



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**MONITORAMENTO CINÉTICO DE REAÇÕES UTILIZANDO
*SMARTPHONE***

MATEUS HENRIQUE KELLER

Florianópolis
Julho/2019

Mateus Henrique Keller

**MONITORAMENTO CINÉTICO DE REAÇÕES UTILIZANDO
*SMARTPHONE***

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio II (QMC 5512)

Orientador: Bruno Silveira de Souza

Coorientadora: Roberta Ruschel Campedelli

Florianópolis
Julho/2019

AGRADECIMENTOS

À Deus, porque minha mãe me estapearia se não o fizesse.

Aos meus pais, que sempre acreditaram no meu potencial. Obrigado pela educação que recebo desde sempre, pelo apoio ao decorrer da graduação e ao incentivo na minha educação. Sem meus pais não conseguiria alcançar nem metade do que consegui. Agradeço também a meu irmão pela amizade e momentos de lazer.

À Tamara, meu amor, que me ajuda a manter a sanidade. Obrigado pela paciência, compreensão, afeto e incentivo ao longo dessa jornada. Obrigado também por ter contribuído diretamente neste trabalho, auxiliando em ideias e em correções minuciosas.

Ao professor Bruno pela oportunidade de fazer parte do grupo de pesquisa e pela sua orientação, sinceridade e apoio desde meu ingresso até a elaboração deste trabalho. O agradecimento as correções minuciosas também se aplica aqui.

Aos colegas do laboratório 312, onde sou bem recebido desde que ingressei. Em especial a Roberta pela orientação e apoio ao longo de minha estadia no laboratório.

Aos amigos que fiz anteriormente a graduação e ao longo desta pelo apoio diretamente e indiretamente em minha formação.

Agradeço a UFSC por proporcionar a infraestrutura necessária ao curso e aos professores pelo ensino que me forneceram.

SUMÁRIO

<u>1 INTRODUÇÃO</u>	11
<u>2 REVISÃO DA LITERATURA</u>	13
2.1 Monitoramento cinético de reações químicas	13
2.2 Luz e Espectroscopia UV-Vis.....	15
2.3 Medidas quantitativas por imagem	17
2.4 Imagens digitais e o modelo RGB	20
2.4 Hidrólise de ésteres	21
2.5 Hidrogenação catalítica.....	21
2.6 Reações fotocatalíticas	23
<u>3 OBJETIVOS</u>	25
3.1 Objetivo Geral.....	25
3.2 Objetivos Específicos.....	25
<u>4 MATERIAIS E MÉTODOS</u>	26
4.1 Solventes e reagentes	26
4.2 Desenvolvimento do sistema de monitoramento fotográfico	26
4.3 Medidas cinéticas via espectrofotometria UV-Vis.....	26
4.4 <i>Smartphone</i> utilizado.....	27
4.5 <i>Softwares</i>	27
4.6 Procedimento experimental	27
4.6.1 <i>Reprodutibilidade do método</i>	27
4.3.2 <i>Monitoramento cinético da hidrólise do acetato de 4-nitrofenila</i>	28
4.3.3 <i>Monitoramento cinético da redução do 4-nitrofenolato</i>	28
4.3.4 <i>Monitoramento cinético de degradação do azul de metileno</i>	28
4.5 Segurança no laboratório e gerenciamento de resíduos	28
<u>5 RESULTADOS E DISCUSSÃO</u>	30
5.1 Reprodutibilidade da metodologia	30
5.2 Monitoramento cinético da hidrólise do acetato de 4-nitrofenila	34
5.3 Monitoramento cinético da redução do 4-nitrofenolato	35
5.4 Monitoramento cinético da degradação do azul de metileno	37
<u>6 CONCLUSÃO</u>	39
<u>7 REFERÊNCIAS</u>	40
<u>8 APÊNDICE</u>	43

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema genérico de monitoramento cinético.....	14
Figura 2: Espectro eletromagnético em função de frequência e comprimento de onda.	15
Figura 3: Ilustração da relação entre cor absorvida e aparente.....	16
Figura 4: Representação de excitação eletrônica por absorção de radiação.	16
Figura 5: Distribuição de artigos publicados com temática de uso de imagens digitais para fins analíticos entre os anos 1990 a 2019.	18
Figura 6: Representação do gráfico obtido do desvio padrão dos <i>pixels</i> em relação ao tempo de transição de coloração do material eletrocromico. (Retirado da referência 25)	19
Figura 7: Sequenciamento do processamento de imagens digitais. (Retirado da referência 26)	20
Figura 8: Representação de mistura aditiva dos canais RGB.	20
Figura 9: Mecanismo proposto da redução do nitrobenzeno por NaBH ₄ na presença de um catalisador de paládio (Retirado da referência 33).	22
Figura 10: Sistema de monitoramento fotográfico.	26
Figura 11: Seleção de imagens digitais utilizadas para a confecção das curvas de calibração de 4-nitrofenolato em função da intensidade do canal Blue (esquerda) e variação de intensidade dos canais RGB com o acréscimo de concentração de 4-nitrofenolato (direita).....	31
Figura 12: Curvas de calibração de 4-nitrofenolato individuais (esquerda) e linearização da média dos valores (direita).	32
Figura 13: Curvas de calibração de 4-nitrofenolato para diferentes valores de zoom aplicados.	32
Figura 14: Curvas de calibração de 4-nitrofenolato para diferentes distâncias entre frasco e câmera.....	33
Figura 15: Curvas de calibração de 4-nitrofenolato para diferentes frascos.....	33
Figura 16: Seleção de imagens digitais utilizadas para o monitoramento cinético da hidrólise do acetato de 4-nitrofenila (esquerda) e perfil cinético da hidrólise do acetato de 4-nitrofenila via <i>smartphone</i> (direita).	34
Figura 17: Conjuntos de espectros sequenciais para hidrólise do acetato de 4-nitrofenila (esquerda) e perfil de absorbância em 400 nm em função do tempo (direita).	35
Figura 18: Perfil cinético da redução do 4-nitrofenolato via <i>smartphone</i>	36
Figura 19: Perfil cinético da redução do 4-nitrofenolato via espectrofotometria UV-Vis.	36
Figura 20: Perfil cinético da degradação do azul de metileno via <i>smartphone</i>	37

Figura 21: Perfil cinético da degradação do azul de metileno via espectrofotometria UV-Vis.38

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1: Lei de velocidade integrada de primeira ordem (1) e de segunda ordem em relação a reagentes distintos (2).	14
Esquema 2: Relação entre absorvância, transmitância e concentração da solução. 17	
Esquema 3: Reação de hidrólise de éster.	21
Esquema 4: Reação de hidrólise do acetato de 4-nitrofenila.....	21
Esquema 5: Exemplo de reação de hidrogenação catalítica.	22
Esquema 6: Reação de redução do 4-nitrofenolato em meio básico.	22
Esquema 7: Etapas de degradação de corantes. (Adaptado da referência 36)	23
Esquema 8: Estrutura do azul de metileno e suas etapas de fotodegradação. (Retirado da referência 36)	24

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Descrição de estudos e instrumentos utilizados em análise de imagens digitais.	18
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS

RGB – Modelo de cores aditivas compostas por Red, Blue e Green

UV-Vis – Espectrofotometria de Absorção Molecular na Região do Ultravioleta-Visível

CCD – Cromatografia de camada delgada

k – Constante de velocidade

Abs – Absorvância

I – Radiação transmitida

I_0 – Radiação incidida

T – Transmitância

HPLC – Cromatografia líquida de alta eficiência (High performance liquid chromatography)

POA – Processos de Oxidação Avançados

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a possibilidade de monitoramento cinético de reações químicas através da variação das intensidades RGB de imagens digitais obtidas por um *smartphone*. A metodologia mostrou-se altamente reprodutível com relação a confecção de curvas de calibração de soluções de 4-nitrofenolato, apresentando um desvio de triplicata bastante baixo. O estudo realizado também mostra a dependência da intensidade RGB em relação a variação de parâmetros como zoom aplicado, distância entre frasco e câmera e diâmetro do frasco. O método desenvolvido foi aplicado no monitoramento da reação de hidrólise homogênea do acetato de 4-nitrofenila, sendo que a constante de velocidade obtida foi bastante próxima daquela utilizando-se um espectrofotômetro UV-Vis tradicional. Como estudo de caso também foi realizado o monitoramento de reações heterogêneas: (i) redução de 4-nitrofenolato com Pd/C e (ii) decomposição do azul de metileno com H₂O₂, luz e TiO₂. Nestes casos, a metodologia proposta mostrou-se ainda mais vantajosa que as técnicas classicamente empregadas pois o monitoramento em tempo real dispensa a centrifugação da amostra. Em geral, o método via imagens digitais mostrou alta reprodutibilidade e frequência analítica, permitindo a execução de análises simultâneas, com exatidão comparável a espectrofotometria. Trata-se de uma metodologia alternativa mais prática e barata para a obtenção de dados cinéticos em reações onde há mudança de coloração.

Palavras-chave: cinética, imagens digitais, smartphone, hidrólise, redução, catálise, corantes.

1 Introdução

Cinética química é o ramo da química responsável pelo estudo da velocidade de reações. A partir desses estudos obtém-se informações úteis que permitem um maior entendimento de como as reações ocorrem. Além disso, conhecendo-se a lei cinética da reação é possível alterar os parâmetros experimentais de forma racional visando, por exemplo, maximizar a velocidade de formação do produto, otimizar variáveis ambientes, tais como temperatura, pressão e concentração dos reagentes empregados.

Diversas técnicas de monitoramento cinético de reações são empregadas atualmente. Provavelmente a mais popular é a Espectrofotometria de Absorção Molecular na Região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis). Esta é utilizada no acompanhamento de reações envolvendo moléculas que absorvam radiação, tipicamente entre 230 nm e 700 nm, sendo necessário que reagentes e produtos exibam diferentes absorções. O método é popular devido ao emprego de baixas concentrações dos reagentes e a capacidade de automação das medidas cinéticas utilizando equipamentos disponíveis comercialmente.

No monitoramento cinético via UV-Vis a absorvância em determinado(s) comprimento(s) de onda é monitorada em função do tempo. Apesar de funcionar perfeitamente em meios homogêneos, a técnica UV-Vis apresenta problemas para soluções heterogêneas pelo simples fato de que partículas em solução desviam a radiação incidida, de forma que a intensidade de radiação transmitida detectada é discrepante da real absorção da amostra. Dessa forma, se o objeto de estudo for justamente o monitoramento cinético via UV-Vis de um sistema heterogêneo, é necessária uma etapa de remoção dos particulados (filtração ou centrifugação) anterior à leitura. Isso aumenta o tempo de análise, dificulta a automação e pode levar a erros nas medidas.

Uma alternativa mais prática e acessível em relação a técnica UV-Vis para soluções coloridas é o monitoramento da reação utilizando uma câmera. Como será discutido a seguir, esta técnica já foi empregada com sucesso em diversos sistemas analíticos. Entretanto, ao realizar uma busca na literatura, notou-se escassez no número de trabalhos que empregam a análise de imagens digitais para o monitoramento cinético de reações químicas.

Assim, tendo em vista a possibilidade de desenvolvimento de uma metodologia alternativa para o monitoramento cinético de reações homogêneas e, a problemática de análise de cinéticas heterogêneas por espectroscopia UV-Vis, o presente trabalho tem como motivação o desenvolvimento de uma metodologia simples, barata e rápida para o monitoramento de cinética em solução utilizando um *smartphone*.

2 Revisão da literatura

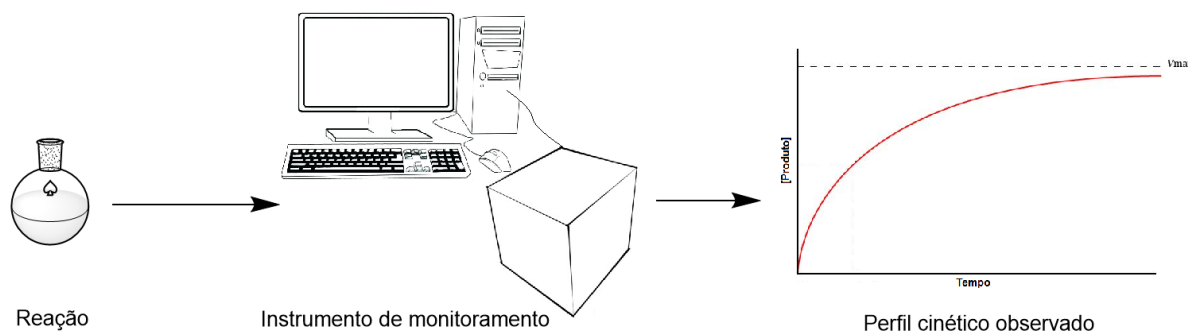
A presente revisão da literatura visa permitir ao leitor o melhor entendimento dos tópicos do trabalho. Inicialmente serão abordados os métodos para monitoramento de reações químicas, com ênfase na espectroscopia UV-Vis. A seguir, será realizada uma breve explanação sobre a análise digital de imagens. Por fim, serão abordadas as peculiaridades das reações químicas utilizadas para validar a metodologia proposta.

2.1 Monitoramento cinético de reações químicas

O termo “cinética química” se refere ao estudo de velocidades de reações químicas.¹ As primeiras investigações quantitativas de cinética química começaram no século XIX, quando Ludwig Wilhelmy, em 1850, monitorou a cinética de inversão da sacarose através de um polarímetro.^{2,3} Este estudo mostrou que a velocidade de formação de produtos é dependente da temperatura reacional e concentração da reagentes.^{2,4}

Diversas outras técnicas experimentais foram utilizadas ao longo dos anos a fim de monitorar a cinética de reações.^{4,5} Basicamente, qualquer método que permita o monitoramento de um sinal analítico em função do tempo, correlacionado com a concentração de reagentes ou produtos, pode ser utilizado para a determinação da velocidade de uma reação (Figura 1).⁵ Por exemplo, em uma reação em que o pH é alterado ao longo do tempo, titulações ácido-base, medidas potenciométricas e condutométricas podem ser realizadas.⁵ Em um processo em que ocorre a variação no número de mol de gás em função do tempo, o monitoramento pode ser realizado através de medidas de variação de pressão de um regulador de gás acoplado ao compartimento reacional.⁶ Também é possível utilizar métodos de separação cromatográfica e quantificação, como cromatografia gasosa e líquida. Ainda, podem-se citar métodos espectroscópicos, como a espectrofotometria UV-Vis, espectroscopia de emissão, espectroscopia de infravermelho e a ressonância magnética nuclear.⁶

Figura 1: Esquema genérico de monitoramento cinético.



A velocidade de uma reação é proporcional a concentração de reagentes e a uma constante, conhecida como constante de velocidade (k). Quando a velocidade de reação apresenta uma relação linear com a concentração de um reagente, define-se que a reação é de primeira ordem em relação ao reagente. Para uma reação hipotética onde a velocidade é de primeira ordem para dois reagentes distintos, tem-se que a reação global é de segunda ordem.⁵

Pode-se obter a constante de velocidade através de relações matemáticas para as diferentes ordens de reações globais.⁵ Apesar da relação para reações de primeira ordem envolver um único reagente, para uma reação global de segunda ordem em relação a diferentes reagentes, ambos devem ser considerados (Esquema 1).⁵

Esquema 1: Lei de velocidade integrada de primeira ordem (1) e de segunda ordem em relação a reagentes distintos (2).

$$(1) \ln\left(\frac{[A]_0}{[A]}\right) = kt \quad (2) \left(\frac{1}{[B]_0 - [A]_0}\right) \ln\left(\frac{[A]_0[B]}{[B]_0[A]}\right) = kt$$

Para uma reação de segunda ordem global, o monitoramento da concentração de diferentes reagentes ao longo de uma reação introduz algumas dificuldades extras. Uma forma de contornar esse problema é através de modificações das condições experimentais. Se um dos reagentes não tem sua concentração significativamente alterada durante a reação, admite-se que a concentração deste é constante, de modo que a velocidade de reação é dependente somente de um dos reagentes.⁵ Assim, pode-se reduzir uma equação de segunda ordem a um modelo de primeira ordem, permitindo o acompanhamento cinético da reação em um modelo de *pseudo*-primeira ordem.⁵ Essa estratégia é amplamente utilizada na literatura e foi adotada no presente trabalho a fim de simplificar o tratamento matemático dos dados.

2.2 Luz e Espectroscopia UV-Vis

A observação de Isaac Newton da separação das cores ao acompanhar a trajetória da luz solar por um prisma no século XVII marcou o início do que seria hoje a ciência da espectroscopia.⁷ Newton teorizou corretamente com base em seus experimentos que a luz branca é composta pelas cores do arco-íris, entretanto, como outros filósofos da época, Newton acreditava na concepção corpuscular da luz.⁷ Contradizendo essa hipótese, Christiaan Huygens concluiu que a luz se comportava como onda, o que anos mais tarde foi comprovado experimentalmente por Thomas Young.⁸ Hoje em dia, tem-se o conhecimento de que a radiação eletromagnética assume comportamento dual onda-partícula em razão da elaboração do postulado de Louis de Broglie no século XX.⁹

A Figura 2 mostra a faixa de radiação que vai dos raios gama, com comprimento de onda de menores que 1 Å, até as ondas de rádio, que podem ter comprimentos de onda de centenas de metros.¹⁰ Objetos que absorvem radiação na faixa do visível, entre 380 nm e 760 nm, tem cor. A cor percebida é uma função do comprimento de onda da luz, e a variação deste é o que difere na percepção de coloração. Um objeto, por exemplo, que absorve radiação no comprimento de onda de 700 nm (faixa do vermelho), reflete todas as outras cores visíveis. O resultado disto é a visualização de uma cor complementar. A relação entre cor absorvida e visualizada é convenientemente organizada em um círculo, conhecido por disco de Newton, onde a cor aparente é representada ao oposto da cor absorvida (Figura 3).

Figura 2: Espectro eletromagnético em função de frequência e comprimento de onda.

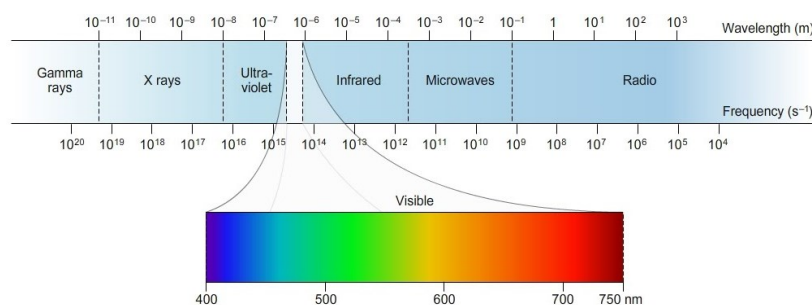
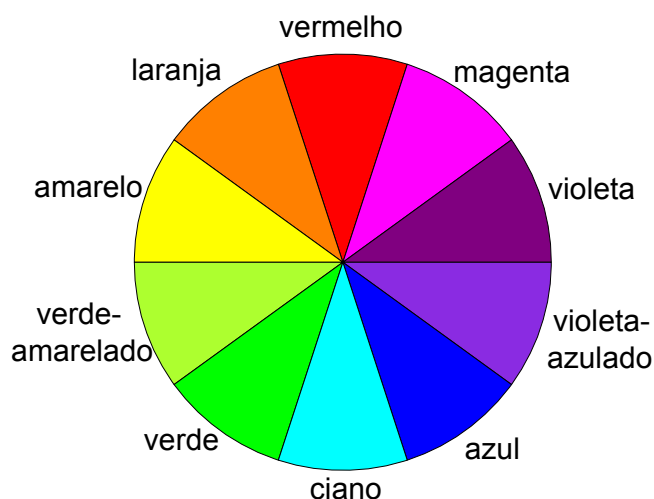


Figura 3: Ilustração da relação entre cor absorvida e aparente.



Ao incidir radiação através de átomos e moléculas, parte é absorvida, de modo que a radiação residual produz um espectro com intervalos transparentes, denominado espectro de absorção.¹¹ A absorção de energia faz com que átomos e moléculas passem de um estado de energia fundamental para um estado de energia excitado, onde a energia da radiação absorvida é igual a diferença de energia entre os estados fundamental e excitado (Figura 4).¹¹

Figura 4: Representação de excitação eletrônica por absorção de radiação.



A análise do espectro visível de absorção para átomos e moléculas provou-se uma ferramenta muito útil no estudo das transições eletrônicas e na identificação de elementos e compostos.⁷ Após o estudo de August Beer que relacionava a absorção da luz com a concentração da solução, os primeiros instrumentos que se basearam neste princípio, conhecidos como comparadores de cor, foram desenvolvidos.⁷ O usuário comparava visualmente a luz transmitida entre a amostra e uma solução padrão, ajustando manualmente o caminho óptico de ambas as soluções até que ambas apresentassem mesma intensidade.⁷

Nos anos 1930 foi desenvolvido o primeiro espectrofotômetro, instrumento que permitia a análise de absorção espectral para um específico comprimento de onda.⁷ A absorção detectada (Abs) segue o padrão observado por Beer, sendo proporcional a concentração da solução (c), a absorvidade molar intrínseca do átomo ou molécula (ϵ) e ao caminho óptico da célula de amostragem (l) (Esquema 2).¹² A razão entre a intensidade da radiação transmitida de uma célula (I) pela radiação incidida (I_0) é a transmitância (T), de modo que a absorvância é relacionada ao logaritmo da transmitância (Esquema 2).¹²

Esquema 2: Relação entre absorvância, transmitância e concentração da solução.

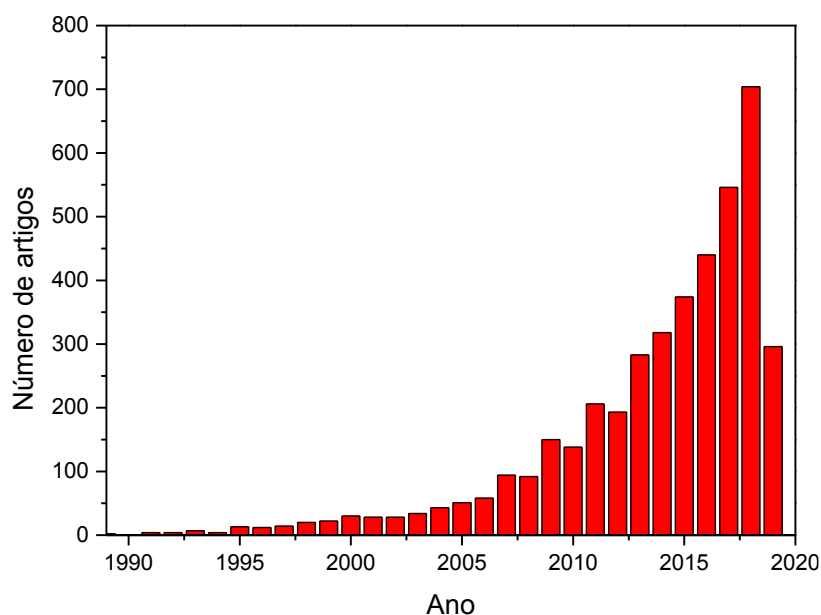
$$Abs = \log \frac{I_0}{I} = -\log T = \epsilon \times l \times c$$

2.3 Medidas quantitativas por imagem

Apesar da espectroscopia UV-Vis ser um método bastante consolidado no meio científico, os equipamentos ainda apresentam um custo de aquisição e de manutenção relativamente alto. Outra desvantagem é a impossibilidade de leitura direta de meios heterogêneos. Isso porque parte da radiação incidida sob uma solução contendo partículas em suspensão sofre desvios de trajetória, de modo que tem-se um erro considerável entre a absorvância real e a medida no processo.¹³ Frente a este fato, há uma frequente busca por métodos de acompanhamento mais rotineiros, rápidos e em tempo real.¹⁴ Considerando que o monitoramento de soluções por imagens ópticas depende apenas da coloração, a turbidez do meio reacional não deve impedir a quantificação de coloração.

Em razão disso, dentre a variedade de métodos alternativos, a análise de coloração por sensores de imagem vem ganhando destaque como medida óptica.^{15,16} Uma busca no banco de dados digital Web Of Science por artigos com os tópicos “*color acquired*” ou “*image sensors*” em “*chemistry analytical*” mostra um crescimento exponencial de publicação ao longo dos anos, sendo que mais de 88% dos artigos foram publicados nos últimos 10 anos (Figura 5).

Figura 5: Distribuição de artigos publicados com temática de uso de imagens digitais para fins analíticos entre os anos 1990 a 2019.



A razão pelo aumento exponencial nesse ramo de estudo é o crescente desenvolvimento tecnológico, de modo que a análise de coloração de soluções é cada vez mais prática e acessível. A tabela abaixo apresenta alguns dos estudos encontrados na literatura em que são utilizadas imagens digitais para fins analíticos, fonte atualmente unânime em análises de coloração (Tabela 1).

Tabela 1: Descrição de estudos e instrumentos utilizados em análise de imagens digitais.

Ano	Estudo	Instrumento	Referência
2012	Discriminação de organofosforados	Scanner	Chulvi ¹⁷
2014	Quantificação de sódio e cálcio em leite em pó	Webcam	Lyra ¹⁸
2015	Monitoramento de porcentagem de oxigênio no ar	Sensor de coloração RGB	Lopez-Ruiz ¹⁹
2015	Quantificação de etanol em bebidas	Câmera digital	Benedetti ²⁰
2017	Determinação de acidez em vinho	Câmera digital	Volmer ²¹
2019	Quantificação de proteínas na escala de microgramas	Smartphone	de Jesus ²²

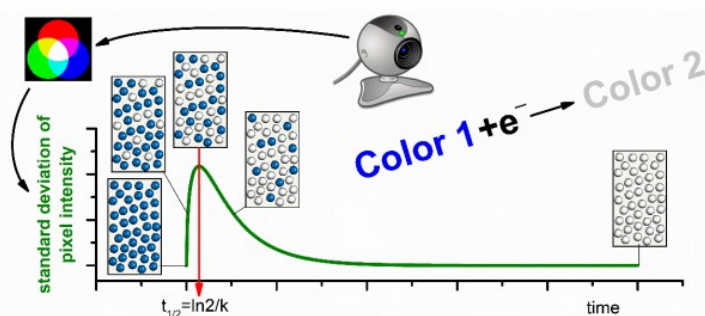
Moraes *et al* propôs uma metodologia de avaliação da velocidade de corrosão de ferro em pregos em água do mar simulada através de imagens digitais obtidas por celular.²³ O ferro do prego em solução é oxidado a Fe(II), que na presença de 1,10-fenantrolina resulta na formação de um complexo solúvel de coloração avermelhada.

Alíquotas da solução foram analisadas em cubetas, onde através da relação de intensidade dos canais G e B do modelo RGB, discutido adiante, foi possível obter um valor de taxa de corrosão bastante similar com o obtido via espectrofotometria de UV-Vis.

Foi desenvolvido recentemente uma metodologia alternativa de monitoramento de escurecimento de vinhos espumantes via *smartphone* por Pérez-Bernal *et al.*²⁴ A metodologia de monitoramento cinético através do canal Blue teve sua precisão comparada a absorção em 420 nm determinada pelo método espectrofotométrico de UV-Vis e à formação de 5-hidroximetilfurfural por HPLC, ambos relativos ao processo de escurecimento do vinho. O método proposto, além de ser concordante com as metodologias já empregadas, evita a necessidade de preparo de amostra e possibilita o monitoramento de múltiplas amostras simultaneamente, atribuindo maior agilidade e acessibilidade ao método.

Em um recente trabalho realizado por Agrisuelas *et al*, foi analisada a transição de coloração de um material electrocrômico por um endoscópio digital (Figura 6).²⁵ Através da variação do potencial do meio, a cinética de mudança da coloração de azul para branco do material é analisada através do desvio padrão de coloração dos canais RGB das imagens digitais obtidas.²⁵ A metodologia permitiu a quantificação da constante de velocidade do processo, sendo que o tempo de meia-vida da cinética pode ser obtido quando o desvio padrão atinge o valor máximo, ou seja, quando metade dos pixels apresenta coloração azul e a outra metade branco.²⁵

Figura 6: Representação do gráfico obtido do desvio padrão dos pixels em relação ao tempo de transição de coloração do material electrocrômico. (Retirado da referência 25)



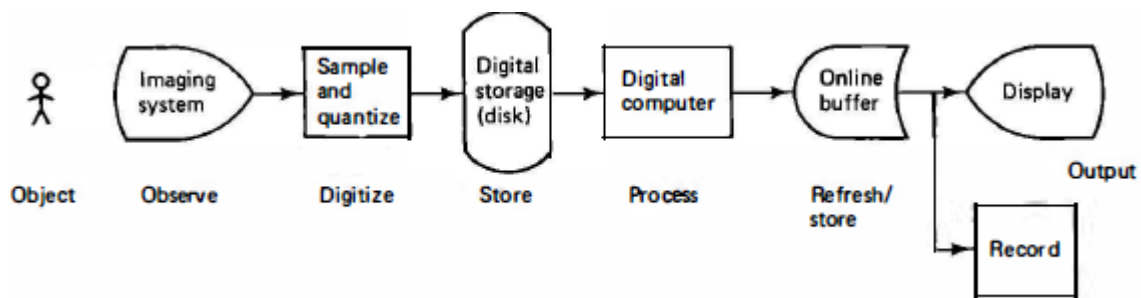
Os exemplos descritos acima são os únicos encontrados na literatura em que imagens digitais são utilizadas para o monitoramento cinético de uma reação química. Considerando a importância dos estudos cinéticos para o desenvolvimento de novos catalisadores e entendimento das reações químicas, é surpreendente que o

monitoramento cinético por imagens digitais ainda não tenha sido vastamente explorado.

2.4 Imagens digitais e o modelo RGB

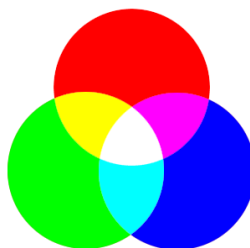
A digitalização de imagens se refere a transcrição de uma imagem de duas dimensões para um computador, onde a imagem digital processada é uma matriz de números reais ou complexos representada por um número finito de bits.²⁶ Ou seja, a digitalização de imagens é a tradução de coloração para números, para então serem armazenados na memória do dispositivo. A imagem processada é armazenada em pixels, o menor elemento de exibição em uma imagem. Cada pixel apresenta um valor específico que determina a aparência de coloração.²⁶ Para a exibição, o monitor atualiza os pixels a 30 frames/s para produzir uma exibição visualmente contínua (Figura 7).²⁶

Figura 7: Sequenciamento do processamento de imagens digitais. (Retirado da referência 26)



A coloração da imagem pode ser representada por diferentes modelos. Os pixels utilizados em televisores e monitores são decompostos em *Red*, *Green* e *Blue* (RGB), onde cada canal tem intensidade variável entre 0 a 255 (Figura 8).²⁷ Esse modelo mimetiza como os humanos detectam coloração através da retina, onde os sensores são praticamente nas mesmas regiões.^{27,28} O modelo RGB é definido como aditivo porque uma cor composta é obtida através da combinação linear das três componentes.²⁷ Dessa forma, até 256^3 cores (mais de 16 milhões) são obtidas.²⁶

Figura 8: Representação de mistura aditiva dos canais RGB.

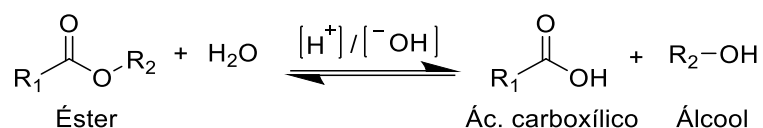


É frequente a utilização de *softwares* para análises de coloração das imagens obtidas. O *software* tem como objetivo a leitura de uma área selecionada de um conjunto de imagens e a análise dos valores de RGB para cada imagem, reportando os dados da análise em um arquivo.²⁹ Os dados podem então ser transcritos para *softwares* gráficos para posterior análise quantitativa.

2.4 Hidrólise de ésteres

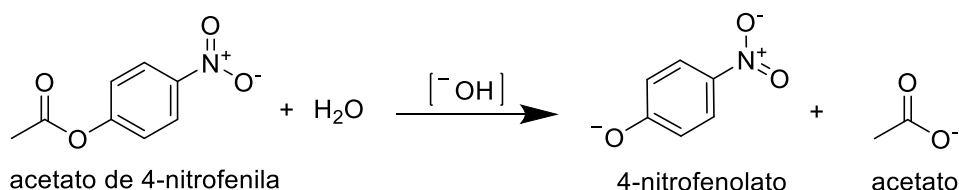
Uma reação de hidrólise é uma reação com a água onde uma ou mais ligações são quebradas no reagente.³⁰ Grupos ésteres são, em geral, lentamente hidrolisados na presença de água. Entretanto, a velocidade da reação pode ser catalisada por H⁺ ou promovida por OH⁻ (Esquema 3). Portanto, nas condições extremas de pH a reação é fortemente acelerada.³¹

Esquema 3: Reação de hidrólise de éster.



Um dos acompanhamentos cinéticos deste trabalho se refere a hidrólise do acetato de 4-nitrofenila em meio básico (Esquema 4). Este substrato é vastamente empregado para testar a atividade catalítica de esterases ou ainda de novos sistemas catalíticos artificiais.^{32,33} A reação tem como produto o 4-nitrofenolato, cuja absorvância máxima de radiação eletromagnética se encontra em 400 nm, exibindo portanto uma coloração amarelada.

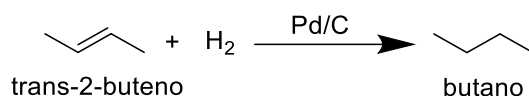
Esquema 4: Reação de hidrólise do acetato de 4-nitrofenila.



2.5 Hidrogenação catalítica

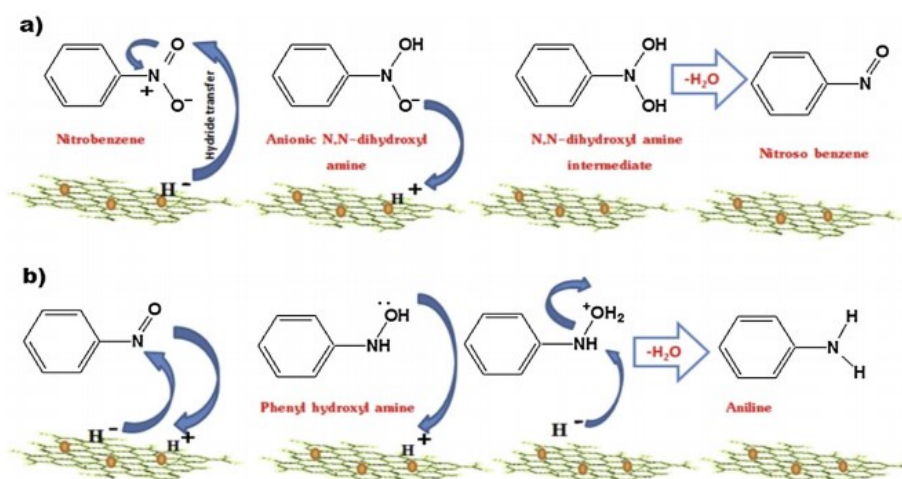
Alguns compostos orgânicos, como alcenos e alcinos, carbonilas e nitroarenos, podem ser reduzidos sob condições apropriadas.³¹ Além de necessitar de uma fonte de hidrogênio, como por exemplo hidrogênio molecular (H₂) ou borohidreto de sódio (NaBH₄), muitas vezes é necessário o uso de catalisadores para que a redução aconteça (Esquema 5).³¹

Esquema 5: Exemplo de reação de hidrogenação catalítica.



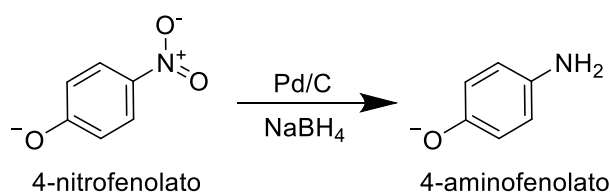
O metal mais comumente utilizado em hidrogenações catalíticas é o paládio, que pode ser encontrado comercialmente adsorvido em carvão, material conhecido como paládio sob carbono (Pd/C).³¹ O sítio ativo do metal é capaz de dissociar hidrogênio molecular, adsorvendo hidrogênio atômico na superfície metálica. No mecanismo de redução de um nitroareno (representado em Figura 9 por nitrobenzeno), primeiramente ocorre a formação do grupo nitroso a partir da transferência de H⁻ e H⁺ para o composto orgânico. O grupo nitroso é atacado por um hidreto seguido por protonação, onde após nova protonação, ataque de hidreto e desidratação a amina aromática é gerada.³⁴

Figura 9: Mecanismo proposto da redução do nitrobenzeno por NaBH₄ na presença de um catalisador de paládio (Retirado da referência 33).



Um dos substratos mais comuns para estudar novos catalisadores para redução é o 4-nitrofenol, cujo produto formado é o 4-aminofenol/4-aminofenolato (Esquema 6), o qual não apresenta coloração apreciável.³⁵ O mesmo substrato será utilizado para as reações de redução acompanhadas neste presente trabalho.

Esquema 6: Reação de redução do 4-nitrofenolato em meio básico.

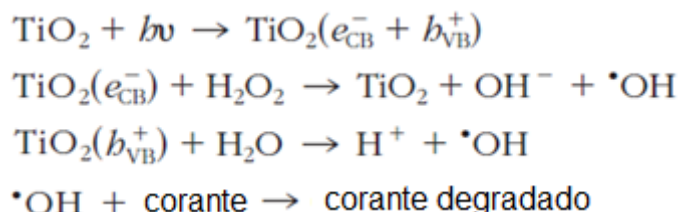


2.6 Reações fotocatalíticas

A presença de corantes em águas residuais industriais vem sendo um grande problema ambiental, tendo em vista que existe a possibilidade de serem convertidos em compostos tóxicos.^{36,37} Usualmente em tratamento industrial, é realizado a separação de corantes por adsorção ou coagulação.³⁶ Entretanto, métodos alternativos mais eficazes podem ser implementados, como os Processos de Oxidação Avançados (POAs), que se baseiam na geração de espécies reativas, como radicais hidroxila, que oxidam rapidamente uma série de compostos orgânicos.³⁶

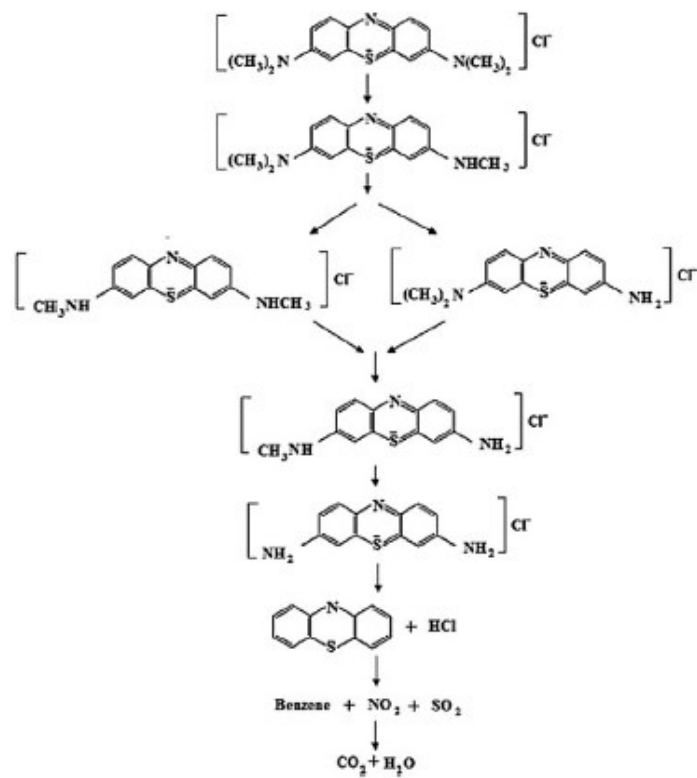
É frequente o uso de fotocatalisadores, como o TiO_2 , para geração mais frequente de radicais livres em solução (Esquema 7). A absorção de radiação UV pelo TiO_2 pode promover um elétron para a banda de condução, e se o “buraco” gerado na banda de valência estiver na superfície do cristal, radicais hidroxila podem ser gerados a partir da água.³⁸ A eficiência como fotocatalisador é incrementada pelo uso de cristais pequenos e de TiO_2 na fase anatase.³⁸ A adição de H_2O_2 ao sistema com TiO_2 aumenta ainda mais a geração de radicais hidroxila, elevando a velocidade reacional.³⁶

Esquema 7: Etapas de degradação de corantes. (Adaptado da referência 36)



O corante empregado neste estudo é o azul de metileno, uma molécula heteropoliaromática que absorve luz visível em 660 nm, tendo portanto coloração azul. Nas primeiras etapas da degradação fotoquímica a coloração azul enfraquece devido a degradação dos grupos metil, resultando em um deslocamento hipsocrômico. As etapas subsequentes degradam o composto em H_2O , CO_2 e outras moléculas inorgânicas incolores (Esquema 8).³⁷

Esquema 8: Estrutura do azul de metileno e suas etapas de fotodegradação. (Retirado da referência 36)



3 Objetivos

3.1 Objetivo Geral

Desenvolvimento de uma metodologia de monitoramento reacional em tempo real utilizando como resposta de concentração de reagentes ou produtos as imagens digitais obtidas a partir de um *smartphone*.

3.2 Objetivos Específicos

- Obter curvas de calibração da intensidade de cor em função da concentração do 4-nitrofenolato e comparar a metodologia à técnica de espectrofotometria UV-Vis;
- Realizar o estudo da dependência da intensidade RGB do 4-nitrofenolato em função da variação de parâmetros experimentais;
- Desenvolver o estudo cinético de reações homogêneas e heterogêneas utilizando as imagens digitais obtidas.

4 Materiais e métodos

4.1 Solventes e reagentes

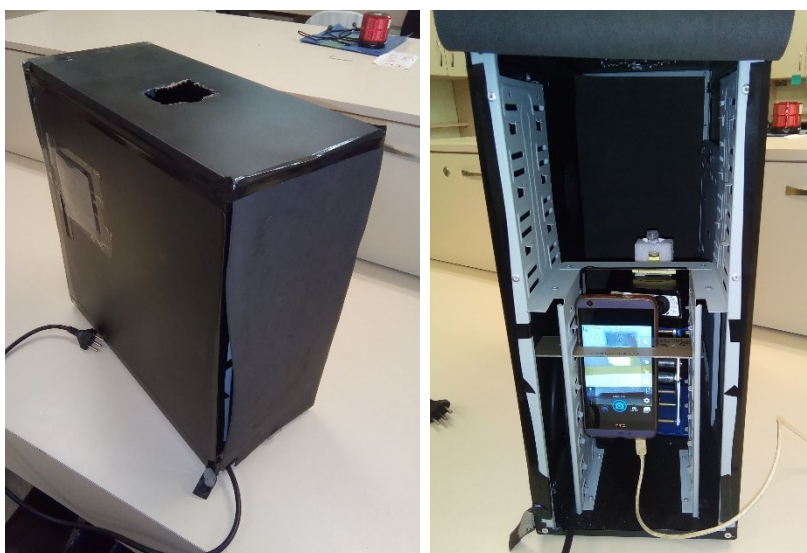
Todos os solventes e reagentes utilizados foram obtidos comercialmente, com exceção do acetato de 4-nitrofenila que foi sintetizado em laboratório conforme descrito na literatura.³⁹

Os demais solventes e reagentes são: 4-nitrofenol (Fluka Analytical); Carbonato de sódio anidro P.A. (Vetec); Paládio em carbono 5% (Sigma-Aldrich); Hidróxido de potássio (Neon); Borohidreto de sódio P.S. (Vetec); Acetato de sódio P.A. trihidratado (Vetec); Óxido de titânio (IV) anatase (Sigma-Aldrich); Azul de metileno (Sigma-Aldrich); H₂O₂ 35% (CRQ).

4.2 Desenvolvimento do sistema de monitoramento fotográfico

O sistema de monitoramento via *smartphone* foi construído no interior de um gabinete de computador para isolar a amostra da luz exterior (Figura 10). Dentro do gabinete colocou-se um agitador magnético sobre um suporte elevatório sobre o qual foi posicionado o frasco de forma alinhada à câmera do celular. Para o monitoramento cinético da degradação do azul de metileno, conforme descrito posteriormente, utilizou-se uma luz negra Taschibra TKT 26-2 SHY 26 W no interior do sistema.

Figura 10: Sistema de monitoramento fotográfico.



4.3 Medidas cinéticas via espectrofotometria UV-Vis

As análises espectrofotométricas foram realizadas através de um espectrofotômetro de UV-Vis Varian Cary 50 em cubetas de quartzo. A reação de

hidrólise do acetato de 4-nitrofenila foi realizada diretamente na cubeta. Já para as reações de redução do 4-nitrofenol e degradação do azul de metileno, alíquotas foram retiradas das reações monitoradas por smartphone, seguido de centrifugação e leitura em cubetas apropriadas.

4.4 Smartphone utilizado

Para a captura de imagens foi utilizado o smartphone HTC Desire 626s com câmera de resolução 8 megapixels. A iluminação do sistema reacional foi realizada pelo *flash* instantâneo do próprio telefone. Parâmetros como ajuste de exposição a luz e foco foram fixadas para as análises.

4.5 Softwares

Para a coleta das fotos, foi utilizado o aplicativo OpenCamera para plataforma Android. Para o tratamento dos dados foi utilizado o *software open source* ImageJ (análise de intensidade dos canais RGB das imagens digitais) e os *softwares* Origin e Excel para o processamento dos valores de intensidade gerados.

4.6 Procedimento experimental

4.6.1 Reprodutibilidade do método

Realizou-se a confecção de curvas de calibração a partir de imagens geradas em função da adição progressiva de 10 μL de um padrão de 4-nitrofenol 1,58 mmol L^{-1} a uma solução de 3 mL de 0,01 mol L^{-1} de KOH em um frasco de 5 mL com 1,6 cm de diâmetro. O procedimento foi realizado em triplicata, com o frasco mantido a uma distância de 15 cm do *smartphone* aplicando-se um zoom x4.

O perfil das curvas de calibração foi analisado em função da variação dos seguintes parâmetros: zoom da câmera, distância do frasco em relação a câmera e diâmetros do frasco reacional. Curvas de calibração foram realizadas variando o zoom em x1, x2, x3 e x4 e mantendo-se uma distância fixa de 15 cm entre a câmera e um frasco de 5 mL. Mantendo constante um zoom de x4, foi estudado o perfil para distâncias de 10, 15 e 20 cm do frasco de 5 mL em relação a câmera. Por fim, realizou-se a confecção de curvas de calibração em um frasco de 5 mL com 1,6 cm de diâmetro, em um béquer de 50 mL com 3,7 cm de diâmetro e em um béquer de 100 mL com 4,9 cm de diâmetro, onde foi mantido fixa a distância de 15 cm e zoom x4.

4.3.2 Monitoramento cinético da hidrólise do acetato de 4-nitrofenila

A cinética de hidrólise do acetato de 4-nitrofenila foi realizada a partir da adição de 20 μL de uma solução de 5 mmol L^{-1} do éster em 3 mL de uma solução 0,01 mol L^{-1} de carbonato de sódio pH 9,95 em um frasco de 1,6 cm de diâmetro. O monitoramento em triplicata da reação a temperatura ambiente por imagens digitais foi realizada com uma frequência de 2 fotos/minuto simultaneamente ao monitoramento via espectrofotometria UV-Vis.

4.3.3 Monitoramento cinético da redução do 4-nitrofenolato

Agitou-se magneticamente uma solução de 11 mg de Pd/C 5% em 100 mL 0,1 mol L^{-1} de KOH pH 13 e 0,661 mmol L^{-1} de NaBH_4 por 10 minutos em um béquer de 4,9 cm de diâmetro a 15 cm de distância da câmera. Em seguida, iniciaram-se as medidas cinéticas por *smartphone* com uma frequência de 2 fotos/minuto após a adição de 4-nitrofenol, tendo este uma concentração inicial no meio de 0,011 mmol L^{-1} . A reação foi realizada em triplicata sem controle de temperatura (ambiente). Alíquotas de 1 mL foram retiradas da reação a cada 5 minutos durante 15 minutos e uma alíquota em 60 minutos. As amostras foram centrifugadas a 6000 rpm por 30 segundos para então serem lidas no espectrofotômetro UV-Vis.

4.3.4 Monitoramento cinético de degradação do azul de metileno

Em um béquer de 4,9 cm de diâmetro dispersou-se 0,3 g de TiO_2 anatase em uma solução contendo 3 mL de H_2O_2 35% e 97 mL de 0,01 mol L^{-1} de acetato de sódio pH 5,5. Após a adição de 0,8 mL de solução 3,13 mmol L^{-1} de azul de metileno sob agitação magnética e iluminação de lâmpada UV, iniciou-se o monitoramento cinético via *smartphone* com frequência de 1 foto/minuto com distância entre frasco e câmera de 15 cm. A reação foi realizada em triplicata, sendo que em uma delas foi retirado alíquotas a cada 5 minutos, centrifugadas a 14500 rpm por 10 minutos seguido de análise espectrofotométrica UV-Vis.

4.5 Segurança no laboratório e gerenciamento de resíduos

Todas as etapas realizadas em laboratório necessitaram do uso de Equipamentos de Proteção Individual (EPI), como guarda-pó de algodão com mangas compridas, óculos de proteção para olhos e roupa adequada para a proteção do corpo como calça e sapatos fechados. O manuseio de solventes voláteis e compostos

cancerígenos foi realizado apenas em capelas de exaustão com o uso de luvas protetoras.

Solventes como etanol puderam ser destilados para uso posterior. Em caso de inviabilidade, os resíduos líquidos foram armazenados de acordo com as seguintes classificações: solvente aquoso, solvente halogenado e solvente não-halogenado.

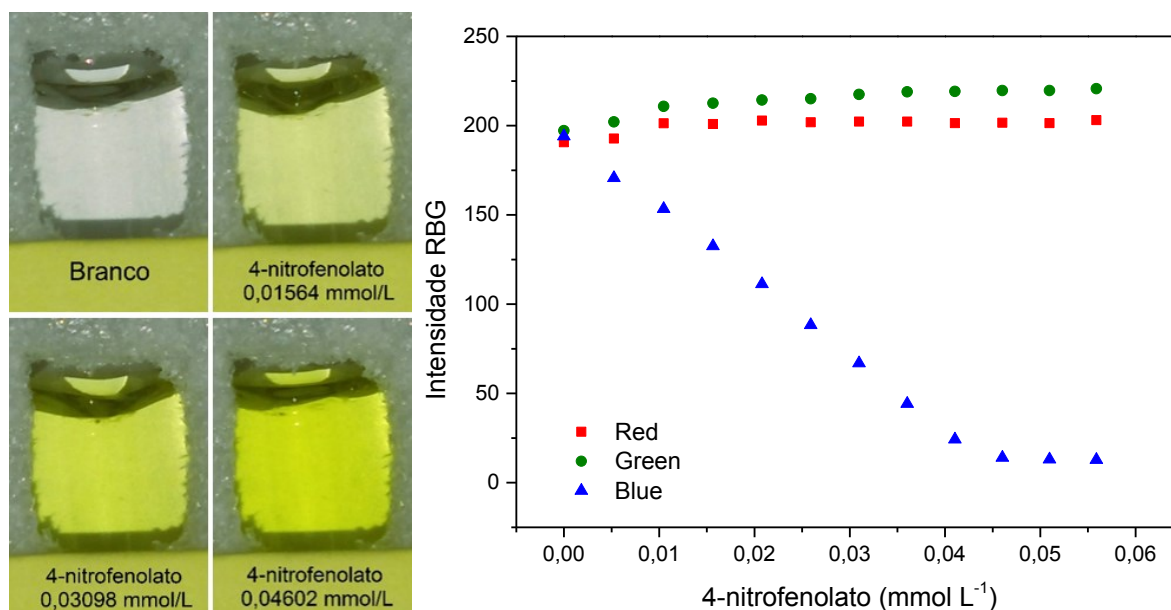
5 Resultados e discussão

5.1 Reprodutibilidade da metodologia

Conforme citado anteriormente, o emprego de imagens digitais para fins analíticos vieram a ser cada vez mais utilizadas ao longo dos anos. Entretanto, pouquíssimos trabalhos de monitoramento cinético de reações químicas através de imagens digitais foram reportados, não havendo estudos acerca de meios heterogêneos, enfatizando a importância do estudo inédito realizado.

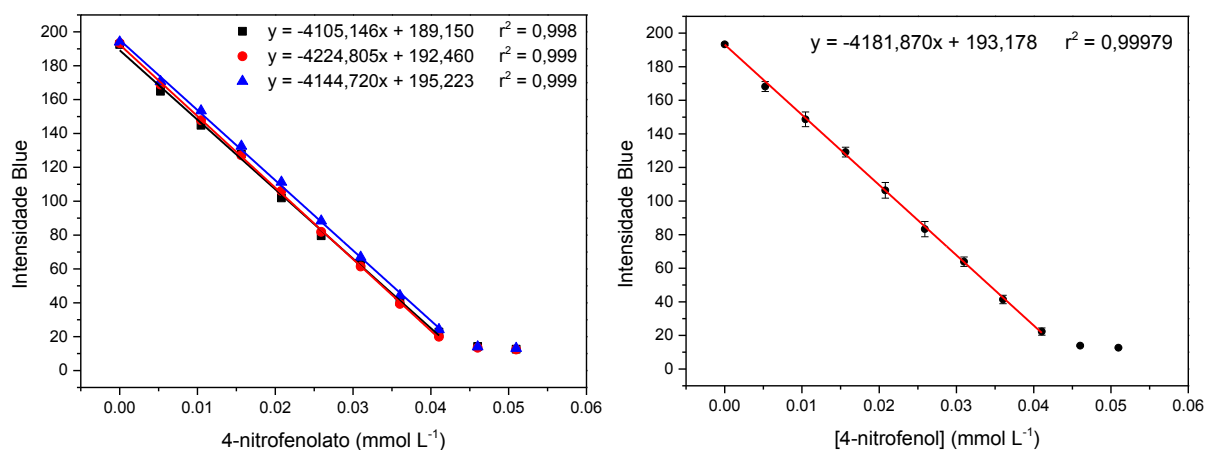
Em um primeiro momento, a fim de se provar a eficiência do método utilizado, realizou-se o estudo de reprodutibilidade da quantificação do 4-nitrofenolato, assim como o efeito de possíveis variáveis na análise quantitativa. O mensuramento do corante foi verificado pela variação da intensidade nos canais RGB para incrementos na concentração de 4-nitrofenolato. Com o acréscimo da concentração do corante, há um aumento na intensidade da coloração amarela da solução, de modo que esperasse uma diminuição na intensidade para o canal Blue e intensidades constantes de Red e Green. Fato este que foi comprovado via imagens digitais, onde observou-se um decréscimo gradual do canal Blue com o aumento da concentração de 4-nitrofenolato, sendo que os canais Red e Green praticamente não apresentaram variação de intensidade (Figura 11). Desse modo, em todas as análises de reprodutibilidade do método, assim como o monitoramento cinético para sistemas onde a sonda utilizada foi o 4-nitrofenolato, utilizou-se a variação do canal Blue para informações quantitativas.

Figura 11: Seleção de imagens digitais utilizadas para a confecção das curvas de calibração de 4-nitrofenolato em função da intensidade do canal Blue (esquerda) e variação de intensidade dos canais RGB com o acréscimo de concentração de 4-nitrofenolato (direita).



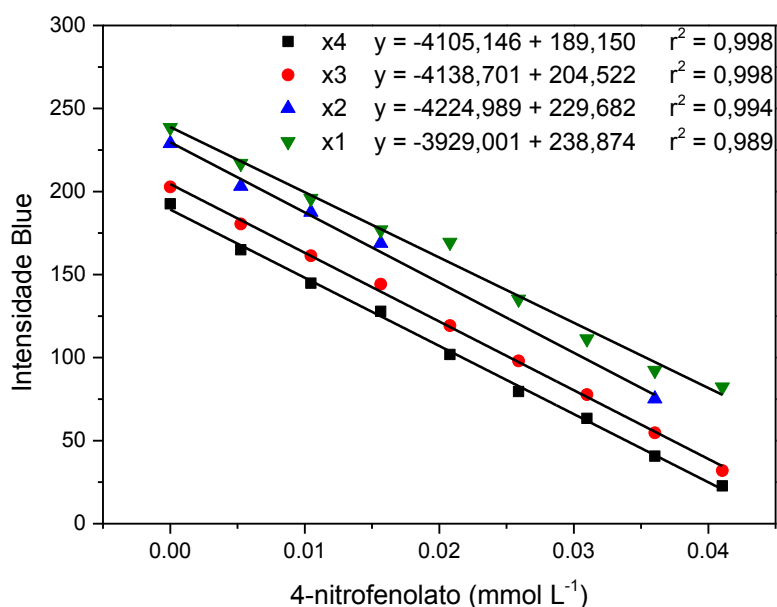
A reprodutibilidade da metodologia foi avaliada pela confecção em triplicata de curvas de calibração para o 4-nitrofenolato, sendo que os parâmetros variáveis estudados foram mantidos constantes. Através das medidas em triplicada, estimou-se a reprodutibilidade por linearização da média e desvio padrão de intensidade do canal Blue entre as três análises, a partir do qual obteve-se uma reta com excelente ajuste de pontos, onde o coeficiente de determinação obtido foi de 0,99979, indicando uma alta reprodutibilidade para a metodologia (Figura 12). Verificou-se para todas as curvas de calibração uma descontinuidade da linearidade a partir de concentrações pouco acima de 0,04 mmol L⁻¹ de 4-nitrofenolato. Esse fato está atrelado a saturação da coloração na imagem obtida digitalmente. Assim, para todas as cinéticas avaliadas, estudou-se previamente a faixa linear de intensidade RGB para o corante a ser analisado nas determinadas condições experimentais. Estimou-se para a curva de calibração obtida uma faixa de detecção de 4-nitrofenolato com concentrações de 0,00111 mmol L⁻¹ até 0,04104 mmol L⁻¹.

Figura 12: Curvas de calibração de 4-nitrofenolato individuais (esquerda) e linearização da média dos valores (direita).



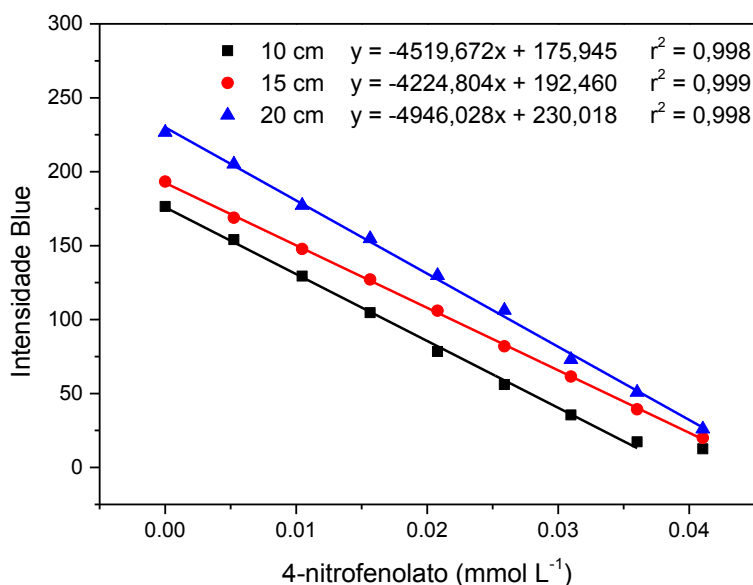
A variação do zoom das imagens digitais para uma mesma solução mostrou que apesar da sensibilidade da curva não se alterar significativamente, uma mesma concentração de corante pode apresentar valores ligeiramente diferentes de intensidade RGB em função de diferentes valores de zoom (Figura 13 e Figura A do Apêndice).

Figura 13: Curvas de calibração de 4-nitrofenolato para diferentes valores de zoom aplicados.



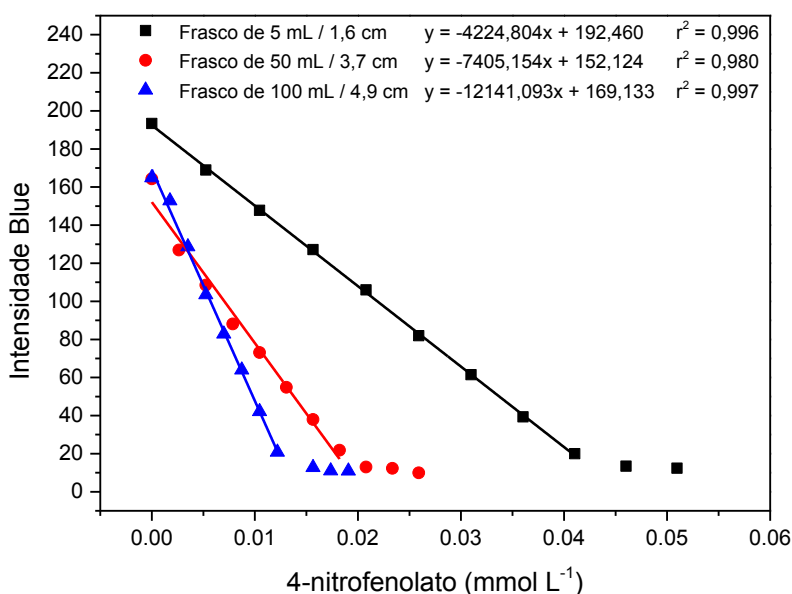
A necessidade de manter uma mesma distância entre frasco e câmera se mostra ainda mais necessária. O estudo indicou sensibilidades ligeiramente distintas além de diferentes coeficientes lineares para os perfis relacionados a variação de distância, tal como observado para a variação de zoom (Figura 14 e Figura B do Apêndice).

Figura 14: Curvas de calibração de 4-nitrofenolato para diferentes distâncias entre frasco e câmera.



A alteração do diâmetro do frasco analisado evidêcia uma alta dependência da sensibilidade do perfil linear com o tamanho do frasco. O frasco de maior diâmetro apresenta saturação de intensidade RGB em concentrações mais baixas de corante, enquanto que para o frasco de menor diâmetro o inverso se aplica (Figura 15 e Figura C do Apêndice). Isso pode ser explicado pela relação de proporcionalidade entre o caminho óptico (análogo ao diâmetro do frasco) e a absorvância. Sendo assim, desvios de linearidade ocorrem em frascos com maiores diâmetros para concentrações mais baixas de corante em razão do ponto limite de saturação de coloração ocorrer justamente para menores concentrações.

Figura 15: Curvas de calibração de 4-nitrofenolato para diferentes frascos.



Com base nos resultados obtidos a partir da variação dos parâmetros anteriores, as análises cinéticas posteriores tiveram tais parâmetros estudados mantidos constantes para um mesmo conjunto de análise.

5.2 Monitoramento cinético da hidrólise do acetato de 4-nitrofenila

O estudo cinético primeiramente realizado foi a hidrólise do acetato de 4-nitrofenila em meio básico, uma reação homogênea. A reação tem como produto o 4-nitrofenolato, corante amarelado com comprimento de onda máximo em 400 nm. A exatidão do método empregado foi então comparada com a técnica de espectrofotometria de UV-Vis.

O monitoramento da reação foi realizado simultaneamente em três frascos, com concentração inicial do éster de $33,11 \mu\text{mol L}^{-1}$, onde as mesmas condições experimentais foram empregadas para uma reação monitorada por espectrofotometria UV-Vis. O ajuste de *pseudo*-primeira ordem para a reação mostrou-se eficiente tendo em vista coeficientes de determinação maiores que 0,998 para as três curvas (Figura 16). O método provou-se tão exato quanto a espectrofotometria de UV-Vis, tendo em vista a proximidade entre as constante de velocidade média da técnica por imagens digitais com a da espectrofotometria, $0,018543 \text{ min}^{-1}$ e $0,01848 \text{ min}^{-1}$, respectivamente (Figura 17). Portanto, uma diferença de menos de 1% em valor absoluto.

Figura 16: Seleção de imagens digitais utilizadas para o monitoramento cinético da hidrólise do acetato de 4-nitrofenila (esquerda) e perfil cinético da hidrólise do acetato de 4-nitrofenila via smartphone (direita).

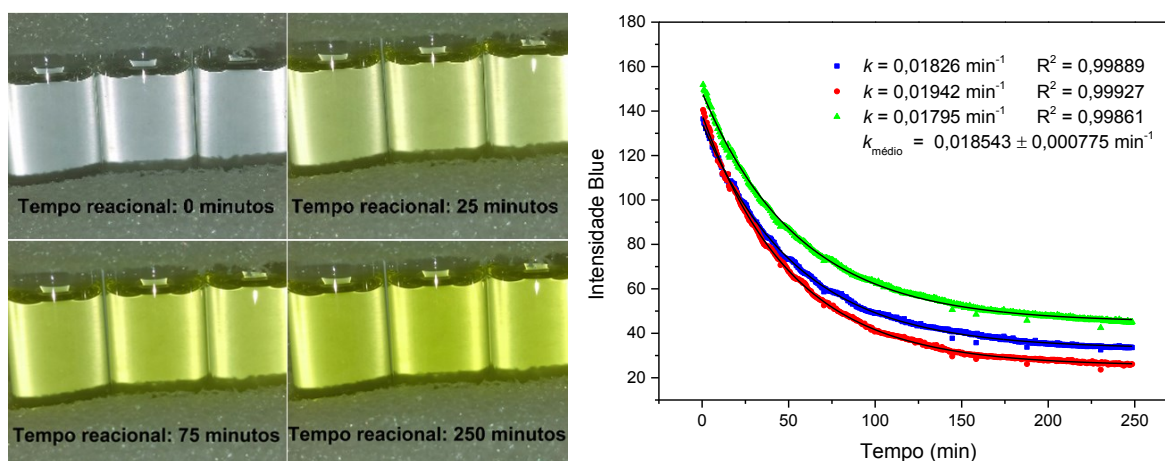
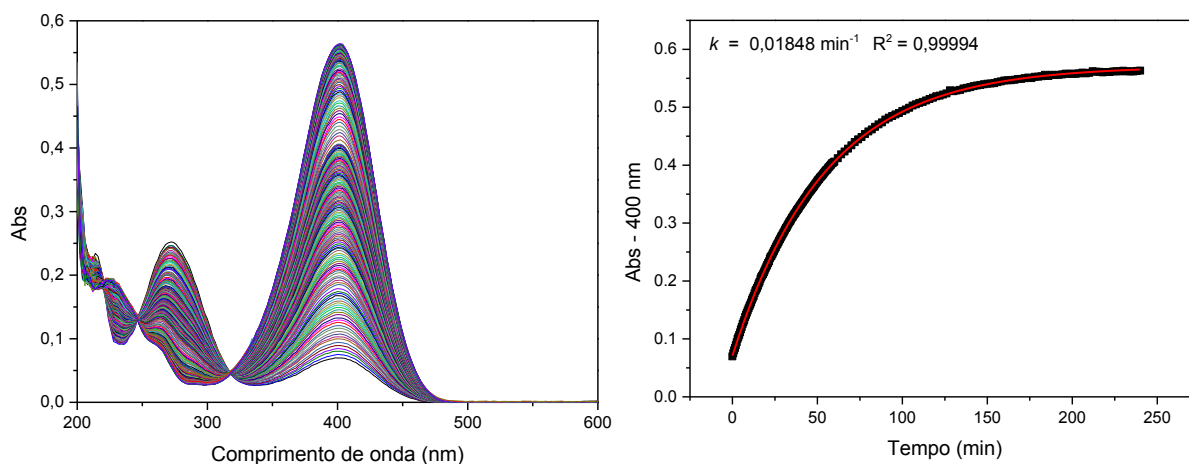


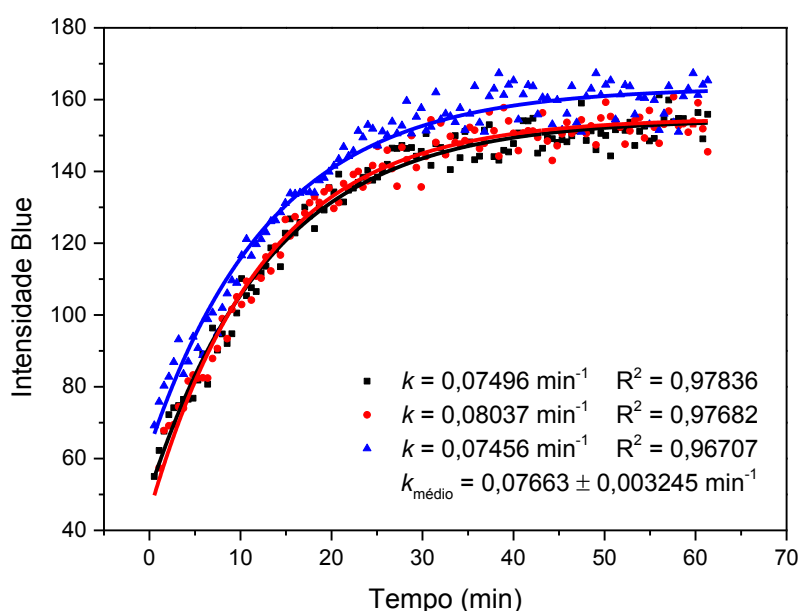
Figura 17: Conjuntos de espectros sequenciais para hidrólise do acetato de 4-nitrofenila (esquerda) e perfil de absorbância em 400 nm em função do tempo (direita).



5.3 Monitoramento cinético da redução do 4-nitrofenolato

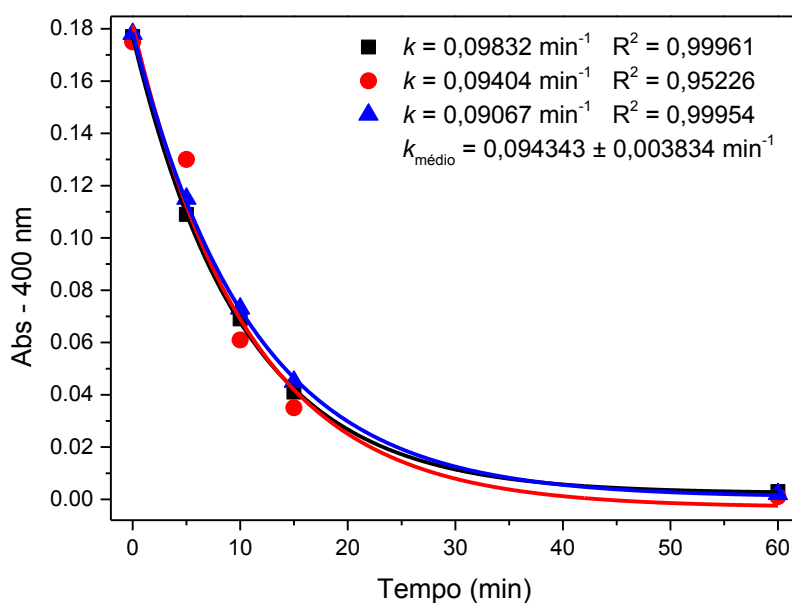
A primeira abordagem de monitoramento cinético de meios heterogêneos é a redução do grupo nitro do 4-nitrofenolato na presença do catalisador heterogêneo Pd/C. O monitoramento cinético desta reação foi realizado em um béquer de 100 mL com concentração inicial de substrato de $0,011 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Figura D do Apêndice). A escolha desse volume consideravelmente grande quando comparado à hidrólise descrita para o acetato de 4-nitrofenila é devido a necessidade de retirada de alíquotas para análises espectrofotométricas. As três reações realizadas apresentaram bom coeficiente de determinação (maiores que 0,967) para o ajuste da concentração do reagente (4-nitrofenolato) em função do tempo em um perfil de *pseudo*-primeira ordem (Figura 18). A metodologia de monitoramento provou-se eficiente, apresentando desvio padrão bastante baixo entre as medidas (4,235%), evidenciando o fato de que o processo reacional se enquadra em um modelo de *pseudo*-primeira ordem. A razão pela qual o coeficiente de determinação desta reação é ligeiramente menor do que o apresentado pelas demais reações analisadas é devido a presença de material particulado em solução aliada a constante formação de bolhas em solução, fatores que interferem na detecção da intensidade RGB.

Figura 18: Perfil cinético da redução do 4-nitrofenolato via smartphone.



Para o ajuste da absorvância em 400 nm lida via espectrometria UV-Vis em função do tempo através do modelo de *pseudo-primeira* ordem, calculou-se uma média de constante de velocidade consideravelmente maior em relação a técnica por imagens digitais (Figura 19). A diferença nas constantes de velocidade observadas pode ser explicada pelo fato que durante a centrifugação das alíquotas a reação continuou prosseguindo, uma vez que não realizado o quenching da reação.

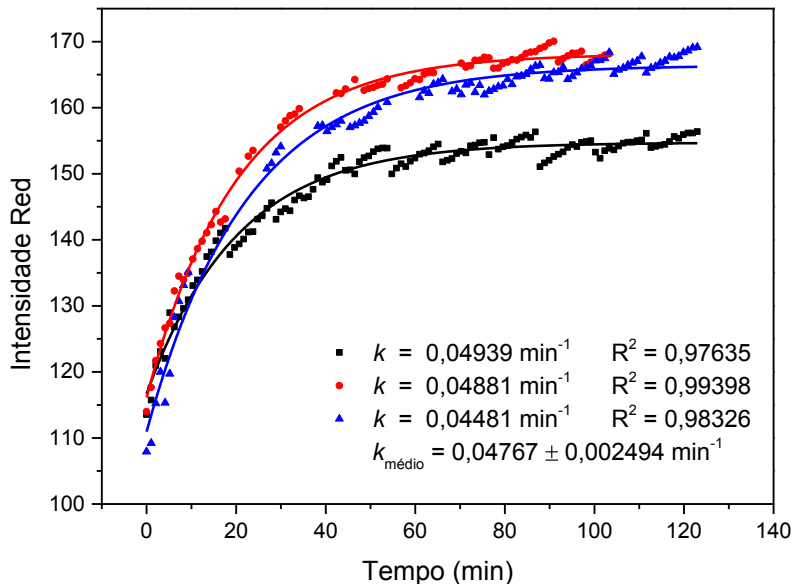
Figura 19: Perfil cinético da redução do 4-nitrofenolato via espectrofotometria UV-Vis.



5.4 Monitoramento cinético da degradação do azul de metileno

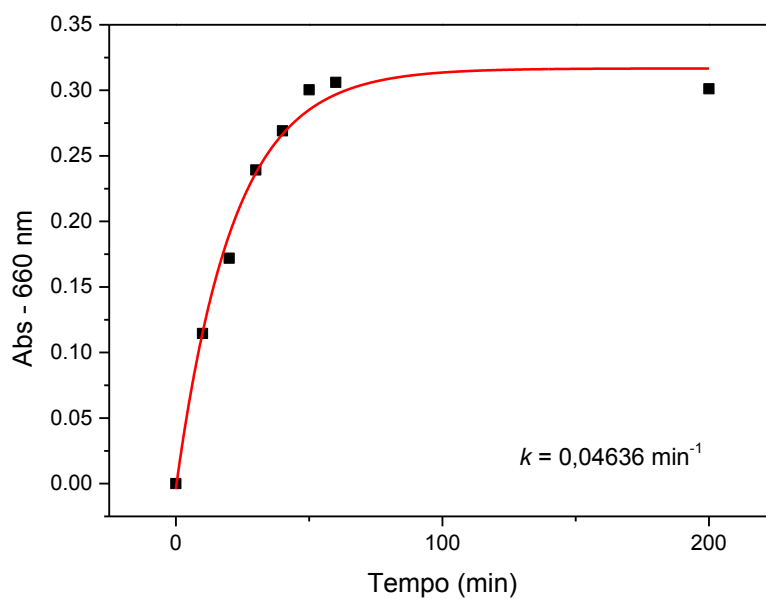
De forma similar a reação anteriormente descrita, o monitoramento de degradação do azul de metileno foi realizado em um béquer de 100 mL, com concentração inicial de substrato de $24,84 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Figura E do Apêndice). A reação foi realizada em triplicata, sendo que em uma delas (curva representada em azul), alíquotas foram retiradas com a finalidade de análise espectrofotométrica de UV-Vis (Figura 20). Todas as reações analisadas obtiveram excelente ajuste dos pontos em um perfil de *pseudo*-primeira ordem para a intensidade do canal Red em função do tempo reacional, sendo observados valores de coeficiente de determinação acima de 0,976. O método provou-se eficiente para o monitoramento desta reação, de modo que as constantes de velocidade calculadas apresentaram valores bastante próximos, com desvio padrão relativamente baixo. O monitoramento desta reação especificamente é ainda mais interessante do que a anterior pelo fato de que o meio reacional é completamente opaco do início ao fim da reação e, apesar disso, a quantificação por coloração não é afetada significativamente.

Figura 20: Perfil cinético da degradação do azul de metileno via smartphone.



A Figura 21 mostra a absorvância em 660 nm para o sobrenadante após a centrifugação. O ajuste não linear resultou em uma constante de velocidade muito parecida com aquelas obtidas pelas imagens digitais, com uma surpreendente diferença de menos de 3%.

Figura 21: Perfil cinético da degradação do azul de metileno via espectrofotometria UV-Vis.



Nesta reação, assim como na redução do 4-nitrofenolato citada anteriormente, a análise via imagens digitais se mostrou uma alternativa muito mais interessante em relação à espectrofotometria. A necessidade de amostragem, o elevado tempo de centrifugação e a inexatidão devido ao *quenching* inadequado foram algumas das desvantagens do método clássico superadas pelo método via imagens digitais.

6 Conclusão

Dentre as principais conclusões deste trabalho, pode-se afirmar que:

- O método por imagens digitais apresentou excelente reprodutibilidade, tendo em vista o baixo desvio padrão entre as curvas de calibração realizadas para o 4-nitrofenolato.
- A metodologia mostrou que a intensidade dos canais RGB são dependentes do zoom, da distância entre frasco e a câmera e do diâmetro do frasco. Desse modo, a necessidade de estudar o efeito de tais parâmetros em um sistema desconhecido é fundamental.
- O monitoramento cinético de reações homogêneas demonstrou excelente precisão, sendo ainda possível o monitoramento de três reações simultaneamente. A média das constantes de velocidade observadas diferiu daquela obtida por espectroscopia UV-Vis por menos de 1%.
- O monitoramento cinético de reações heterogêneas apresentou um número de dados com frequência de tempo inatingível por espectroscopia, de modo que a compreensão do modelo cinético pela análise de imagens digitais é muito mais acessível. Para ambas as reações (redução de 4-nitrofenol e degradação do azul de metileno), o método se apresentou bastante preciso e possivelmente mais exato que a técnica espectrofotométrica, tendo em vista erros associados ao tratamento da amostra antes da leitura no espectrofotômetro.

Sendo assim, o método se provou um excelente substituto e/ou complemento a técnica espectrofotométrica, principalmente no que se refere ao monitoramento de reações heterogêneas, onde, em contrapartida ao método clássico, a análise é feita em tempo real.

7 Referências

1. LAIDLER, K. J. Chemical kinetics and the origins of physical chemistry. *Arch. Hist. Exact Sci.* **32**, 43–75 (1985).
2. LOGAN, S. R. The origin and status of the Arrhenius equation. *J. Chem. Educ.* **59**, 279–281 (1982).
3. KLOSTERGAARD, H. Inversion of sucrose and fructose structure. *J. Chem. Educ.* **53**, 298–299 (1976).
4. ROCHA-FILHO, R. C. Femtoquímica: reações químicas em tempo real. **10**, 14–16 (1999).
5. ANSLYN, E. V. & DOUGHERTY, D. A. *Modern physical organic chemistry*. (University Science, 2006).
6. ATKINS, P. W. & De PAULA, J. *Physical chemistry*. (W.H. Freeman, 2010).
7. THOMAS, N. C. The early history of spectroscopy. *J. Chem. Educ.* **68**, 631–634 (1991).
8. MOURA, B. A. & BOSS, S. L. B. Thomas Young e o resgate da teoria ondulatória da luz: Uma tradução comentada de sua Teoria Sobre Luz e Cores. *Rev. Bras. Ensino Física* **37**, 1–24 (2015).
9. ATKINS, P. W. & JONES, L. *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. (Bookman, 2012).
10. ALTEMOSE. Evolution of instrumentation for UV-Visible Spectrophotometry. *Journal of Chemical Education* A216–A223 (1986).
11. PAVIA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S. & VYVYAN, J. R. *Introdução a espectroscopia*. (Cengage Learning, 2015).
12. SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J. & CROUCH, S. R. *Fundamentos de química analítica*. (Thomson, 2006).
13. SHAW, D. J. *Introduction to colloid and surface chemistry*. (Butterworth-Heinemann, 1992).
14. MONDLOCH, J. E., YAN, X. & FINKE, R. G. Monitoring Supported-Nanocluster Heterogeneous Catalyst Formation: Product and Kinetic Evidence for a 2-Step, Nucleation and Autocatalytic Growth Mechanism of Pt(0)_n Formation from H₂ PtCl₆ on Al₂O₃ or TiO₂. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6389–6396 (2009).
15. MOURA, H. de S. R. P. Uso de imagens digitais para detecção de luminescência em sistemas microfluídicos de análise. *Tese Doutorado Em Química – Universidade Fed. Brasília Inst. Quím. DF 100* (2016).
16. CAPITÁN-VALLVEY, L. F. *et al.* Recent developments in computer vision-based analytical chemistry: A tutorial review. *Anal. Chim. Acta* **899**, 23–56 (2015).

17. CHULVI, K. *et al.* Discrimination of nerve gases mimics and other organophosphorous derivatives in gas phase using a colorimetric probe array. *Chem. Commun.* **48**, 10105–10107 (2012).
18. LYRA, W. S. *et al.* Determination of sodium and calcium in powder milk using digital image-based flame emission spectrometry. *Anal Methods* **6**, 1044–1050 (2014).
19. LOPEZ-RUIZ, N. *et al.* Wearable System for Monitoring of Oxygen Concentration in Breath Based on Optical Sensor. *IEEE Sens. J.* **15**, 4039–4045 (2015).
20. BENEDETTI, L. P. dos S. *et al.* A digital image-based method employing a spot-test for quantification of ethanol in drinks. *Anal. Methods* **7**, 4138–4144 (2015).
21. VOLMER, D. A. *et al.* Determination of Titratable Acidity in Wine Using Potentiometric, Conductometric, and Photometric Methods. *J. Chem. Educ.* **94**, 1296–1302 (2017).
22. de JESUS, J. R., GUIMARÃES, I. C. & ARRUDA, M. A. Z. Quantifying proteins at microgram levels integrating gel electrophoresis and smartphone technology. *J. Proteomics* **198**, 45–49 (2019).
23. MORAES, E. P., CONFESSOR, M. R. & GASPAROTTO, L. H. S. Integrating Mobile Phones into Science Teaching To Help Students Develop a Procedure To Evaluate the Corrosion Rate of Iron in Simulated Seawater. *J. Chem. Educ.* **92**, 1696–1699 (2015).
24. PÉREZ-BERNAL, J. L. *et al.* The smartphone as an economical and reliable tool for monitoring the browning process in sparkling wine. *Comput. Electron. Agric.* **141**, 248–254 (2017).
25. AGRISUELAS, J., GARCÍA-JAREÑO, J. J. & VICENTE, F. Quantification of electrochromic kinetics by analysis of RGB digital video images. *Electrochem. Commun.* **93**, 86–90 (2018).
26. JAIN, A. K. *Fundamentals of digital image processing*. (Prentice Hall, 1989).
27. PACIORNIK, S. *et al.* Scanner image analysis in the quantification of mercury using spot-tests. *J. Braz. Chem. Soc.* **17**, 156–161 (2006).
28. YAM, K. L. & PAPADAKIS, S. E. A simple digital imaging method for measuring and analyzing color of food surfaces. *J. Food Eng.* **61**, 137–142 (2004).
29. BYRNE, L. *et al.* Digital imaging as a detector for generic analytical measurements. *TrAC Trends Anal. Chem.* **19**, 517–522 (2000).
30. *IUPAC Compendium of Chemical Terminology: Gold Book*. (IUPAC, 2009). doi:10.1351/goldbook
31. BRUICE, P. Y. *Organic chemistry*. (Prentice Hall, 2011).
32. De YAN, H. *et al.* Influence of ammonium salts on the lipase/esterase activity assay using *p*-nitrophenyl esters as substrates: Effect of Ammonium Salts on Lipase/Esterase Activity Assay. *Biotechnol. Appl. Biochem.* **60**, 343–347 (2013).

33. GIUSTI, L. A. *et al.* Polymers containing imidazole groups as nanoreactors for hydrolysis of esters: POLYMERS CONTAINING IMIDAZOLE GROUPS AS NANOREACTORS FOR HYDROLYSIS OF ESTERS. *J. Phys. Org. Chem.* **27**, 297–302 (2014).
34. EL-HOUT, S. I. *et al.* A green chemical route for synthesis of graphene supported palladium nanoparticles: A highly active and recyclable catalyst for reduction of nitrobenzene. *Appl. Catal. Gen.* **503**, 176–185 (2015).
35. LARA, L. R. S. *et al.* The catalytic evaluation of in situ grown Pd nanoparticles on the surface of Fe₃O₄@dextran particles in the p-nitrophenol reduction reaction. *RSC Adv.* **5**, 8289–8296 (2015).
36. AKBAL, F. Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of titanium dioxide under UV and solar light: Effect of operational parameters. *Environ. Prog.* **24**, 317–322 (2005).
37. DARIANI, R. S. *et al.* Photocatalytic reaction and degradation of methylene blue on TiO₂ nano-sized particles. *Optik* **127**, 7143–7154 (2016).
38. KROSCWITZ, J. I. & SEIDEL, A. *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*. (Wiley-Interscience, 2004).
39. SHANGGUAN, S. *et al.* Design, Synthesis and Evaluation of 3-(2-Aminoheterocycle)-4-benzyloxyphenylbenzamide Derivatives as BACE-1 Inhibitors. *Molecules* **18**, 3577–3594 (2013).

8 Apêndice

Figura A – Seleção de imagens digitais utilizadas para a confecção de curvas de calibração de 4-nitrofenolato (Figura 13) em função da intensidade do canal Blue variando zoom, mantendo-se fixo a distância de 15 cm entre a câmera e o frasco de 1,6 cm de diâmetro contendo uma solução 0,05588 mM de 4-nitrofenolato. Da esquerda para a direita: zoom x1; zoom x2; zoom x3; zoom x4.

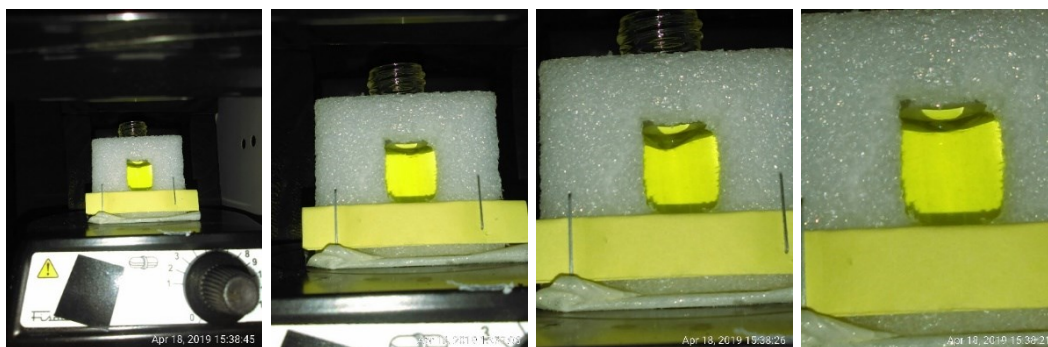


Figura B – Seleção de imagens digitais utilizadas para confecção das curvas de calibração de 4-nitrofenolato apresentadas na Figura 14 em função da intensidade do canal Blue variando distância, mantendo-se fixo o zoom x4 em um frasco de 1,6 cm de diâmetro contendo uma solução 0,05588 mM de 4-nitrofenolato. Da esquerda para a direita: distância de 10 cm; distância de 15cm; distância de 20 cm.

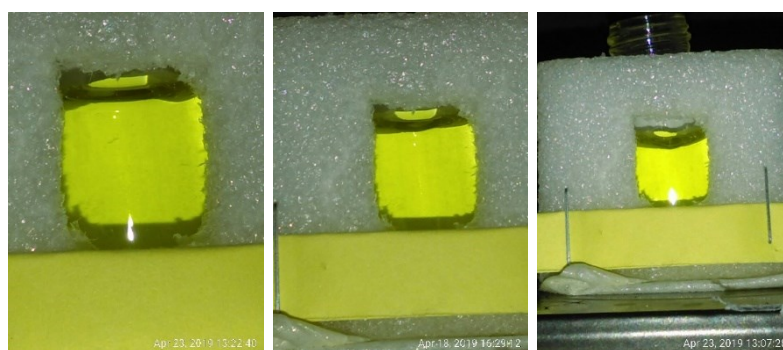


Figura C – Seleção de imagens digitais utilizadas para confecção das curva de calibração de 4-nitrofenolato apresentadas na Figura 15 em função da intensidade do canal Blue variando frasco, mantendo-se fixo a distância entre câmera e frasco de 15 cm, solução 0,05588 mM de 4-nitrofenolato. Da esquerda para a direita: frasco de 5 mL; béquer de 50 mL; béquer de 100 mL.

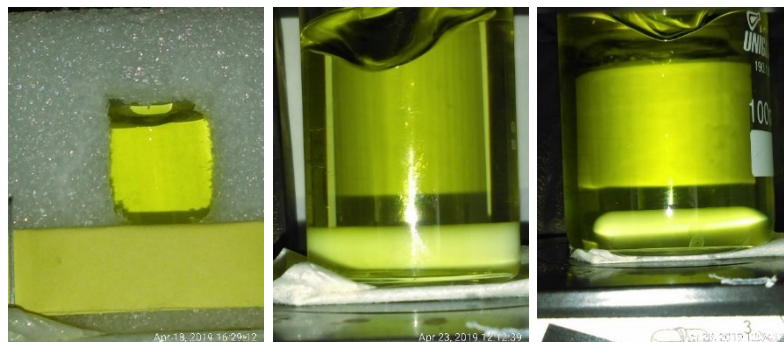


Figura D – Seleção de imagens digitais utilizadas para o monitoramento cinético da redução do 4-nitrofenolato em um frasco de 4,9 cm de diâmetro a 15 cm da câmera, apresentado em Figura 18. Da esquerda para a direita, imagens obtidas em tempo reacional de: 0 min; 5 min; 15 min; 60 min.

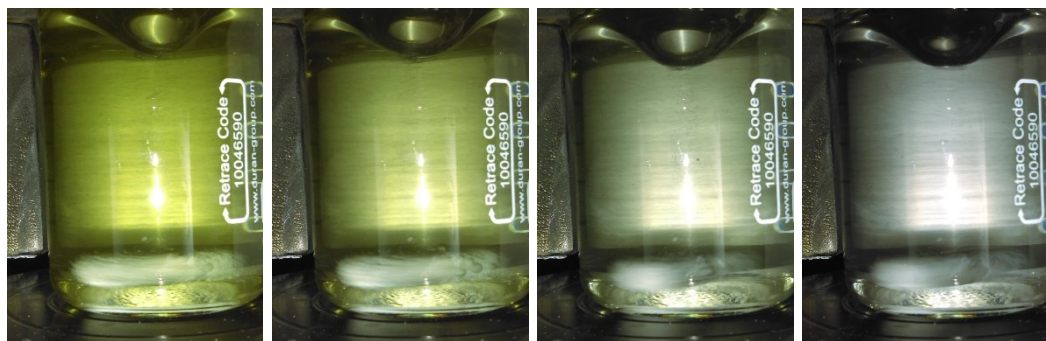


Figura E – Seleção de imagens digitais utilizadas para monitoramento cinético da degradação do azul de metileno em um frasco de 4,9 cm de diâmetro a 15 cm da câmera, apresentado em Figura 20. Da esquerda para a direita, imagens obtidas em tempo reacional de: 0 min; 7 min; 25 min; 120 min.

