperação estão alinhados com os critérios de aceitação para concentrações entre 100 ppb ($0,1 \text{ mg L}^{-1}$) e 10 ppm ($10,0 \text{ mg L}^{-1}$), de acordo com o Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO), que é de 80 a 110% (INMETRO, 2020).

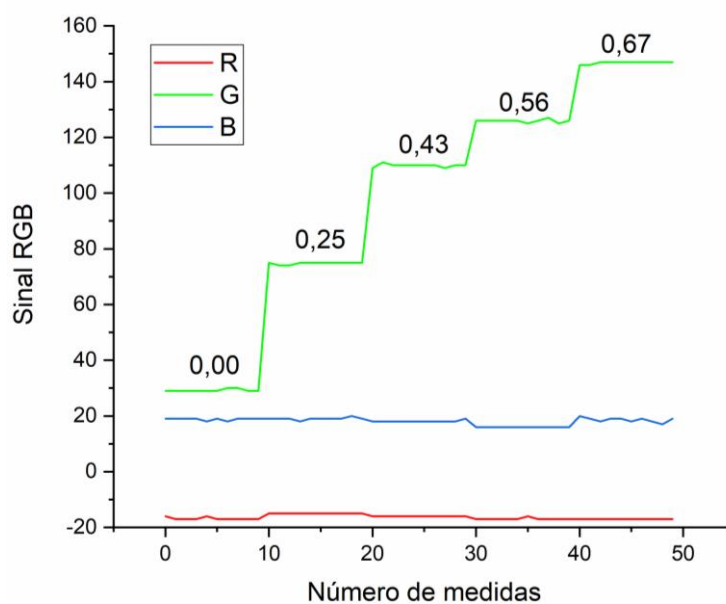
Tabela 2. Recuperação das amostras do lago Paranoá DF para o Cr(VI)

Amostra	[Cr ⁶⁺] det. / mg L^{-1}	[Cr ⁶⁺] add. / mg L^{-1}	Recuperação
Deck Norte	$0,028 \pm 0,002$	0,030	92 ± 5
Deck Sul	$0,030 \pm 0,005$	0,030	101 ± 15
Pier	$0,029 \pm 0,004$	0,030	97 ± 15

5.3 Determinação de Nitrito em águas naturais

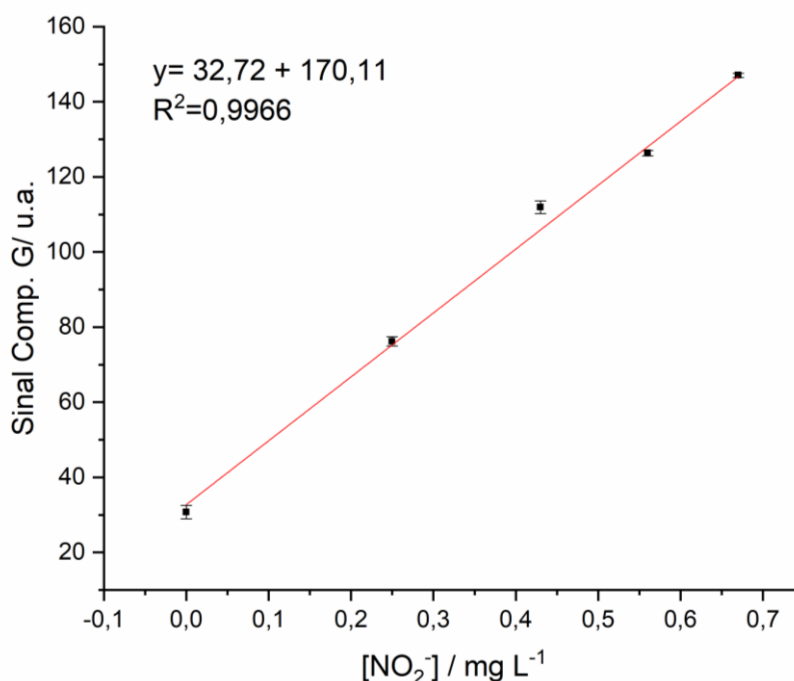
Da mesma forma que o Cr(VI) com DFC, o produto da reação de Griess para a determinação de nitrito é rosa, logo a variável G do RGB foi a que melhor respondeu para a determinação de nitrito. Na Figura 23 é mostrado um registro dos sinais, sendo os valores de $0,25$ a $0,67 \text{ mg L}^{-1}$ (em NO_2^-) correspondentes as concentrações dos padrões no reator FB após cada adição.

Figura 23. Registros dos sinais analíticos RGB para o NO_2^-



A curva analítica para uma das amostras do lago com medidas realizadas em triplicata para cada ponto de concentração (Figura 24) apresentou linearidade satisfatória ($R^2= 0,9966$) para a faixa de concentração estudada, sendo estimado um limite de detecção (IUPAC, 1995), pela equação 3, de $0,062 \text{ mg L}^{-1}$. Para esse analito, o CONAMA estabelece um limite de $3,3 \text{ mg L}^{-1}$ (equivalente a $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ em N) (CONAMA, 2011), mostrando, mais uma vez, que o sistema proposto pode quantificar esse analito abaixo dos limites estabelecidos pela agência.

Figura 24. Curva analítica para determinação de NO_2^- na faixa de $0,25$ a $0,67 \text{ mg L}^{-1}$ para amostra do Deck Norte



Os dados utilizados na construção da curva e listados na Tabela 3, mostram que tanto o CV quanto os desvios padrão apresentam valores relativamente baixos, variando de 0,4 a 5,7% e de 0,59 a 1,76, respectivamente. Isso indica uma precisão satisfatória para as medidas, o que é reforçado pelas pequenas barras de erro na Figura 24.

Tabela 3. Dados para construção da curva analítica da Figura 24

$[\text{NO}_2^-] / \text{mg L}^{-1}$	Média do sinal G	Desvio padrão	CV (%)
0	30,73	1,76	5,7
0,25	76,20	1,21	1,6
043	111,93	1,68	1,5
0,56	126,33	0,71	0,6
0,67	147,03	0,59	0,4

Testes de recuperação também foram realizados para o nitrito. A concentração adicionada nas amostras foi de $0,40 \text{ mg L}^{-1}$, e os valores determinados variaram de $0,38$ a $0,42 \text{ mg L}^{-1}$, conforme apresentado na Tabela 4. As taxas de recuperação oscilaram entre 95% e 105%, indicando um método de boa exatidão e dentro dos critérios sugeridos pelo INMETRO (INMETRO, 2020).

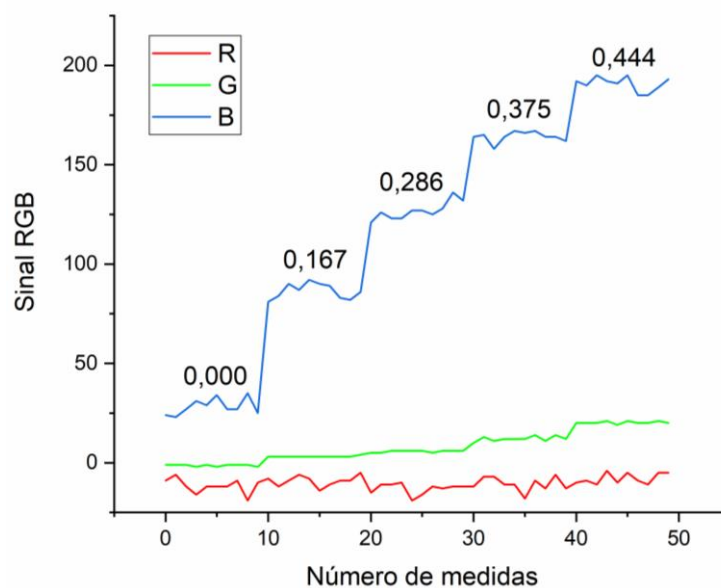
Tabela 4. Recuperação das amostras do lago Paranoá DF para o NO_2^-

Amostra	$[\text{NO}_2^-] \text{ det.} / \text{mg L}^{-1}$	$[\text{NO}_2^-] \text{ add.} / \text{mg L}^{-1}$	Recuperação
Deck Norte	$0,38 \pm 0,03$	0,40	95 ± 8
Deck Sul	$0,42 \pm 0,04$	0,40	105 ± 10
Pier	$0,39 \pm 0,03$	0,40	98 ± 7

5.4 Determinação de Ferro (II) em águas naturais

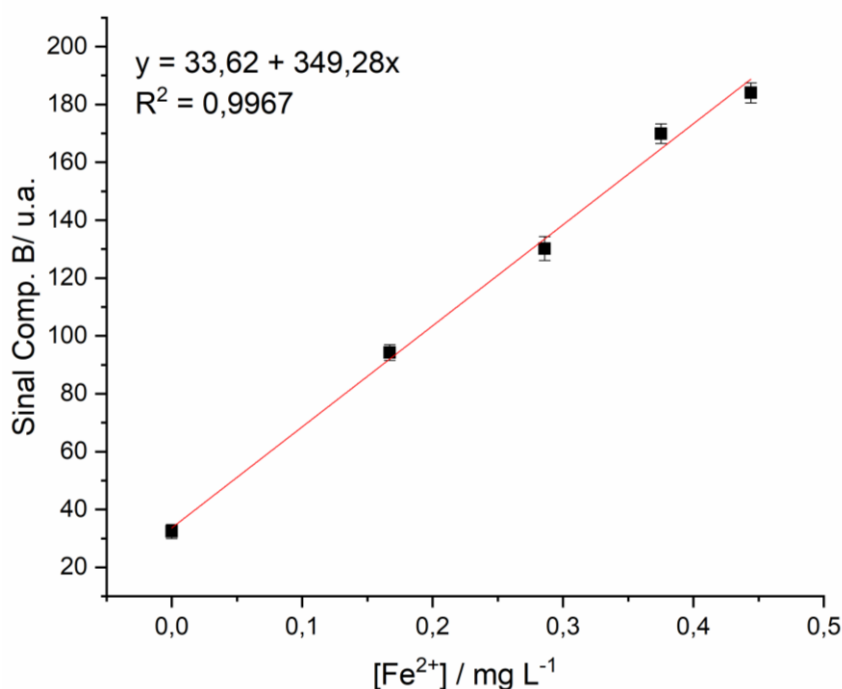
A determinação de Fe(II) em águas naturais foi realizada com a segunda versão do sistema FB. Devido ao novo sistema de iluminação, a análise tornou-se menos suscetível às variações de luz ambiente. A precisão na identificação do volume também foi aprimorada, uma vez que na primeira versão do sistema o anel plástico afundava ao longo do tempo, comprometendo a exatidão do volume adicionado. Além disso, o protótipo da segunda versão é mais compacto, tornando-o ainda mais portátil.

A complexação do Fe(II) com 1,10-fenantrolina resulta em um complexo de cor laranja. Conforme indicado na Figura 25, a variável que melhor responde para esse produto é a variável B do sistema RGB. Dessa forma, o sinal B aumenta com o aumento da concentração devido à correção do sinal analítico, conforme a Equação 1. Os valores de $0,167$ a $0,444 \text{ mg L}^{-1}$ da Figura 25 correspondem à concentração de Fe(II) após os cálculos de diluição da adição de padrão.

Figura 25. Registros dos sinais analíticos RGB para o Fe^{2+} 

A curva analítica de adição de padrão, apresentada na Figura 26 e realizada em triplicata para uma das amostras de água do lago, apresentou boa linearidade ($R^2 = 0,9967$). Foi estimado um limite de detecção (IUPAC, 1995), a partir da equação 3, de $0,08 \text{ mg L}^{-1}$. O limite de concentração de ferro dissolvido estabelecido pelo CONAMA é de $0,3 \text{ mg L}^{-1}$, o que indica que a segunda versão do sistema FB pode ser utilizada de forma eficaz para a quantificação dessa espécie química, no que diz respeito a legislação brasileira vigente.

Figura 26. Curva analítica para determinação de Fe^{2+} na faixa de 0,167 a 0,444 mg L^{-1} para amostra do Pier



Os dados da Figura 26 estão apresentados na Tabela 5. Tanto os desvios padrão quanto o CV apresentaram valores baixos, variando de 2,46 a 4,10 e de 1,88 a 7,59%, respectivamente. Tais medidas podem ser observadas nas pequenas barras de erro da respectiva curva analítica. Dessa forma, o Fe(II) determinado na segunda versão do sistema FB pode ser considerado satisfatoriamente preciso.

Tabela 5. Dados para construção da curva analítica da Figura 26

[Fe ²⁺] / mg L ⁻¹	Média do sinal B	Desvio padrão	CV (%)
0	32,4	2,46	7,59
0,167	94,3	2,71	2,87
0,286	130,2	4,10	3,15
0,375	169,9	3,35	1,97
0,444	184,0	3,46	1,88

Assim como foi conduzido para o Cr(VI) e NO_2^- na primeira versão do sistema, testes de recuperação foram realizados para validar o método de quantificação do Fe(II) na segunda versão do sistema. As amostras enriquecidas com Fe(II) 0,20 mg L^{-1} apresentaram valores de recuperação que variaram de 91 a 98%, apresentando boa exatidão, conforme Tabela 6. Diante do exposto, esses valores estão dentro dos critérios de aceitação para as recuperações segundo o INMETRO (INMETRO, 2020).

Tabela 6. Recuperação das amostras do lago Paranoá DF para o Fe²⁺

Amostra	[Fe ²⁺] det. / mg L ⁻¹	[Fe ²⁺] add. / mg L ⁻¹	Recuperação
Deck Norte	0,20 ± 0,02	0,20	98 ± 8
Deck Sul	0,19 ± 0,02	0,20	96 ± 9
Pier	0,18 ± 0,01	0,20	91 ± 6

5.5 Características gerais do sistema proposto

O custo final da construção do sistema FB foi de aproximadamente R\$ 2000,00 (cerca de \$ 410,00), um valor acessível em comparação aos equipamentos comerciais, como os espectrofotômetros disponíveis no mercado. A utilização de imagens digitais possibilita a realização de diversas reações colorimétricas sem acarretar custos adicionais, como a compra de LEDs de cores diferentes no caso dos fotômetros. Isso é viabilizado mediante uma simples alteração nas configurações da câmera.

Adicionalmente, o sistema FB proposto oferece a vantagem de realizar curvas de adição de padrão de maneira rápida, o que é benéfico em situações em que há uma grande quantidade de amostras a serem processadas. Além disso, o sistema FB, pode ser considerado portátil, com a possibilidade de fazer análises em campo, uma vez que é possível trocar a fonte de alimentação para usar bateria e transformar o software para operar no celular.

Por fim, é relevante destacar que o sistema FB possui uma abordagem sustentável. Para a realização de uma curva com 5 pontos, a quantidade total de reagente utilizado em cada replicata é de apenas 9 mL em cada replicata. Em contrapartida, em um equipamento comercial, utilizando um balão de 25 mL para o preparo das soluções, o total de reagente usado para uma replicata é 125 mL. Essa significativa redução de resíduos está alinhada com os princípios da química verde (ANASTAS; WARNER; WARNER, 2000).

6 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

É possível concluir que o sistema FB proposto é um sistema simples, com controle de volume robusto e a detecção por IDs proporciona uma aplicação ampla para diversas espécies químicas que formam complexos coloridos. A aplicação em três analitos distintos indicou possibilidade de uso para interesse ambiental, com desempenho adequado podendo ser utilizado para verificação dos requisitos da CONAMA.

Para trabalhos futuros, um celular pode ser utilizado para o controle do sistema e detecção por IDs, visando tornar o sistema ainda mais compacto e acessível. A fim de reduzir ainda mais os custos, é possível trocar as bombas piezoelétricas por bombas peristálticas de baixo custo, uma vez que o controle de volume é realizado por meio de IDs, dispensando o controle por meio da vazão. Além disso, há a possibilidade de outras aplicações em áreas afins, como farmacêutica, industrial e clínica.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBIZU, G. et al. Analytical control of nickel coating baths by digital image analysis. **Microchemical Journal**, v. 154, p. 104600, maio 2020.

ANASTAS, P. T.; WARNER, J. C.; WARNER, J. C. **Green chemistry: theory and practice**. 1. paperback ed. Oxford: Oxford University Press, 2000.

ANDRADE, S. I. E. et al. A digital image-based flow-batch analyzer for determining Al(III) and Cr(VI) in water. **Microchemical Journal**, v. 109, p. 106–111, jul. 2013.

ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). **Toxicological Profile for Chromium**. Atlanta: U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, 2012.

BARTELS. **Data sheet mp6 micropump**. , maio 2023. Disponível em: <https://www.bartels-mikrotechnik.de/wp-content/uploads/simple-file-list/EN/Manuals-and-Data-Sheets/mp6_micropumps_Datasheet.pdf>. Acesso em: 19 nov. 2023

BRIDGEWATER, L. L. et al. (EDS.). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 23rd edition ed. Washington, DC: American Public Health Association, 2017.

CADMUS, P.; BRINKMAN, S. F.; MAY, M. K. Chronic Toxicity of Ferric Iron for North American Aquatic Organisms: Derivation of a Chronic Water Quality Criterion Using Single Species and Mesocosm Data. **Archives of Environmental Contamination and Toxicology**, v. 74, n. 4, p. 605–615, maio 2018.

CAMARGO, J. A.; ALONSO, Á. Ecological and toxicological effects of inorganic nitrogen pollution in aquatic ecosystems: A global assessment. **Environment International**, v. 32, n. 6, p. 831–849, ago. 2006.

CAMARGO, J. A.; ALONSO, A.; SALAMANCA, A. Nitrate toxicity to aquatic animals: a review with new data for freshwater invertebrates. **Chemosphere**, v. 58, n. 9, p. 1255–1267, mar. 2005.

CHOODUM, A. et al. Convenient environmentally friendly on-site quantitative analysis of nitrite and nitrate in seawater based on polymeric test kits and smartphone application. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 243, p. 118812, dez. 2020.

Conselho Nacional do Meio Ambiente (Brasil). **Resolução CONAMA nº 430/2011**: Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357. *Brasil*: CONAMA, 2011.

DAS, S.; MISHRA, S.; SAHU, H. A review of activated carbon to counteract the effect of iron toxicity on the environment. **Environmental Chemistry and Ecotoxicology**, v. 5, p. 86–97, 2023.

DINIZ, P. H. G. D. et al. Flow-batch analysis. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 35, p. 39–49, maio 2012.

FERNANDES, G. M. et al. Novel approaches for colorimetric measurements in analytical chemistry – A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 1135, p. 187–203, out. 2020.

GONZALEZ, R. C.; WOODS, R. E. **Digital image processing**. 3rd ed ed. Upper Saddle River, N.J: Prentice Hall, 2008a.

GONZALEZ, R. C.; WOODS, R. E. **Digital image processing**. 3rd ed ed. Upper Saddle River, N.J: Prentice Hall, 2008b.

GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of the elements**. 2nd ed ed. Oxford Boston: Butterworth-Heinemann, 1997.

HONORATO, R. S. et al. A flow-batch titrator exploiting a one-dimensional optimisation algorithm for end point search. **Analytica Chimica Acta**, v. 396, n. 1, p. 91–97, set. 1999.

INMETRO (Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia). **Orientação sobre validação de métodos analíticos**. Brasil, 2020.

IUPAC, I. U. OF P. AND A. C. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995). **Pure and Applied Chemistry**, v. 67, n. 10, p. 1699–1723, 1 jan. 1995.

LI, H. et al. A review of recent studies on piezoelectric pumps and their applications. **Mechanical Systems and Signal Processing**, v. 151, p. 107393, abr. 2021.

LIMA, M. B. et al. A digital image-based micro-flow-batch analyzer. **Microchemical Journal**, v. 106, p. 238–243, jan. 2013.

MARINHO, O. R.; LIMA, M. J. A.; REIS, B. F. Automatic multicommuted flow-batch setup for photometric determination of mercury in drinking water at ppb level. **Talanta**, v. 206, p. 120207, jan. 2020.

PORTO, I. S. A. et al. Determination of ascorbic acid in natural fruit juices using digital image colorimetry. **Microchemical Journal**, v. 149, p. 104031, set. 2019.

QIN, X. et al. Enhanced toxicity effects of iron particles together with PFOA in drinking water. **Environmental Pollution**, v. 311, p. 119919, out. 2022.

Robocore. Bomba Peristáltica Grothen G328 12 V. Disponível em: <<https://www.robocore.net/atuador-rele/bomba-peristaltica-grothen-g328>>. Acesso em: 13 nov. 2023.

SILVA, Enny Priscilla Gomes da. **Desenvolvimento e avaliação de um sistema flow-batch com bombas piezoelétricas e detecção com imagens digitais**. Orientador: Alexandre Fonseca. 2022. 43 f. TCC (Graduação) – Curso de Bacharelado em Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2022. Disponível em: <https://bdm.unb.br/handle/10483/34799>. Acesso em: 2 out. 2023.

SPENCER, W. J. et al. An electronically controlled piezoelectric insulin pump and valves. **IEEE Transactions on Sonics and Ultrasonics**, v. 25, n. 3, p. 153–156, maio 1978.

VELMA, V. .; VUTUKURU, S. S.; TCHOUNWOU, P. B. Ecotoxicology of Hexavalent Chromium in Freshwater Fish: A Critical Review. **Reviews on Environmental Health**, v. 24, n. 2, jan. 2009.

WANG, X. et al. Microblower-based microfluidic pump. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 253, p. 27–34, jan. 2017.

WANG, X. Y. et al. High flow-rate piezoelectric micropump with two fixed ends polydimethylsiloxane valves and compressible spaces. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 218, p. 94–104, out. 2014.

WANG, Y.-N.; FU, L.-M. Micropumps and biomedical applications – A review. **Microelectronic Engineering**, v. 195, p. 121–138, ago. 2018.

YADAV, A. K. et al. Potential amelioration of waterborne iron toxicity in channel catfish (*Ictalurus punctatus*) through dietary supplementation of vitamin C. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 205, p. 111337, dez. 2020.

ZHOU, C. et al. Chemistry pumps: a review of chemically powered micropumps. **Lab on a Chip**, v. 16, n. 10, p. 1797–1811, 2016.