

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

EDUARDO CESAR BOFF

**AVALIAÇÃO DE TÉCNICAS DE COLORIMETRIA PARA QUANTIFICAÇÃO DE
CONCENTRAÇÃO APLICADAS À ENGENHARIA QUÍMICA**

FRANCISCO BELTRÃO

2021

EDUARDO CESAR BOFF

**AVALIAÇÃO DE TÉCNICAS DE COLORIMETRIA PARA QUANTIFICAÇÃO DE
CONCENTRAÇÃO APLICADAS À ENGENHARIA QUÍMICA**

**EVALUATION OF COLORIMETRY TECHNIQUES FOR CONCENTRATION
QUANTIFICATION APPLIED TO CHEMICAL ENGINEERING**

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentada como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).
Orientador: Prof. Dr. Wagner da Silveira.
Coorientadores: Prof^ª. Dr^ª. Ana Paula de Oliveira, Prof. Dr. Jonas Joacir Radtke.

FRANCISCO BELTRÃO

2021

EDUARDO CESAR BOFF

**AVALIAÇÃO DE TÉCNICAS DE COLORIMETRIA PARA QUANTIFICAÇÃO DE
CONCENTRAÇÃO APLICADAS À ENGENHARIA QUÍMICA**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentada como requisito para obtenção do título de
Bacharel em Engenharia Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 19 de maio de 2021

Prof. Dr. Wagner da Silveira
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof^a. Dr^a. Ana Paula de Oliveira
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof. Dr. Jonas Joacir Radtke
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

“A folha de aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso”

FRANCISCO BELTRÃO

2021

AGRADECIMENTOS

Sem dúvidas o maior agradecimento de todos se deve a meus pais Valter e Mariza, pela confiança em deixar um jovem rapaz seguir o seu sonho de estudar no curso que sempre desejou, dando todo o apoio incondicional todos estes anos.

Ao meu irmão mais novo Leonardo, que sempre me motiva com sua vontade de aprender coisas novas.

Ao meu orientador Prof. Dr. Wagner da Silveira, por aceitar o desafio de orientar uma ideia por mim proposta.

Aos meus coorientadores Prof(a). Dr(a). Ana Paula de Oliveira, Prof. Dr. Jonas Joacir Radtke, por toda a disponibilidade e prontidão.

A Guilherme Lopes, por mostrar o que é viver a engenharia química.

A Jhefferson Schiavinni, por conseguir transformar o conteúdo de qualquer disciplina em algoritmo.

A Luciano Soave, pela sua capacidade de gerir e propor ideias, bem como preparar o melhor chimarrão para acompanhar a desenvolvimento destas.

A Jaqueline Silva, pela sinergia em todos os trabalhos desenvolvidos juntos.

A Anderson Kalinoski e Patricia Dall'Agnol pelo protagonismo em todas as atividades que estavam envolvidos.

A Romerio Teixeira, o melhor preparador de café e contador de histórias.

A Richard Colombelli e Rafael Santos, por trazerem a filosofia para o dia a dia.

A Leonardo Moreschi, pelas caronas quando o pneu da bicicleta furava e por compartilhar suas curiosidades gastronômicas.

A Rafael Angelin, pela assessoria técnica.

A Dioni Angelin, pelo carinho incondicional e todas as vivências nestes anos.

A todas as amigas que tive a honra de conquistar ao longo do curso.

Aos demais colegas de sala e professores do curso.

A Cristiane Grumm e Adriano Lima, o senso crítico de vocês foi libertador.

A todos que de alguma mínima maneira me conduziram a esta etapa da minha vida.

Approximativ sidera – He brought the star closer.

Joseph von Fraunhofer

As cores trouxeram as estrelas para mais perto de nós
Releitura da obra de Joseph von Fraunhofer (KIRMEIER, 2008)

RESUMO

Técnicas colorimétricas têm apresentado grande desenvolvimento nas últimas décadas devido a miniaturização de instrumentos e expansão das linguagens de programação. Diferentes sistemas têm sido propostos para correlacionar alguma grandeza física com a cor, incrementando a possibilidade de novas técnicas sobre as já existentes em determinadas situações. Este trabalho propõe a aplicação do modelo matemático de escala de cinza e outro derivado deste para correlação com a concentração de diversas soluções com analitos coloridos. Diversas cores foram avaliadas no sistema RGB por sensor de cor compatível com Arduino, por câmera de celular, e por *webcam* associada a algoritmo em linguagem de programação *Python*. Todas as correlações foram comparadas com a espectrofotometria UV-VIS, com os desvios-padrão, vantagens, desvantagens, e limitações de cada uma. Considerando a cor e modelo de melhor correlação experimental, este foi utilizado para a análise de determinação do tempo de residência (DTR) em reatores CSTR e PFR em duas vazões distintas, e também comparados com a espectrofotometria UV-VIS. Para os ajustes em escala de cinza, cada cor em cada metodologia apresentou uma correlação necessário. Para o modelo proposto, todas as cores conseguiram ser representadas, considerando o intervalo de concentração avaliada. Para a DTR, avaliada tanto por espectrofotometria UV-VIS quanto pelo modelo de melhor ajuste para cor do traçador conclui-se que os reatores apresentaram volume morto, mesmo com diferenças significativas entre o tempo calculado por ambas as metodologias.

Palavras-chave: colorimetria; arduino; imagem digital; reatores; distribuição de tempo de residência.

ABSTRACT

Colorimetric techniques have shown great development in recent decades due to the miniaturization of instruments and the expansion of programming languages. Different systems have been proposed to correlate some physical quantity with color, increasing the possibility of new techniques over those already existing in certain situations. This work proposes the application of the gray scale mathematical model and another derived from it for correlation with the concentration of different solutions with colored analytes. Several colors were evaluated in the RGB system by a color sensor compatible with Arduino, by a cell phone camera, and by a webcam associated with an algorithm in the Python programming language. All correlations were compared with UV-VIS spectrophotometry, with the standard deviations, advantages, disadvantages, and limitations of each one. Considering the color and model with the best experimental correlation, it was used for the analysis of determination of residence time (DTR) in CSTR and PFR reactors at two different flow rates, and also compared with UV-VIS spectrophotometry. For grayscale adjustments, each color in each methodology presented a necessary correlation. For the proposed model, all colors were able to be represented, considering the evaluated concentration range. For DTR, assessed both by UV-VIS spectrophotometry and by the best fit model for tracer color, it is concluded that the reactors showed dead volume, even with significant differences between the time calculated by both methodologies.

Keywords: colorimetry; arduino; digital image; reactor; residence time distribution.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Espectro cromático.....	7
Figura 2 – Estrutura genérica de sensor de cor.....	10
Figura 3 – Circuito para detecção de cor.....	14
Figura 4 – Recebimento dos dados pelo sensor de cor.....	21
Figura 5 – Identificação da cor do pixel.....	21
Figura 6 – Média dos desvios padrões para cada cor de cada sensor.....	22
Figura 7– Comparação das curvas de calibração para cor amarela.....	26
Figura 8 – Modelos otimizados por regressão linear múltipla para cor amarela.....	26
Figura 9 - Comparação das curvas de calibração para cor azul.....	28
Figura 10 – Modelos otimizados por regressão linear múltipla para cor azul....	28
Figura 11 – Comparação das curvas de calibração para cor branca.....	30
Figura 12 – Modelos otimizados por regressão linear múltipla para cor branca	30
Figura 13 – Comparação das curvas de calibração para cor azul laranja.....	32
Figura 14 – Modelos otimizados por regressão linear múltipla para cor laranja.....	32
Figura 15 – Comparação das curvas de calibração para cor preta.....	34
Figura 16 – Modelos otimizados por regressão linear múltipla para cor preta..	34
Figura 17 – Comparação das curvas de calibração para cor marrom.....	36
Figura 18 – Modelos otimizados por regressão linear múltipla para cor marrom.....	37
Figura 19 – Comparação das curvas de calibração para cor rosa.....	38
Figura 20 – Modelos otimizados por regressão linear múltipla para cor rosa....	39
Figura 21 – Comparação das curvas de calibração para cor verde.....	41
Figura 22 – Modelos otimizados por regressão linear múltipla para cor verde..	41
Figura 23 – Comparação das curvas de calibração para cor vermelha.....	43
Figura 24 – Modelos otimizados por regressão linear múltipla para cor vermelha.....	44
Figura 25 – Comparação das curvas de calibração para cor violeta.....	45
Figura 26 – Modelos otimizados por regressão linear múltipla para cor violeta	45
Figura 27 – Perfil de concentração para reator CSTR com vazão de 6 L h ⁻¹ ...	47

Figura 28 – Perfil de concentração para reator CSTR com vazão de 12 L h ⁻¹ .	48
Figura 29 – Perfil de concentração para reator PFR com vazão de 6 L h ⁻¹	48
Figura 30 – Perfil de concentração para reator PFR com vazão de 12 L h ⁻¹	49
Fotografia 1 – Leitura dos parâmetros RGB pelas técnicas de colorimetria.....	16
Fotografia 2 – Preparo das soluções.....	18
Fotografia 3 – Módulo de reatores CSTR e PFR.....	19
Fotografia 4 – Efeito da geometria e caminho óptico na coloração.....	23
Fotografia 5 – Exemplo de perfil de concentração e variação de tonalidade....	49
Fotografia 6 - Evidência de volume morto no reator PFR	50
Quadro 1 – Reagentes e concentrações iniciais das soluções.....	18

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Correspondência de comprimento de onda e sistema RGB.....	7
Tabela 2 – Varredura dos analitos.....	24
Tabela 3 – Parâmetros RGB para cor amarela.....	25
Tabela 4 – Parâmetros RGB para cor azul.....	27
Tabela 5 – Parâmetros RGB para cor branca.....	29
Tabela 6 – Parâmetros RGB para cor laranja.....	31
Tabela 7 – Parâmetros RGB para cor preta.....	33
Tabela 8 – Parâmetros RGB para cor marrom.....	35
Tabela 9 – Parâmetros RGB para cor rosa.....	38
Tabela 10 – Parâmetros RGB para cor roxa.....	40
Tabela 11 – Parâmetros RGB para cor verde.....	42
Tabela 12 – Parâmetros RGB para cor vermelha.....	44
Tabela 13 – Parâmetros RGB para cor violeta.....	45
Tabela 14 – Comparação dos tempos de residência.....	50

LISTA DE SIGLAS

DTR	Distribuição de Tempo de Residência
CSTR	Reator Tanque Agitado Contínuo
PFR	Reator de Fluxo Empistonado
CYMK	Azul, Amarelo, Vermelho e Preto
RGB	Vermelho, Verde e Blue
LED	Diodo Emissor de Luz
CIE	Comissão Internacional de Iluminação
LDR	Resistor Dependente de Luz
TAOS	Texas Soluções optoeletrônicas avançadas
GS	Escala de Cinza
IDE	Ambiente de Desenvolvimento Integrado

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	Objetivo geral.....	3
1.2	Objetivos específicos.....	3
1.3	Fundamentação teórica.....	4
1.3.1	Desempenho de reatores químicos.....	4
1.3.2	Decomposição de cores e sistema RGB.....	6
1.3.3	Microcontrolador <i>arduino</i> em análises químicas.....	8
1.3.4	Detecção de cor.....	9
1.3.5	Aplicações da linguagem <i>python</i> para engenharia química.....	11
2	PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS.....	13
2.1	Técnicas para detecção de cor.....	13
2.1.1	Sensor de Cor Compatível com Arduino.....	13
2.1.2	Detecção pela câmera de celular.....	15
2.1.3	Detecção pela WebcaM.....	15
2.1.4	Estrutura para leitura de cor pelo celular e webcam.....	15
2.2	Análise dos dados RGB.....	16
2.2.1	Regressão com Escala de Cinza.....	16
2.2.2	Otimização dos parâmetros.....	17
2.3	Preparo das soluções de diferentes cores.....	18
2.4	Experimento determinação do tempo de residência.....	19
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	21
3.1	Algoritmos e leituras RGB.....	21
3.2	Características das leituras dos sensores.....	22
3.3	Varredura por espectrofotometria UV-VIS.....	23
3.4	Comparação entre as metodologias de concentração.....	24
3.4.1	Curva de Calibração para a Cor Amarela.....	25
3.4.2	Curva de Calibração para a Cor Azul.....	27
3.4.3	Curva de Calibração para a Cor Branca.....	29
3.4.4	Curva de Calibração para a Cor Laranja.....	31
3.4.5	Curva de Calibração para a Cor Preta.....	33
3.4.6	Curva de Calibração para a Cor Marrom.....	35

3.4.7	Curva de Calibração para a Cor Rosa.....	37
3.4.8	Curva de Calibração para a Cor Verde.....	40
3.4.9	Curva de Calibração para a Cor Vermelha.....	42
3.4.10	Curva de Calibração para a Cor Violeta.....	44
3.5	Distribuição do tempo de residência.....	46
4	CONCLUSÕES.....	51
	REFERÊNCIAS.....	52
	APÊNDICE A – Algoritmo para <i>arduino</i> IDE.....	58
	APÊNDICE B - Algoritmo leitura de pixel em <i>python</i>.....	60
	APÊNDICE C – Parâmetros da regressão linear múltipla – TCS-3200.....	61
	APÊNDICE D - Parâmetros da regressão linear múltipla – celular.....	62
	APÊNDICE E - Parâmetros da Regressão Linear Múltipla – Webcam.....	63

1 INTRODUÇÃO

O controle das condições operacionais de uma planta industrial foi historicamente o principal motivador para o desenvolvimento das teorias de instrumentação e controle. Com o avanço tecnológico, as etapas de monitoramento e manutenção da condição operacional puderam ser sintetizadas em um pequeno dispositivo que é capaz de interpretar o sinal vindo de um sensor de alguma grandeza física, gerando uma resposta adequada para a tomada de decisão (SEBORG et al., 2011).

As engenharias tiveram um papel fundamental no desenvolvimento e na, ainda atual, utilização desses equipamentos e metodologias, tendo como exemplos as engenharias elétrica, eletrônica, de materiais e química. Para a engenharia química, as principais aplicações estão no monitoramento e controle de plantas industriais e piloto, por meio da associação das estratégias de controle com balanços de momento, energia e massa, se utilizando dos dados experimentais (SMITH; CORRIPIO, 2008). Além disso, sensores e microcontroladores também são necessários em equipamentos laboratoriais de análises químicas e em experimentos de bancada para atividade de ensino, ou seja, são parte inerente do processo de aquisição destes dados (MORRIS, 2003).

Uma técnica já consolidada em diversas aplicações é a espectrofotometria. Nesta, uma amostra é quantificada em soluto através da absorbância seletiva a um determinado comprimento de onda, sendo preferível o de maior absorção dentre o espectro disponibilizado pelo instrumento (HAGE; CARR, 2012). As principais aplicações do espectrofotômetro envolvem a quantificação de analitos por meio de uma curva de calibração, sendo por exemplo, contaminantes em efluentes, produtos em análises de cinética de reações químicas, nas áreas biomédicas e de alimentos, e análise DTR em reatores (AWAD; KHAMIS; EL-ANEED, 2015). Entretanto, para a representação adequada deste sinal, se faz necessário um dispositivo transdutor, pois é ele quem converte a intensidade da grandeza física em um sinal elétrico. Este sinal é então processado eletronicamente, sendo para o caso do espectrofotômetro um transdutor de radiação incidida para corrente elétrica (HOLLER; SKOOG; CROUCH, 2009).

Devido ao alto custo de aquisição deste tipo de equipamento, para fins educacionais ou em baixa disponibilidade de recursos financeiros, ele pode ser

confeccionado de maneira alternativa, se utilizando do microcontrolador Arduino. Na literatura, têm-se como exemplos McClain (2014), Nandiyanto et al. (2018), Kabir et al. (2017) e Lee, Hannab e Jonesa (2009). Estes instrumentos podem ser ainda adaptados para situações específicas como análises de reatores, como Arruda, et al (2016) que acoplaram seu aparato controlado por Arduino em um reator descontínuo de degradação de azul de metileno por ácido ascórbico, e Morais (2015) que utilizando de um sensor de cor modelo TCS230 interpretado por Arduino, desenvolveu um fotômetro para detecção e quantificação de íons Pb^{2+} em soluções aquosas contendo nanopartículas de ouro.

Uma abordagem mais recente e alternativa à espectrofotometria, porém restrita para soluções com coloração, é a utilização de um sistema de decomposição de cores em suas componentes, como para o sistema RGB: vermelho, verde e azul, no qual é possível gerar a maioria das cores por meio da diferença quantitativa destes parâmetros. Se utilizando de alguma técnica que consiga captar estas variações, também é possível criar a correlação experimental de concentração, em função da intensidade de coloração normalizada da solução, resultado análogo ao obtido por uma análise espectrofotométrica. Na literatura, têm-se como exemplo Fonseca, Matias e Gut (2009), e Lee, Hannab e Jonesa (2009) que usaram da decomposição de cor para realização da análise de DTR.

A análise de distribuição de tempo de residência (DTR) é interesse para a determinação do desempenho de reatores químicos, sendo fundamentada na diferença do tempo médio das moléculas dentro de reatores em relação ao tempo de residência ideal, fornecendo ainda as primeiras causas no desvio da idealidade do comportamento do reator. Esta análise é feita pelo perfil temporal de concentração de traçador na saída do reator (FOGLER, 2009).

Substâncias coloridas são comuns para análises de DTR por mostrarem visualmente os fenômenos de escoamento. A fim de se obter a análise de desempenho, amostras da solução de saída do reator são coletas em intervalos de tempo, sendo analisadas em outro instrumento, o espectrofotômetro UV-Vis, em referência à curva de calibração de concentração por absorvância do soluto previamente avaliada. Sendo esta a metodologia tradicional, pode-se utilizar alternativamente da decomposição de cores em que uma curva de calibração de intensidade de cor por concentração é usada ao invés da absorvância.

Partindo da metodologia alternativa, técnicas de detecção de cor podem ser baseadas em um sensor de cor RGB compatível com Arduino, ou pela leitura de *pixels* da imagem obtida por uma câmera, sendo estas capazes de perceber as diferentes intensidades da cor de amostras de traçador. Suas análises são restritas a soluções que possuam cor, e assim como os equipamentos tradicionais, necessitam ser calibrados, bem como avaliados os seus limites de detecção e quantificação para cada analito (KNUTSON, 2015).

Mesmo que estas metodologias alternativas sejam mais recentes, a popularização dos termos *Internet of Chemical Things* (IoCT), se referindo ao controle e monitoramento dinâmico e remoto de análises e processos, bem como *ChemDuino* ou *Camera Colorimetry*, tem ganhado relevância em revistas de engenharia e ensino de química internacionais (LEY et al., 2015). Desta forma, o desenvolvimento de equipamentos de baixo custo, pode ser uma solução tanto para processos industriais específicos, quanto para instituições de ensino e pesquisa (ARRUDA et al., 2016).

Logo, esse trabalho teve por objetivo principal a aplicação de três técnicas de detecção de cor para confecção da curva de calibração análoga à do espectrofotômetro UV-Vis. A primeira delas por um sensor de cor controlado por Arduino, outra pela câmera de celular e ainda pela câmera de computador (*webcam*). As técnicas serão comparadas entre si para diversas cores e concentrações. Além disso, para aplicação destas curvas, foi realizada a análise de DTR em um reator de fluxo pistonado (PFR) e agitado contínuo (CSTR) por traçador permanganato de potássio, de coloração roxa. Todos os resultados obtidos foram comparados também com os resultados obtidos pela espectrofotometria UV-VIS.

1.1 Objetivo geral

Propor três ferramentas de quantificação de concentração por meio da cor e avaliar sua validade na análise de Distribuição de Tempo de Residência.

1.2 Objetivos específicos

- Desenvolver um algoritmo de conversão para leituras RGB no sensor de cor para valores de concentração;

- Permitir a aquisição e armazenamento dos dados fornecidos pelo sensor de cor;
- Comparar experimentalmente as metodologias para analitos de diversas cores por meio da comparação com a espectrometria.

1.3 Fundamentação teórica

1.3.1 Desempenho de reatores químicos

Reatores são um dos mais importantes equipamentos dentro da indústria química, pois é por meio destes que as transformações da matéria acontecem dentro de condições controladas, e com isso produtos de interesse são formados. A abordagem deste tipo de equipamento é bastante ampla, sendo fundamentada principalmente pelas leis da conservação da massa, energia e momento, pelos fenômenos de transferência, pela termodinâmica de misturas homogêneas ou multifásicas, e pela cinética das reações químicas, em especial para o caso de catalisadores (WALAS, 2013).

Comumente os reatores são classificados de acordo com a sua condição operacional, sendo um dos principais modelos o reator de fluxo pistonado (PFR) que se caracteriza por modelar o avanço da reação em um diferencial de volume. Diversas hipóteses simplificadoras estão associadas ao desenvolvimento das equações de projeto, resultando em parâmetros para condições ideais de operação. Entretanto, em situações práticas, influências externas e problemas como o de escoamento não uniforme e volume morto fazem com que o comportamento do reator se distancie do ideal e a conversão desejada seja diferente da teórica (LOPES et al., 2002).

Uma das ferramentas de análise de desempenho em reatores químicos é a análise de distribuição do tempo de residência (DTR), conceito proposto por McMullan e Weber, e formalmente quantificado para os principais reatores por Danckwerts (FOGLER, 2014). Esse método é baseado em uma aproximação empírica do escoamento do fluido dentro de alguma geometria, por meio da quantificação do tempo em que diferentes moléculas permanecem dentro desta geometria (DANCKWERTS, 1952).

O procedimento de análise da DTR envolve a injeção de uma substância denominada traçador na entrada do equipamento, para então avaliar sua concentração no fluido de saída em relação ao tempo. As principais características desta substância compreendem a alta solubilidade, fácil detecção e ser inerte para com os reagentes e produtos (FOGLER, 2014). Esta medição pode ser realizada por técnicas analíticas, sendo uma das comuns a espectrofotometria com medidas da absorbância de amostras coletadas periodicamente. É possível também se utilizar de instrumentos de medição simultânea, obtendo-se maior volume de dados em tempo real, melhorando a precisão para o cálculo posterior (LEE; HANNAB; JONESA, 2009).

A Equação 1 é definida como a função de distribuição de tempo de residência no parâmetro $E(t)$, cujo significado está em descrever de forma quantitativa quanto tempo diferentes elementos de fluido permanecem em um reator. Os valores para concentração de traçador em função do tempo $C(t)$ são determinados por análises instrumentais (FLOGLER, 2009).

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) dt} \quad (1)$$

Uma vez obtida a $E(t)$, pode-se determinar o tempo médio de residência (t_m) das moléculas por meio da Equação 2, comparando o seu valor com o tempo ideal de residência dado pela Equação 3, em que t é o tempo decorrido após a injeção de traçador, V é o volume do reator e v_0 é a vazão volumétrica de alimentação.

$$t_m = \int_0^{\infty} t E(t) dt \quad (2)$$

$$\tau = \frac{V}{v_0} \quad (3)$$

A comparação dentre os valores de tempo obtidos permite verificar se o comportamento do reator é ideal quando τ é igual a t_m , se há correntes de desvio (*bypass*) pelo reator, quando τ é menor que t_m , ou se há presença de volume morto, quando τ é maior que t_m (FOGLER, 2009).

1.3.2 Decomposição de cores e sistema RGB

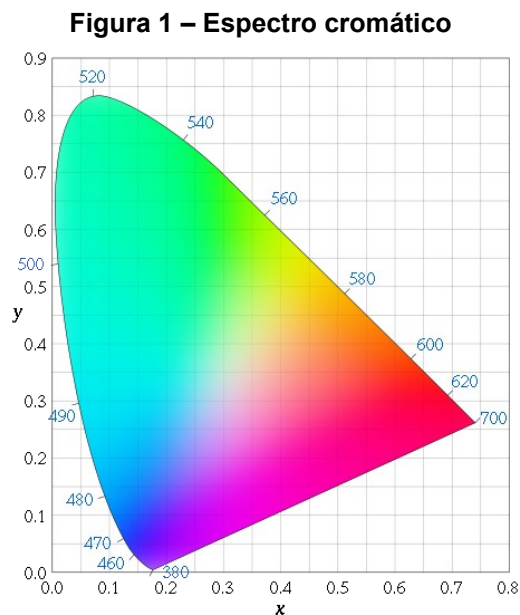
As cores são o resultado da interpretação da radiação dentro do intervalo do espectro eletromagnético denominado visível, em que ao chegarem ao olho humano interagem com estruturas biológicas, sendo cada cor interpretada diretamente relacionada com determinado comprimento de onda. Esta radiação é refletida ou transmitida por objetos ao redor do observador, podendo também ser emitida como resultado das transformações moleculares provenientes de radiação incidida sobre a matéria (FEYNMAN, 2011).

Uma cor pode ser também decomposta artificialmente de diferentes maneiras, descritas por meio dos sistemas de decomposição de cores, sendo estes usados de acordo com a aplicação requerida (MCGAVIN; STUKENBORG; WITKOWSKI, 2005). Um dos principais exemplos é o sistema CYMK (*cyan, yellow, magenta and black*) desenvolvido e ainda usado por alguns tipos de impressoras que criam a maioria das cores sobre o papel por meio da combinação destes tons de pigmento. Com o avanço da tecnologia de impressoras que permite melhor definição em impressões, esse sistema vem sendo adaptado com a adição das cores laranja e verde, denominando então sistema *Hexacrome* (HERBERT; DIBERNARDO, 1998).

Com a consolidação de tecnologias digitais das últimas décadas, um sistema de cor que se adapta aos novos eletrônicos de menor consumo e tamanho começou a ser requerido. Mesmo já sendo conhecido ainda antes do sistema CYMK, o sistema RGB se expande devido ao aumento da utilização de monitores de televisão e computadores coloridos. Recentemente, com a tecnologia dos diodos emissores de luz (LED) de baixas potência, o sistema RGB é o mais usado para a criação de cores em telas, sistemas de iluminação e no desenho computacional (MCGAVIN; STUKENBORG; WITKOWSKI, 2005). Vale ressaltar que os sistemas CYMK e *Hexacrome* também são utilizados por alguns *softwares* digitais, em conjunto ou não com o sistema RGB.

A combinação de cores utilizando um sistema RGB foi matematicamente fundamentada por James Maxwell na década de 1860, baseada em estudos prévios de Newton e Thomas Young. A ideia surge de um círculo dividido em três cores: vermelho, verde e azul, que quando rotacionado aparenta ser de cor branca. Partindo desta geometria, as componentes R, G e B podem ser definidas em coordenadas espaciais, e usando-se destas em uma sequência de manipulações matemáticas

associadas aos parâmetros físicos de fluxo luminoso e comprimento de onda, é possível gerar uma superfície contendo todas as cores disponíveis no espectro visível em termos de coordenadas RGB (POYNTON, 2005; JUDD, 1961). Sua versão mais moderna é denominada de espectro cromático, e inclui a projeção desta superfície em um plano de eixos normalizados, resultando na região apresentada na Figura 1, conforme a autoridade internacional da colorimetria CIE (*Commission Internationale de l'Eclairage*) (POYNTON, 2005).



Fonte: Sakurambo (2009)

Por meio de correlações é possível aproximar as cores espectrais para o sistema RGB. Limitações ocorrem devido ao espectro eletromagnético ser contínuo, enquanto a classificação das cores é um processo discreto que compreende um intervalo de valor de comprimento de onda dentro do espectro (POYNTON, 2005). Alguns exemplos estão presentes no Tabela 1.

Tabela 1 – Correspondência de comprimento de onda e sistema RGB

Cor	Comprimento de onda (nm)	RGB
Vermelho	720 – 620	(255, 0, 0)
Laranja	625 – 590	(255, 127, 0)
Amarelo	590 – 570	(255, 255, 0)
Verde	565 – 500	(0, 255, 0)
Azul	485 – 440	(0, 0, 255)
Violeta	430 – 380	(143, 0, 255)

Fonte: De Felice (2020).

Além das cores do espectro visível, há ainda as denominadas cores não espectrais, que incluem principalmente o preto, branco e cinza, pois não há um comprimento de onda definido dentro do espectro visível capaz de resultar na interpretação destas cores no cérebro humano. Entretanto, a combinação proporcional de comprimentos de vermelho, verde e azul em diferentes intensidades luminosas é capaz de produzir efeito semelhante ao das cores não espectrais, e devido a esta peculiaridade o sistema RGB atende suficientemente a demanda de geração de cores (JUDD, 1961; SILVA 2007).

Extrapolando as aplicações na eletrônica, a decomposição de cores tem sido utilizada como uma nova ferramenta analítica por meio do processamento de imagens de amostras em análises químicas. Estudos de determinação de DTR por meio de fotografias em tempo real foram realizados por Fonseca, Matias e Gut (2011) e Lee, Hannab e Jonesa (2009), em que um algoritmo decompõe e analisa a coloração da fotografia, permitindo assim o desenvolvimento da curva de calibração pela cor dos *pixels* presentes na imagem.

1.3.3 Microcontrolador arduino em análises químicas

A automatização de processos vem ganhando espaço de forma expressiva nos diversos segmentos da engenharia. A popularização dos microcontroladores, com destaque para o Arduino, tem permitido que essa atividade se torne mais barata e acessível, uma vez que sua plataforma é livre e programada na popular linguagem C++ (FERREIRA; BUENO, 2014).

O Arduino é uma placa de circuito impresso com um microcontrolador programável e periféricos eletrônicos inseridos, sendo de pequenas dimensões, baixo custo e consumo de energia. O modelo Arduino UNO R3 é o mais popular, porém, possui diversas versões que ofertam maiores ou menores microprocessadores e número de portas de comunicação. Com ele é possível receber ou enviar sinais digitais ou analógicos, sendo compatível com grande diversidade de acessórios e sensores (BANZI; SHILOH, 2009).

Com grande aceitação inicialmente na eletrônica e robótica, outras áreas do conhecimento começaram a se utilizar do Arduino por meio da compatibilidade com sensores também de pequeno porte e menor custo (BARCIA et al., 2017). São exemplos a climatologia associada à *internet* das coisas no estudo de Rayma e

Anbarasan (2016) que usaram o Arduino para monitoramento de condições atmosféricas remotamente, bem como na química por Nayak et al. (2016) que se utilizaram do Arduino para o controle do processo industrial de separação de alumínio e *nylon*, e Barcia et al. (2017) para a automatização de uma coluna de destilação em escala piloto.

Além de usar sensores para aquisição de dados processados no Arduino, é possível também construir instrumentos de análises, como colorímetros e espectrofotômetros. Exemplos da literatura são McLain (2014) que usou um LED verde, cujo comprimento de onda emitido é próximo ao valor de máxima absorção para a solução difenil-carbazida de cromo, juntamente com um LDR (*Light Dependant Resistor*) e uma relação das leituras de tensão em absorbância; Nandiyanto et. al (2018) usaram um LED branco alto brilho, visando englobar totalmente o espectro visível, juntamente com luxímetro, e fundamentados pela Lei de Beer-Lambert como base de cálculo. Outros autores tentaram aumentar a abrangência, incluindo alguns comprimentos de onda no ultravioleta (KABIR et al., 2017) e no infravermelho (LEY, 2016), por meio do acréscimo de mais emissores e sensores aos seus protótipos.

Estes instrumentos podem ser ainda adaptados para situações específicas, como para análise cinética, em que Arruda (2016) acoplaram seu aparato em um reator descontínuo de degradação de azul de metileno por ácido ascórbico.

Todos os estudos supracitados apresentaram a validação dos seus resultados por meio da utilização da técnica de espectrofotometria e/ou modelos teóricos associados, certificando assim a possibilidade da utilização do Arduino como controlador em análises químicas.

1.3.4 Detecção de cor

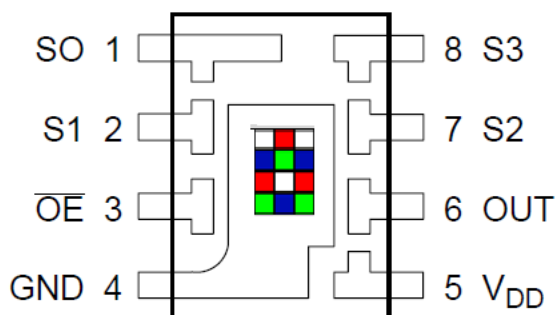
Dentre os sensores compatíveis com Arduino estão os sensores de cor, estando disponíveis comercialmente modelos com variadas características como número de fotodiodos e tipos de filtro acoplados, incluindo ultravioleta e infravermelho, permitindo aplicações variadas de acordo com a precisão requerida da leitura do sensor (MORAIS et al., 2015).

A estrutura fundamental destes dispositivos é composta por conjuntos de fotodiodos de silício, em que cada conjunto recebe um filtro associado a componente de cor que será lida: um conjunto com filtro para a cor verde, um para o vermelho, azul

e sem filtro. A luz vinda do objeto de interesse promove o fluxo de elétrons no material semiconductor, sendo este afetado pelo filtro. Por meio de um circuito auxiliar, o sinal é convertido em uma onda quadrada (*50% duty cycle*) diretamente proporcional à intensidade luminosa e irradiância correspondente desta cor. Esta resposta pode ser interpretada por microcontroladores e por meio de um algoritmo identificar a cor do objeto alvo (YURISH, 2005). As equações utilizadas por Maxwell foram adaptadas conforme CIE, e por meio delas é possível obter a resposta do sensor para o sistema RGB (POYNTON, 2005).

A estrutura de um sensor de cor é apresentada na Figura 2, sendo os pinos V_{DD} e GND para aplicação da diferença de potencial, S2 e S3 os controladores dos filtros sobre os fotodiodos, S0 e S1 os condicionadores de sinal, em que é possível ajustar a frequência de saída para melhor comunicação com o microcontrolador, ou seja, todas estas são portas de controle do funcionamento do sensor. Para a resposta é utilizado o pino OUT, pino cuja a onda quadrada resultante de leitura da cor é emitida. O pino OE representa o controle do sistema de iluminação do próprio sensor, podendo ser desabilitado quando necessário (TAOS, 2009).

Figura 2 – Estrutura genérica de sensor de cor



Fonte: Adaptado de TAOS, datasheet TCS320 (2005)

Além da utilização clássica de identificação de cores, devido a grande sensibilidade dos fotodiodos, outras aplicações são possíveis, como análises sensoriais em alimentos, automação de processos industriais e controle de iluminação (TAOS, 2003). Dentro do contexto de análises químicas tem-se como exemplo o caso de Morais et al. (2015), que se utilizando de um sensor modelo TCS230 interpretado por Arduino, desenvolveu um fotômetro para quantificação de íons Pb^{2+} complexados em nano partículas de outro em solução aquosa, de modo que a coloração se altera à medida que complexos com o íon e as nanopartículas se formavam.

Além do sensor de cor compatível com microcontroladores, recursos computacionais têm sido utilizados em conjunto com câmeras de celular ou computador. A determinação dos componentes R , G e B que compõe o *pixel* da imagem é utilizada como dado para correlação com alguma grandeza física. (FILHO, 2017).

A utilização das câmeras na colorimetria tem ganhando destaque devido a popularização dos celulares, bem como pela portabilidade ou compatibilidade com ferramentas didáticas de ensino. Para o caso das câmeras de computador, a rápida comunicação com demais softwares e algoritmos também é oportuna, ao permitir implementar extensas rotinas de cálculo imediatamente após a identificação cor, característica pertinente ao controle de processos, por exemplo (DIAS e REIS, 2016).

Por se tratar de três parâmetros, pode-se utilizar da combinação deste em um modelo matemático resultando em um novo parâmetro. Exemplos destes são escala de cinza e luminância, encontrado em *softwares* de edição de imagens, ou da conversão em outro plano de cores, análogo ao apresentado na Figura 1, como o HSV. Além disso, relações mais simples, como a análise de apenas um destes parâmetros também tem apresentado boas correlações experimentais (FERNANDES, et al. 2020).

1.3.5 Aplicações da linguagem *python* para engenharia química

A linguagem de programação *Python* é uma das mais populares do mundo. Trata-se de uma linguagem interpretada, portanto, é mais próxima à realidade interpretativa do usuário do que da máquina (ZELLE, 2002). Diversas bibliotecas trazem consigo recursos matemáticos pertinentes na algoritmização de problemas de engenharia, como o *numpy*, *scipy* e *chempy* (HEYS, 2017).

Em especial para a engenharia química e áreas afins, as linguagens de programação são ferramentas que permitem a resolução dos balanços acoplados de massa, energia e momento, geralmente pela solução de equações diferenciais parciais numericamente. Outra característica está na otimização de parâmetros, devido a diversidade de bibliotecas que contêm uma grande variedade de métodos numéricos, cabendo o usuário apenas inserir os parâmetros iniciais. (SUN et al., 2017)

O estudo de revisão de Ghostick et al. (2019) apresenta inúmeros exemplos de autores que desenvolveram aplicações em linguagem Python para engenharia

química, e dentre estes pode-se destacar: dispersão e sequestro de CO₂ atmosférico; fenômenos de transportes; ajuste de parâmetros em modelos de catálise; cálculos de reatores. Uma das seções do estudo também apresenta a biblioteca *porespy*, que foi desenvolvida para o analisar o tamanho dos poros em imagens oriundas de outras metodologias instrumentais de caracterização.

Dentro do contexto de processamento de imagem, em especial na utilização de cores, há a biblioteca *OpenCV*, em que nela diversos recursos de edição de imagem estão presentes, incluindo a identificação de valores RGB nos *pixels* de uma fotografia, ferramenta oportuna para a automatização de processos (MUSTAFA e KHAIRUL, 2017).

2 PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

O trabalho apresenta caráter exploratório, requerendo procedimento experimental e processamento computacional de dados.

2.1 Técnicas para detecção de cor

Foram escolhidos três métodos para a avaliação da cor no sistema RGB, considerando estruturas de *hardware* e *software* distintas. O primeiro deles foi o sensor de cor, que cuja a leitura dá-se na forma de frequência diretamente pelo sensor, cabendo ao Arduino apenas reconhecer este sinal e quantificá-lo. Em seguida, a câmera do celular, que possui o *hardware* mais robusto devido sua alta resolução, bem como o *software* mais desenvolvido pelo ajuste de foco automático no seu aplicativo. Finalmente, a câmera acoplada no computador (*webcam*), que também possui boa resolução, mas sem capacidade de ajustar sua lente para melhor visualização da imagem. Todas as amostras também foram quantificadas por espectrofotometria UV-Vis

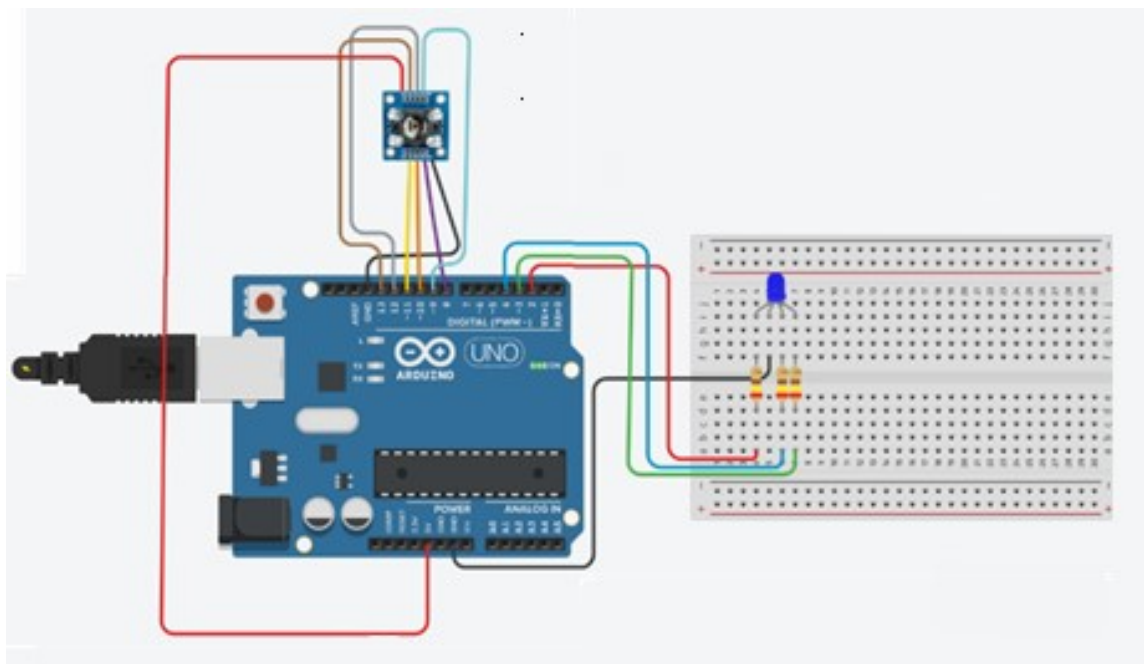
2.1.1 Sensor de cor compatível com *arduino*

O modelo escolhido dentre os comerciais foi o TCS3200 da fabricante *Texas Advanced Optoelectronic Solution* (TAOS), por apresentar maior número de fotodiodos, sendo ao todo 64, estimando-se assim uma maior sensibilidade à variação de coloração. Demais modelos possuíam 16 ou 32 fotodiodos. Sua configuração de fábrica é suficiente para detectar as principais cores, entretanto, para análises quantitativas maiores precisão e exatidão são requeridas, sendo avaliadas como suficiente ou não nos resultados experimentais.

A fim de armazenar seus dados de maneira dinâmica foi utilizada a comunicação da IDE do Arduino em conjunto com o *Microsoft Office Excel*, por meio da ferramenta *Parallax Data Streamer*, em que sua função é inserir os dados recebidos do Arduino diretamente nas planilhas do *Excel*, podendo ainda serem armazenados e processados posteriormente. Um arquivo já com o planilhamento compatível com o recebimento dos dados experimentais e integrado ao *Parallax* foi desenvolvido previamente aos experimentos.

O circuito de leitura está ilustrado na Figura 3. Nele, consta o sensor de cor conectado ao Arduino versão *UNO*, porém os experimentos foram realizados com a versão *NANO* do microcontrolador. Há também um *LED RGB*, que serve como indicador de estabilidade da leitura do sensor, uma vez que o mesmo está programado para ligar de acordo com valor de *R*, *G* e *B* identificados pelo sensor.

Figura 3 – Circuito para detecção de cor



Fonte: Autoria própria (2021)

Durante a realização das leituras, o sensor deve ser posicionado de 1 a 3 cm do objetivo alvo, neste caso, uma cubeta com amostra da solução coletada na saída do reator. Por contar com iluminação própria dos LEDs auxiliares, o sensor não precisa de recursos de iluminação adicionais. Foi necessário como principal cuidado uma iluminação ambiente não excessiva para não ofuscar os fotodiodos, já que o excesso de luz tende a elevar os valores de *R*, *G* e *B* pelo sensor.

Após aproximar a amostra do sensor, aguardou-se o sinal indicativo de recebimento de sinal no LED RGB, e quando a cor do LED RGB fosse a mesma do objeto apresentado ao sensor, a leitura pode ser armazenada pela função *connect* do *Parallax*. Após a leitura, a comunicação com sensor pode ser interrompida, e reconectada para a próxima amostra.

2.1.2 Detecção pela câmera de celular

Por meio do aplicativo de código aberto *Camera Color Picker*, disponível para sistema operacional *Android*, foi possível identificar o valor de RGB de qualquer *pixel* apresentado na imagem disponibilizada pela câmera do dispositivo. O valor correspondente de cada amostra foi anotado e anexados posteriormente ao banco de dados. O modelo do celular utilizado nos experimentos foi o *Asus Zenfone 3 Z017DC*, com resolução da câmera em *Full HD* (1080p) e com ajuste automático de foco. A distância do celular até o objeto foi de 15 cm, com o celular em posição vertical perpendicular à superfície de apoio, buscando garantir a cubeta no centro da tela.

2.1.3 Detecção pela Webcam

Utilizando-se de um algoritmo desenvolvido em *Python*, com auxílio da versão gratuita da biblioteca de edição gráfica *opencv2*, foi possível acessar a *webcam* e capturar a imagem em determinado instante. Com o cursor do *mouse*, ao clicar sobre um *pixel* qualquer da imagem, o valor de RGB deste era informado, anotado e anexado ao bando de dados. Foi utilizada a *webcam* padrão de fábrica do *notebook* Acer Nitro 5, modelo AN515-52-5771. A posição da *webcam* em relação ao objeto foi a distância média de um usuário em relação a tela, aproximadamente 60 cm, com a câmera paralela à cubeta em posição vertical.

2.1.4 Estrutura para leitura de cor pelo celular e webcam

A fim de evitar influência da iluminação externa e formação de sombra foi confeccionado, com materiais de baixo custo (papelão e papel manteiga) uma estrutura semelhante a um mini estúdio fotográfico. Uma lâmpada de cor branca acoplada ao sistema garante uma maior fidelidade na visualização das cores, que serão reconhecidas pelo processamento de imagem.

Efeitos externos como sombras da própria cubeta, influência da cor de objetos atrás da cubeta em soluções mais transparentes e da oscilação da iluminação ao longo do dia são minimizados. Esta mesma estrutura foi usada para as leituras pela câmera do celular e da *webcam*, em o celular ficava posicionado distante 15 cm da

estrutura de redução de influências externas, indicado na posição X destacada em vermelho, conforme Fotografia 1. A fotografia 1 também ilustra a conexão do microcontrolador Arduino e o sensor TCS3200 no *notebook*, sendo que esta técnica não necessitou da estrutura de controle de iluminação.

Fotografia 1 – Leitura dos parâmetros RGB pelas técnicas de colorimetria



Fonte: Autoria própria (2021)

Com isso, uma mesma amostra já avaliada no espectrofotômetro UV-VIS pode ser avaliada pelas 3 técnicas de detecção em uma mesma cubeta.

2.2 Análise dos dados RGB

2.2.1 Regressão com escala de cinza

Com as três variáveis fornecidas pela leitura RGB nos 3 métodos, pode-se criar um novo parâmetro que corresponda aos 3 valores lidos, a fim de se buscar com este a correlação com a concentração. Uma técnica comum de normalização utilizada em processamento gráfico de imagens e que será utilizada neste trabalho é a conversão para a escala de cinza (GS). Seu valor resultante é o de que uma imagem originalmente colorida é convertida em tons que variam do branco puro até o preto. Neste trabalho não há interesse na geração em imagens em escala de cinza, mas sim no aspecto matemático deste recurso.

Algumas funções de transferência de RGB para escala de cinza estão disponíveis, sendo seus coeficientes geralmente determinados pelos efeitos visuais

desejados. Escolheu-se utilizar a função *COLOR_BGR2GRAY* disponível na biblioteca da edição de imagem *opencv2* em linguagem de programação *python*, como segue na Equação 4.

$$GS = 0,2989R + 0,5870G + 0,1140B \quad (4)$$

Com o auxílio de soluções com concentração conhecida, é possível realizar a correlação do valor de *GS* com a concentração, obtendo-se então a curva de calibração, metodologia análoga à de curvas de calibração dadas por absorbância lida em espectrofotômetro UV-Vis. Foram avaliados modelos de ajuste por regressão linear simples, exponencial, logarítmica, e polinomial, sendo considerada a que apresentou o melhor coeficiente de correlação (R^2).

2.2.2 Otimização dos parâmetros

Buscando avaliar a qualidade de representação de outro modelo matemático na representação da concentração (*C*) de substâncias associadas à sua coloração, é possível também se utilizar da equação da escala de cinza modificada. Ao invés dos parâmetros já estabelecidos, pode-se otimizar os coeficientes multiplicadores (*a, b, c*), determinando os valores que melhor se adequam para cada umas cores avaliadas. Uma constante (*d*) também é inserida ao modelo, a fim de representar outros fatores que impactam nos dados experimentais, mas não estão sendo levados em conta no modelo. Logo, o modelo proposto é apresentado na Equação 5, no formato *C(R, G, B)*.

$$C = aR + bG + cB + d \quad (5)$$

Estes parâmetros podem determinados por algum *solver* não linear ou por regressão linear múltipla, ambas as ferramentas disponíveis no *software* Excel. Por se tratar de mais de um parâmetro, optou-se pela regressão linear múltipla, avaliada em qualidade pelo coeficiente de correlação ajustado (R_{aj}^2), uma vez da presença de mais de um parâmetro experimental, parâmetro este fornecido diretamente pelo *software*.

2.3 Preparo das soluções de diferentes cores

Para a construção das curvas de calibração foram avaliadas diversas cores em cinco concentrações. Estas mesmas amostras foram avaliadas em absorvância no espectrofotômetro UV-VIS modelo 800XI do fabricante FEMTO. No Quadro 1 apresenta-se os solutos para cada cor e sua concentração inicial. Todos os solutos foram homogeneizados em água destilada. Da solução de maior concentração de cada cor, foram retirados volumes proporcionais a fim de obter diluições de fator 2, 4, 10 e 100 vezes, visando abranger tons bastante intensos até os mais fracos. Todas as soluções foram armazenadas em balões volumétricos de 100 mL, conforme apresentado na Fotografia 2.

Quadro 1 – Reagentes e concentrações iniciais das soluções

Cor	Soluto	Concentração Inicial (g L ⁻¹)
Amarelo	Amarelo reativo	0,1
Azul	Azul reativo 5G	0,1
Branco	Corante alimentício	0,1
Laranja	Corante alimentício	1
Preto	Corante alimentício	0,2
Marrom	Corante alimentício	0,1
Roxo	Permanganato de potássio	0,32
Verde	Corante alimentício	0,2
Vermelho	Vermelho reativo 4B	0,1
Violeta	Violeta genciana	0,0225

Fonte: Autoria própria (2021)

Em especial para os corantes alimentícios, é válido informar que se tratam de pastas solúveis, e portanto, o valor de massa informado pela balança analítica representava juntamente um percentual de água da mistura, o que não acontece com os demais solutos, uma vez que estavam disponíveis em pó (estado sólido). Entretanto, como a parâmetro avaliado foi apenas a cor, a correlação experimental foi possível de ser realizada.

Fotografia 2 – Preparo das soluções de diferentes colorações



Fonte: Autoria própria (2021)

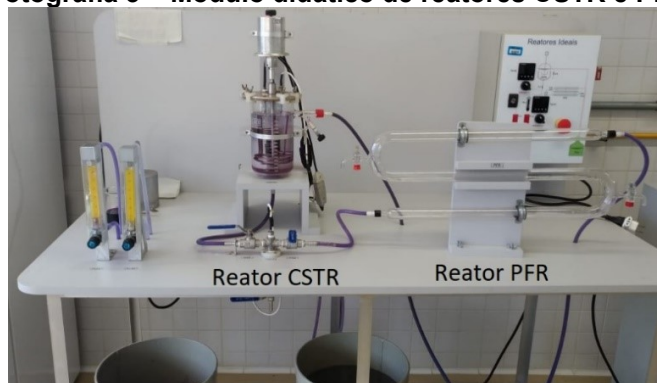
A partir das soluções prontas, uma alíquota da solução de diluição 1:4 m/v de cada cor foi utilizada para a realização da varredura no espectrofotômetro UV-VIS (zerado com água destilada como branco), no intervalo de 300 até 800 nm, a fim de determinar o comprimento de onda de maior absorção para cada soluto, e com este valor, realizar a curva de calibração para absorbância. Foi utilizada uma cubeta de vidro com caminho óptico de 10 mm e 45 mm de altura, tendo em vista o valor do comprimento de onda de maior absorção das substâncias utilizadas. A amostra avaliada no espectrômetro UV-VIS seguia para leitura de cor pelas técnicas de colorimetria supracitadas. Todas as leituras foram realizadas em triplicatas da mesma amostra para todas as técnicas.

2.4 Experimento determinação do tempo de residência

A etapa de determinação do tempo de residência foi realizada nos reatores CSTR e PFR, apresentados na Fotografia 3. Foram conduzidos experimentos com vazão volumétrica de alimentação de 6 L h^{-1} e 12 L h^{-1} , com traçador injetado na forma de pulso de concentração.

Inicialmente, os reatores foram previamente enchidos com água destilada até atingirem o estado estacionário de vazão, avaliado pelos rotâmetros e também pela coleta de uma amostra água na saída do reator, em que a massa coletada ao longo de 10 segundos pode ser avaliada em termos volume pela correlação com a densidade da água. Em seguida, com auxílio de uma seringa foram injetados na mangueira de alimentação 5 mL de solução de permanganato de potássio de concentração $3,2 \text{ g L}^{-1}$. Imediatamente, o cronômetro foi acionado e a primeira amostra já coleta na saída dos reatores, pelo canal de escoamento auxiliar.

Fotografia 3 – Módulo didático de reatores CSTR e PFR



Fonte: Autoria própria (2021)

Para o reator CSTR, foram coletas alíquotas da saída dos reator a cada 10 segundos nos primeiros 2 minutos, e a cada 30 segundos até não se verificar diferença significativa na absorbância pelo espectrofotômetro UV-VIS. Para o reator PFR, as amostras foram coletadas a cada 60 segundos. O comprimento de onda de maior absorbância para o permanganato de potássio foi o de 525 nm, conforme apresentado na Tabela 2. Após medir a absorbância, as amostras seguiram para leitura da cor em RGB pelos três métodos.

Para a solução das integrais presentes nas Equações 1 e 2 é possível utilizar o método de trapézio, apresentado na Equação 6 para n pontos, em que cada passo distinto, ou novo intervalo de tempo de leitura de dados, a contagem no termo n reinicia. Cada dado experimental de concentração corresponde a $f(x_n)$, valor obtido pelos métodos de detecção de cor ou da curva de calibração por absorbância, da primeira até a n ésima leitura.

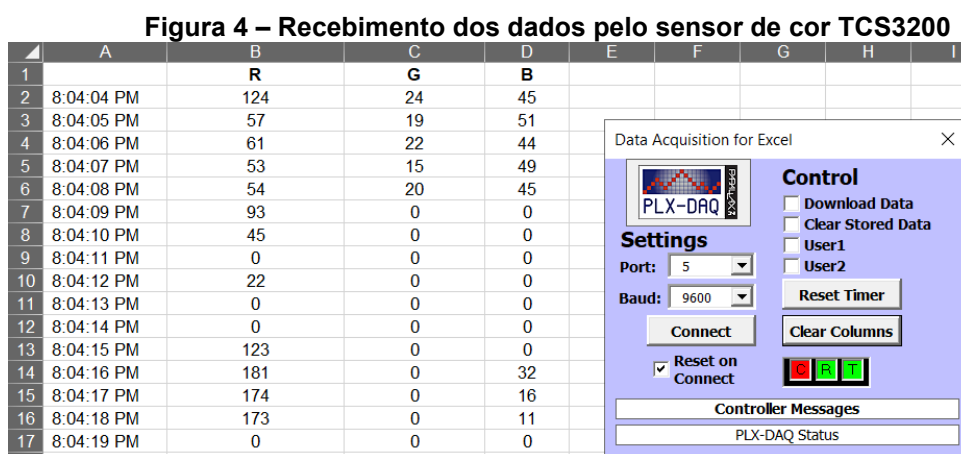
$$\int_a^b f(x)dx \approx \frac{h}{2} \left(f(x_0) + 2 \left(\sum_{i=1}^{n-1} f(x_i) \right) + f(x_n) \right) \quad (6)$$

Os perfis de concentração para cada reator e vazão foram graficamente representados, sendo determinada a função distribuição de tempo de residência $E(t)$ (Equação 1), bem como os tempos de residência teórico (Equação 3) e real (Equação 2) obtido pelo cálculo de concentração pela curva de calibração de absorbância. Considerando as técnicas de detecção de cor, também foi calculado o tempo real de residência pela que apresentou a melhor qualidade de ajuste.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

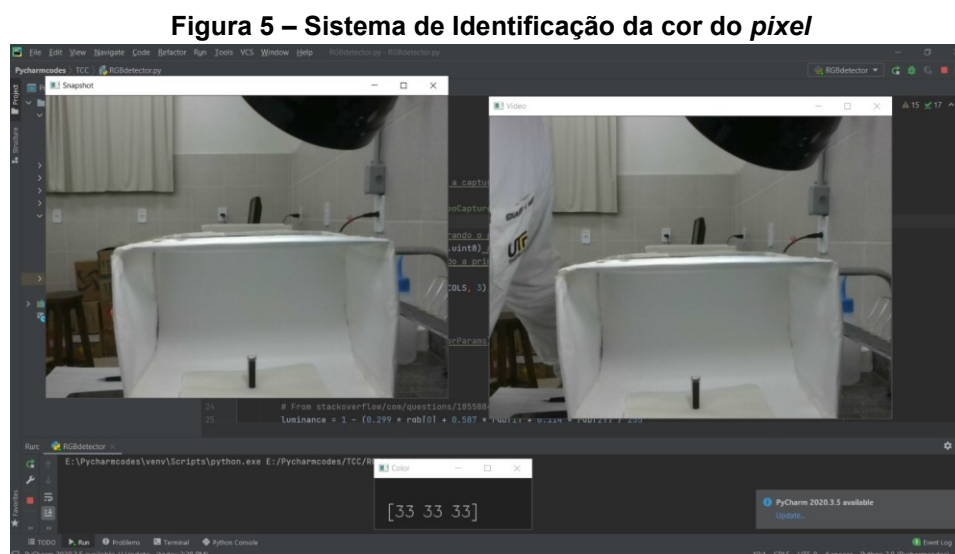
3.1 Algoritmos e leituras RGB

O algoritmo desenvolvido em linguagem C++ compatível com Arduino IDE para leitura das respostas do sensor de cor TCS3200 encontra-se comentado no Apêndice A. A Figura 4 ilustra o recebimento dos dados pelo circuito no *Excel*.



Fonte: Autoria própria (2021)

O algoritmo desenvolvido em linguagem em *Python* para leitura da cor de *pixel* encontra-se no Apêndice B. A Figura 5 ilustra a imagem recebida pela webcam à direita, e a imagem registrada à esquerda, bem como o valor de *R*, *G* e *B* do *pixel* da amostra, identificado pelo clique sobre ele.



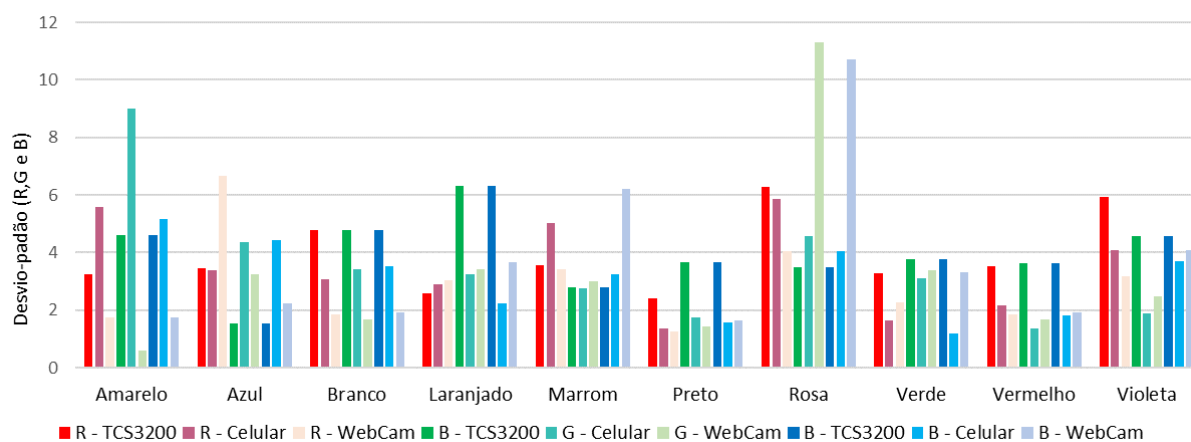
Fonte: Autoria própria (2021)

Finalmente, vale destacar para o celular, que o algoritmo não é resultado deste trabalho, apenas a utilização como ferramenta de leitura RGB nas amostras de diferentes concentrações.

3.2 Características das leituras dos sensores

Os valores de RGB médios obtidos da leitura de cada diluição encontram-se no Apêndice C. Os desvios-padrão das leituras de cada componente de cor, para as leituras de cada técnica usada encontram-se na Figura 6. Observa-se que de maneira geral, as cores relacionadas com os parâmetros básicos do RGB, o verde, vermelho e azul, apresentaram menor variação dentre as leituras, juntamente com as cores neutras, o branco e o preto. Cores que dependem de altos valores de mais de um parâmetro R , G ou B , como roxo, amarelo e alaranjado, foram as maiores variações.

Figura 6 – Média dos desvios padrões para cada cor de cada sensor



Fonte: Autoria própria (2021)

Dentre as técnicas de leituras, a *webcam* apresentou maiores picos de variação, em especial para as soluções concentradas, em que as leituras convergiam para tons bastantes escuros, próximos ao preto. Nessa região do espectro RGB, uma variação de 10 unidades em cada parâmetro não apresenta uma distinção nítida de tonalidade. O mesmo não pode ser dito para a cor branca, uma vez que variações dessa magnitude são perceptíveis devido à diminuição da opacidade da amostra.

Estas informações são pertinentes, pois considerando o que se esteja avaliando e a resposta que a metodologia lhe fornece, é possível construir curvas de

calibração sem alguns destes parâmetros, ou considerando apenas a combinação de 2 deles. Na seção 3.4 serão citados alguns exemplos da literatura que não se utilizaram de algum dos parâmetros RGB devido este estar prejudicando a sua correlação, uma estratégia válida quando alta precisão quantitativa é requerida e algum destes parâmetros interfere no modelo matemático.

Vale ressaltar o efeito da geometria e caminho óptico na percepção das cores, de modo que a calibração das curvas deve ser feita em situações padronizadas possíveis de repetir em sua aplicação posterior. A Fotografia 4 ilustra esta percepção nos próprios recipientes de armazenamento da amostra, uma vez que a intensidade da coloração na base do balão volumétrico é diferente daquela no tubo superior. Objetos presentes atrás da amostra bem como a diferença da iluminação natural e artificial também afetam esta percepção e justificam a necessidade de estrutura de suporte para leitura confeccionada. Uma vez que as amostras foram avaliadas em cor na cubeta, esta influência pode ser desconsiderada.

Fotografia 4 – Efeito da geometria e caminho óptico na coloração



Fonte: Autoria própria (2021)

3.3 Varredura por espectrofotometria UV-VIS

Após a varredura no espectrofotômetro UV-VIS com a amostra de diluição 1:4, identificou-se o comprimento de onda de maior absorção para cada soluto, conforme apresentado na Tabela 2. Após determinar este valor, as amostras correspondentes a todas as concentrações foram mensuradas em absorbância.

Tabela 2 – Comprimento de onda de maior absorção dos analitos obtidos por varredura

Soluto	Comprimento de Onda (nm)
Amarelo reativo	418
Azul reativo	607
Corante alimentício branco	381
Corante alimentício laranja	482
Corante alimentício marrom	514
Corante alimentício preto	630
Permanganato de Potássio	525
Corante alimentício verde	422
Vermelho Reativo	538
Violeta Genciana	595

Fonte: Autoria própria (2021)

As curvas de calibração que necessitaram da remoção de algum ponto experimental devido atingir o limite de quantificação do equipamento (valor superior a 3), ou pelo critério de linearidade da lei de Lambert-Beer, são apresentadas na seção da respectiva cor.

3.4 Comparação entre as metodologias de concentração

Nesta seção apresentam-se as curvas de calibração confeccionadas. A parte *a* de cada figura corresponde a espectrofotometria UV-VIS, *b* ao sensor de cor TCS3200, *c* à câmera do celular e *d* a câmera da *webcam*. A regressão de melhor ajuste e a respectiva qualidade deste encontram-se na área de plotagem de cada gráfico.

A principal diferença destas está no fato de que a escala de cinza não está associada a algum modelo fenomenológico, e portanto, não é preciso considerar apenas a região de linearidade. Para a curva de absorbância, em que se busca respeitar a lei de Lambert-Beer que afirma que apenas a região de linearidade entre concentração e absorbância deve ser considerada.

De maneira geral, a regressão polinomial não foi considerada nos ajustes pois eventuais inversões de sinal resultavam na previsão de concentrações maiores para soluções mais diluídas, comportamento fisicamente não coerente, apenas matemático.

Os gráficos de previsão dos parâmetros para o modelo de regressão linear múltipla também estão nessa seção, enquanto os parâmetros ajustados encontram-se nos Apêndices D, E e F.

Após a apresentação dos dados e dos modelos ajustados, têm-se uma breve discussão sobre aplicações de cada cor avaliada na seção. A fim de comparar tanto o modelo utilizado por demais autores em relação aos aqui propostos, bem como trazer exemplos aplicados em demais áreas de engenharia química, uma vez que neste trabalho tem-se a apenas a aplicação na determinação do tempo de residência em reatores.

3.4.1 Curva de calibração para a cor amarela

A Tabela 3 apresenta a média dos valores de *R*, *G* e *B* obtidos nas três técnicas para o amarelo reativo.

Tabela 3 – Parâmetros médios RGB para a curva de calibração da cor amarela

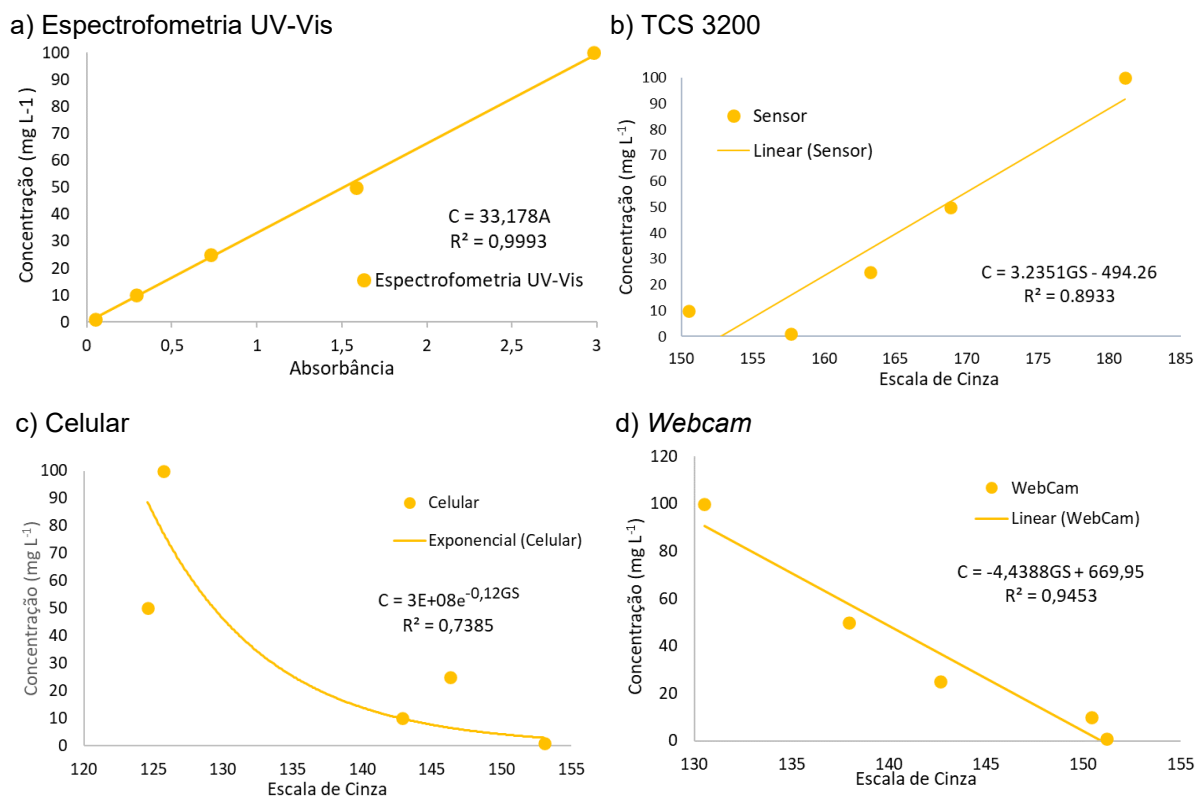
Concentração (mg L ⁻¹)	TCS3200			Celular			Webcam		
	R	G	B	R	G	B	R	G	B
100	182,0	184,7	160,7	195,3	114,7	0,0	167,7	131,0	30,7
50	167,3	172,3	155,0	152,3	134,7	0,0	167,0	150,0	68,0
25	187,7	149,0	172,7	194,3	150,3	106,7	167,7	157,7	83,0
10	169,0	137,7	168,3	173,7	155,0	127,3	171,3	169,0	135,0
1	180,0	142,7	176,7	155,3	181,7	147,7	170,7	170,7	169,3

Fonte: Autoria própria (2021)

Observa-se primeiramente a tendência inversa da reta para o TCS3200 em comparação com as outras duas técnicas. Isso se deve pelo sensor detectar valor de *B* acima de 100 para todas as amostras, e a redução do termo *G* conforme a concentração era reduzida até valores que correspondiam a tons de cinza-amarelado. Em contrapartida, o celular e a *webcam* interpretaram a imagem como uma cor mais fosca, em que para concentrações altas o termo *B* foi muito baixo, e *R* e *G* muito altos, e estes reduziam com a diluição do soluto.

A Figura 7, apresentam-se as curvas de calibração da cor amarela. A curva de calibração obtida pelo celular foi a única não ajustada pelo modelo linear, devido principalmente ao ponto de maior concentração, sendo requerido o modelo exponencial para representatividade adequada dos dados.

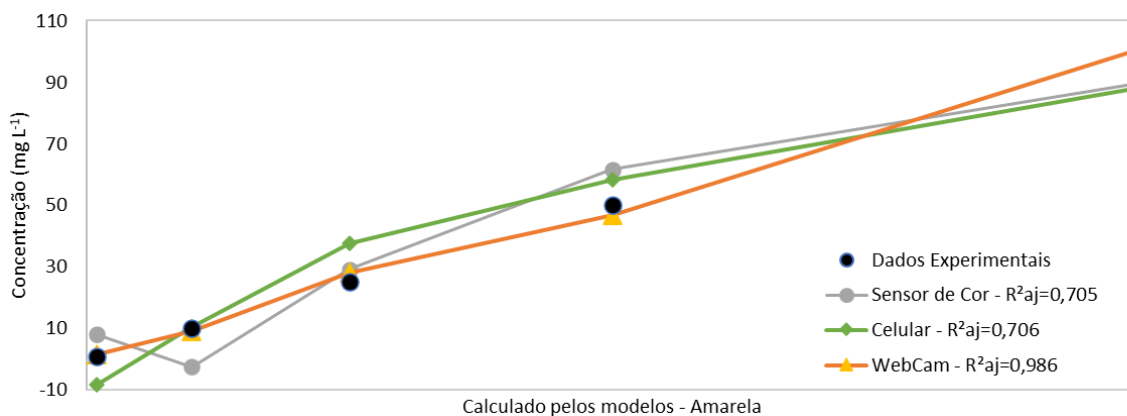
Figura 7 – Comparação das curvas de calibração para a cor amarela



Fonte: Autoria própria (2021)

Na Figura 8, apresenta-se a ajuste por regressão linear múltipla. Percebe-se uma melhora significativa da representatividade dos dados, em especial para os dados obtidos pela *webcam*. Para os dados obtidos pelo celular e TCS3200, foram resultados alguns valores de concentração negativa para as maiores diluições, indicando o limite de quantificação de 10 g L⁻¹ para estes.

Figura 8 – Modelos otimizados por regressão linear múltipla para a curva de calibração da cor amarela



Fonte: Autoria própria (2021)

Percebendo que a maior variação pertence ao parâmetro *B*, Kohl, Landmark e Stickle (2006) se utilizaram desta informação para criar a correlação da concentração de corante alimentício amarelo em função apenas deste parâmetro *B*, resultando em uma exponencial decrescente como para o observado para as medidas realizada com o celular em escala de cinza.

3.4.2 Curva de calibração para a cor azul

Na Tabela 4, apresenta-se a média dos valores de *R*, *G* e *B* obtidos para as três técnicas para a cor azul.

Tabela 4 – Parâmetros médios RGB para a curva de calibração da cor azul

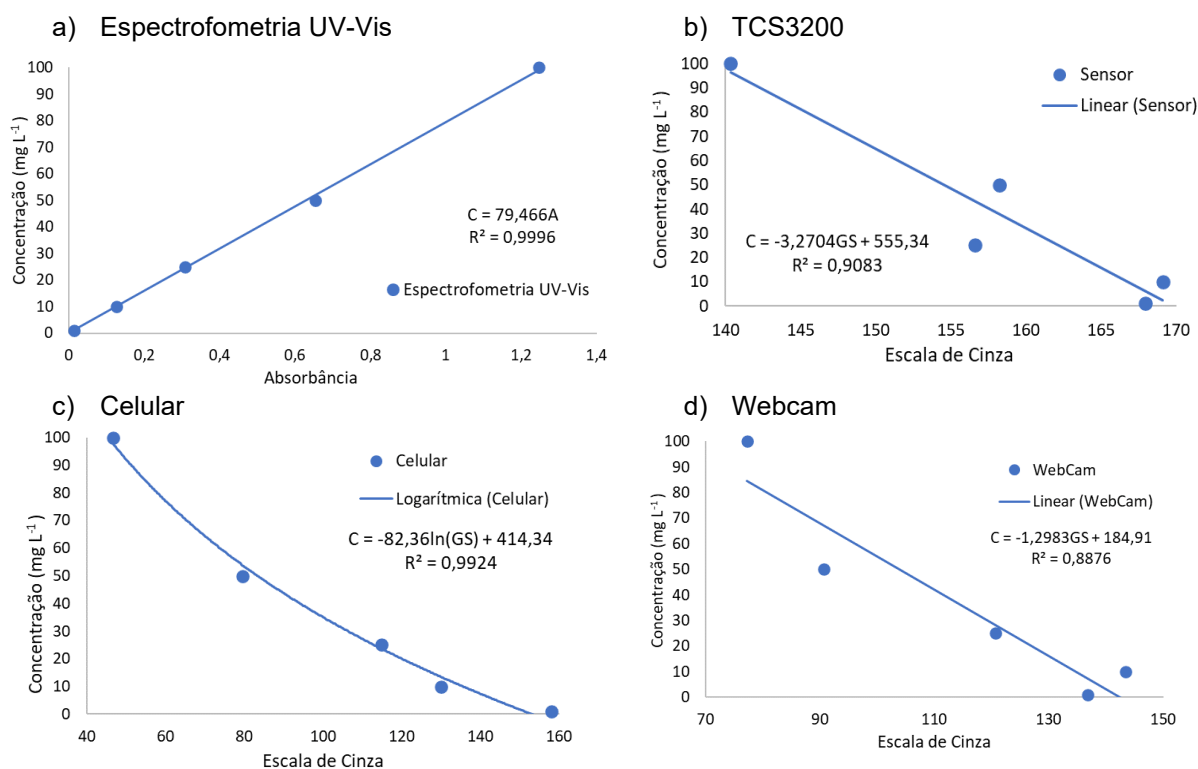
Concentração (mg L ⁻¹)	TCS3200			Celular			Webcam		
	R	G	B	R	G	B	R	G	B
100	151,00	118,67	224,00	0,33	55,67	123,00	48,67	86,00	107,33
50	171,67	146,00	186,00	33,00	118,67	157,33	74,33	116,67	141,00
25	172,67	143,67	181,00	89,00	135,00	158,00	117,00	146,00	157,33
10	164,00	170,00	178,00	135,67	152,33	162,00	160,33	162,67	167,00
1	152,00	176,67	165,00	176,33	179,33	185,00	148,67	157,33	156,00

Fonte: Autoria própria (2021)

Na Figura 9, apresenta-se as curvas de calibração da cor azul. Verifica-se que o para TCS3200, na concentração de 50 g L⁻¹ e 25 g L⁻¹, e nas de 10 g L⁻¹ e 1 g L⁻¹ os valores ficaram muito próximos na escala de cinza, consequência do comportamento matemático da escala que cinza em que o maior coeficiente é o multiplica o termo *G*. Como o TCS3200 apresentou valores muitos maiores de *G*, além de valores de *R* também mais dispersos, o valor *GS* ficava prejudicado. Uma estratégia semelhante ao que Kohl, Landmark e Stickle (2006) propuseram para a cor amarela poderia ser avaliada também para a cor azul em todas as técnicas.

As medidas obtidas utilizando-se do celular e *webcam* apresentaram comportamento semelhante para as maiores concentrações, resultando em valores próximos ao preto. Em particular para a solução de azul reativo 5G, que quando bastante concentrada aparenta ser da cor preta, principalmente em recipientes mais espessos ou mais distantes da câmera. Pela maior proximidade do sensor de cor TCS3200 da amostra e da iluminação direta este conseguiu quantificar maior valor de *B* frente as outras duas técnicas.

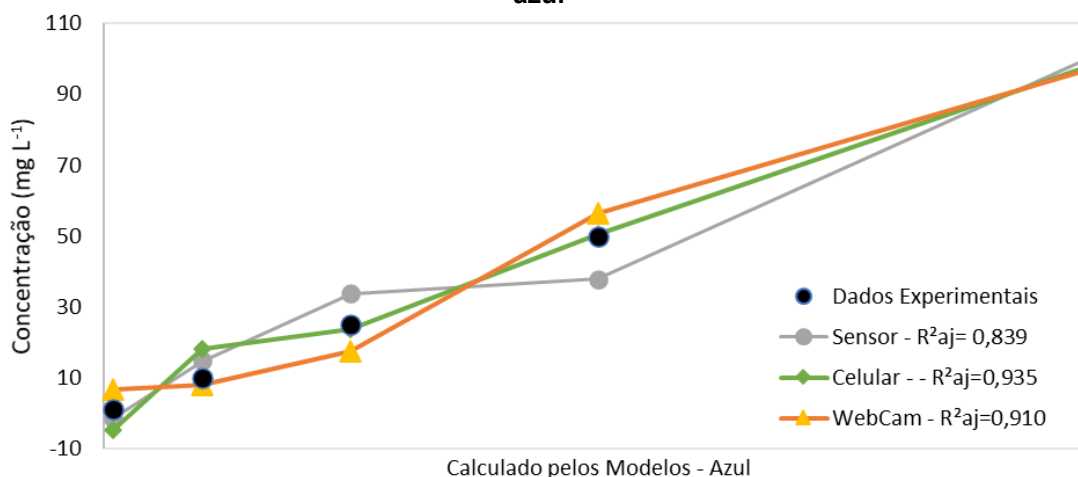
Figura 9 - Comparação das curvas de calibração para cor azul



Fonte: Autoria própria (2021)

De maneira geral para maiores concentrações na regressão linear múltipla, os três métodos conseguiram representar os dados, com destaque para a câmera de celular, conforme apresentado na Figura 9.

Figura 10 – Modelos otimizados por regressão linear múltipla para a curva de calibração cor azul



Fonte: Autoria própria (2021)

Uma aplicação para a cor azul é descrita em um dos muitos exemplos da revisão sobre técnicas de colorimetria realizada por Fernandes et al. (2019). O autor cita aplicações sobre a detecção de cobre na cana de açúcar, em que algumas

estruturas orgânicas se ligam com este íon metálico formando complexos de cor azul, que puderam ser identificados por uma câmera de celular e ainda quantificados se utilizando do sistema RGB.

3.4.3 Curva de calibração para a cor branca

Na Tabela 5, apresenta-se a média dos valores de *R*, *G* e *B* obtidos nas três técnicas para a curva de calibração da cor branca, e nela distingue-se o sensor de cor com valores correspondente ao branco decrescendo ao cinza para soluções transparente. Quanto às medidas realizadas com a *webcam*, mesmo para as concentrações mais altas os valores interpretados correspondem a tons de cinza, com a diferença da não tendência de continuidade dos dados para a *webcam*.

Tabela 5 – Parâmetros médios RGB para a curva de calibração da cor branca

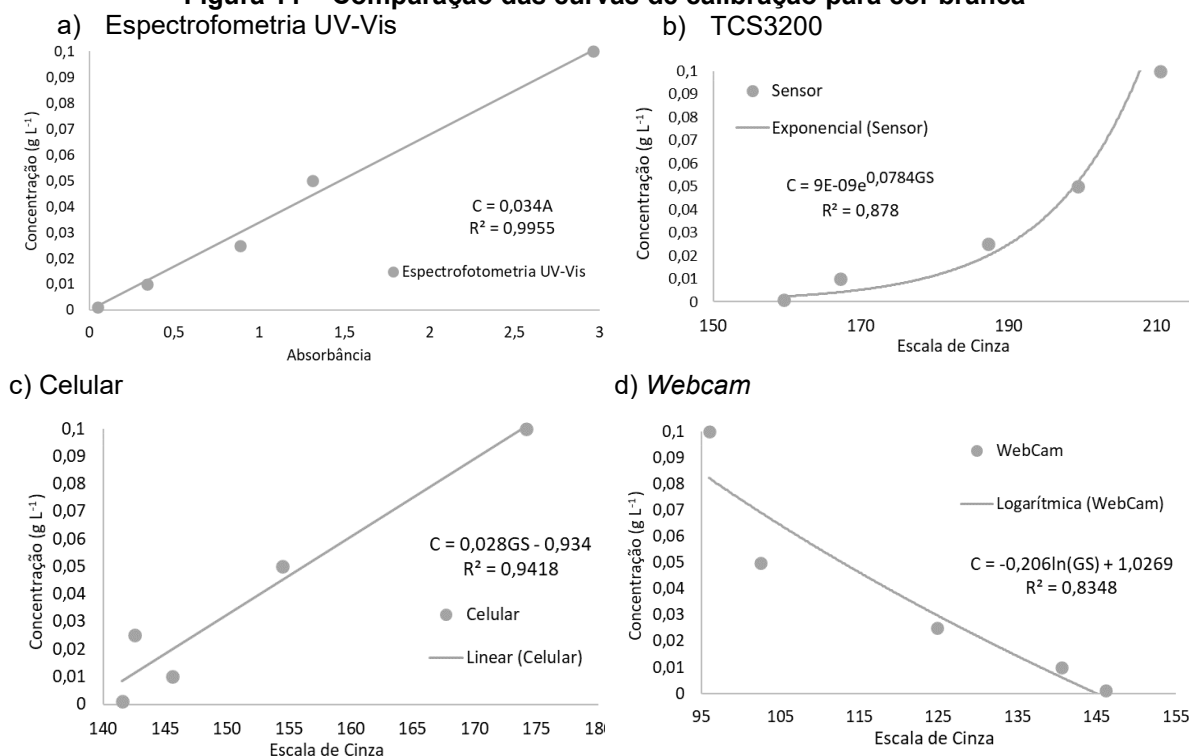
Concentração (mg L ⁻¹)	TCS3200			Celular			Webcam		
	R	G	B	R	G	B	R	G	B
100	210,67	207,67	224,33	181,67	184,67	185,00	170,00	165,67	191,33
50	216,33	188,00	213,67	175,00	174,00	173,00	159,67	193,33	173,00
25	197,00	178,33	207,67	161,33	173,00	185,00	173,33	174,33	174,33
10	183,33	155,00	187,33	164,33	164,33	169,33	169,67	153,00	158,67
1	173,67	148,00	182,33	159,33	160,00	157,00	165,00	165,00	171,33

Fonte: Autoria própria (2021)

Efeito semelhante para as medidas obtidas a partir do celular, porém com comportamento oposto, em que mesmo para a amostra de cor branca, os valores de *RGB* não ficaram ainda acima de 200. Isso pode ser explicado por a cor branca apresentar a maior transparência de todas as soluções preparadas, fazendo com que mesmo em um ambiente com menores influência externas, o fundo da imagem fosse influenciado pela cartolina branca atrás nas soluções transparentes. Apenas o TCS3200 obteve valores mais próximos ao esperado para o branco puro.

Na Figura 11, apresenta-se as curvas de calibração da cor branca, em que para cada técnica foi necessário um ajuste distinto para a adequada representatividade dos dados experimentais.

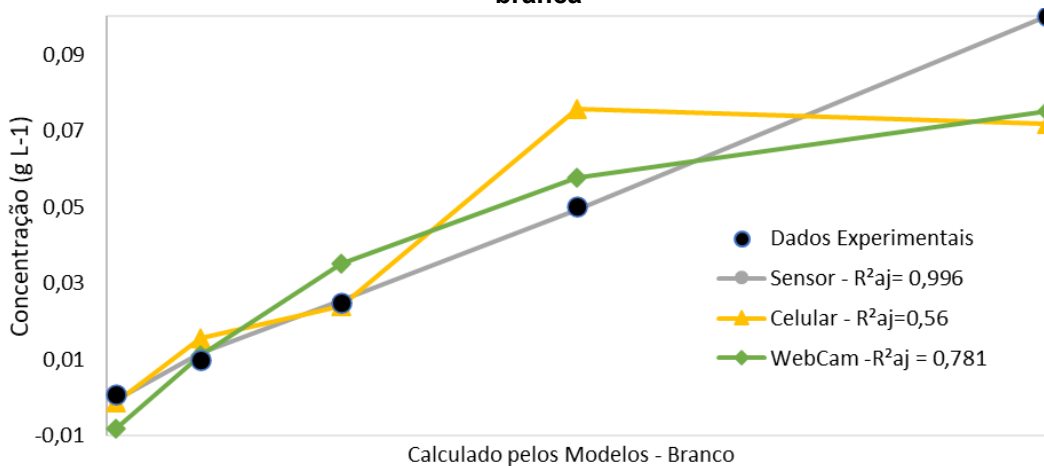
Figura 11 – Comparação das curvas de calibração para cor branca



Fonte: Autoria própria (2021)

Considerando a regressão linear múltipla, o celular apresentou o pior desempenho. Isso se deve ao fato de o foco automático bem como recursos de controle de iluminação ajustarem a luz da imagem, e nisso tons de branco mais diluídos distintos ficavam muito parecidos. Efeito também visível para a correlação na escala de cinza. Com isso, buscando otimizar os pontos menor correlacionados, o modelo perde precisão nas soluções mais concentradas, conforme Figura 12.

Figura 12 – Modelos otimizados por regressão linear múltipla para a curva de calibração da cor branca



Fonte: Autoria própria (2021)

Um diferencial para a aplicação da cor branca foi apresentado por Heo et. Al (2019), em que a presença de íons metálicos em hidrogel pode ser detectada por um sensor de cor também TCS3200 controlado por Arduino. As amostras foram expostas a luz ultravioleta, e aquelas cuja havia presença de estanho no hidrogel ficavam com coloração esbranquiçada na proporção da quantidade de estanho.

3.4.4 Curva de calibração para a cor laranja

Na Tabela 6, apresenta-se a média dos valores de *R*, *G* e *B* obtidos para as três técnicas para a curva de calibração da cor laranja. Avaliando os valores das leituras percebe-se uma detecção de *B* bastante alta pelo sensor de cor TCS3200 quando comparada com a detecção observada pelo o celular e a *webcam*. Para as concentrações intermediárias, a câmera do celular apresentou valores de *G* bastante próximos, e novamente, como se trata do maior coeficiente na equação da escala de cinza, a tendência de linearidade foi descontinuada.

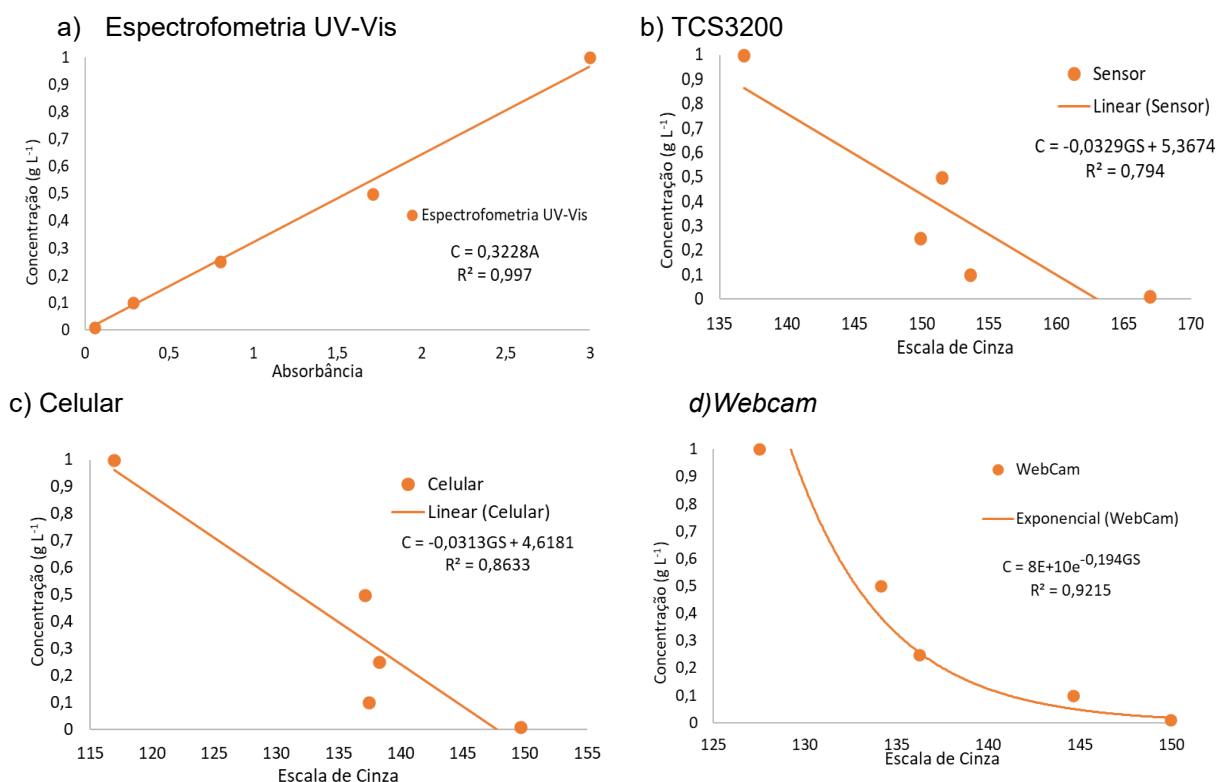
Tabela 6 – Parâmetros médios RGB para a curva de calibração da cor laranja

Concentração (mg L ⁻¹)	TCS3200			Celular			Webcam		
	R	G	B	R	G	B	R	G	B
100	177,67	112,67	154,00	178,33	108,33	0,33	179,67	121,33	22,67
50	179,33	133,00	173,67	187,00	138,33	0,00	182,33	135,67	39,67
25	175,00	134,67	162,33	167,33	133,33	28,33	173,67	143,67	81,00
10	175,67	138,33	174,67	169,00	148,00	109,33	170,33	159,67	126,33
1	186,00	153,33	187,33	170,67	168,00	165,67	169,00	169,33	165,00

Fonte: Autoria própria (2021)

Na Figura 13, apresentam-se as curvas de calibração da cor laranja, caso em que as três formas de detecção de concentração por colorimetria apresentaram comportamento decrescente. Para o sensor de cor TCS3200, não foi possível obter melhor qualidade de correlação, e para a *webcam* o modelo exponencial atendeu satisfatoriamente a representação dos dados experimentais.

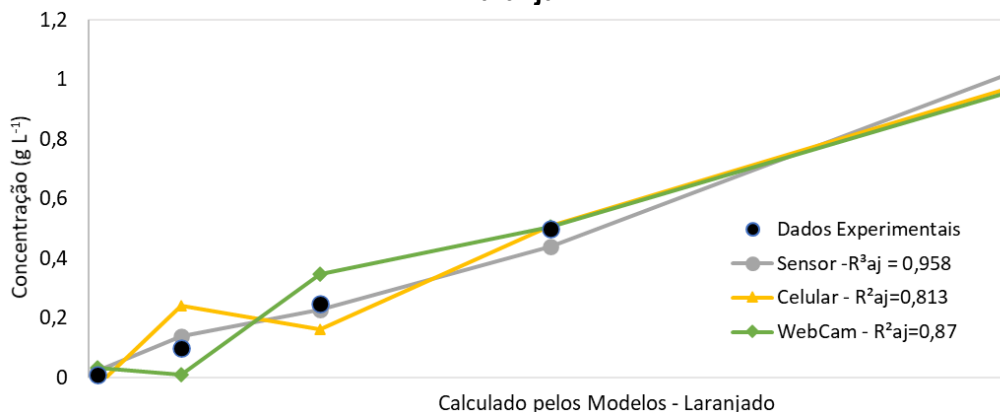
Figura 13 – Comparação das curvas de calibração para cor azul laranja



Fonte: Autoria própria (2021)

Para a regressão linear múltipla, apresentada na Figura 14, destaca-se a assertividade dos três ajustes para maiores concentrações. Vale ressaltar também que em baixas concentrações, o alaranjado fica semelhante ao amarelo também diluído, tendo como principal diferença a presença de menor quantidade de G. Portanto, uma limitação da técnica, na forma em que foi proposta, é evidenciada ao se trabalhar com intervalos de concentração de cores convergentes, situação pertinente quando consideradas inversões de pH em indicadores ácido-base.

Figura 14 – Modelos otimizados por regressão linear múltipla para a curva de calibração da cor laranja



Fonte: Autoria própria (2021)

Esta adversidade foi superada por Bahafar et al. (2018), em que ao avaliar a eficiência de separação de medicamentos em solução por uma micro membrana, avaliou-se em cada intervalo de concentração um parâmetro distinto de *R*, *G* ou *B*, ou ainda um combinação destes. Isso por que em seu experimento, para concentrações diluídas a amostra apresentava coloração alaranjada ou cinza-amarronzada.

3.4.5 Curva de calibração para a cor preta

Na Tabela 7, apresenta-se a média dos valores de *R*, *G* e *B* obtidos para as três técnicas para a curva de calibração da cor preta. Nota-se que tanto para a câmera do celular quanto do computador, em altas concentrações a percepção da cor por estas metodologias não foi suficiente para distinguir e concentração em diferentes tonalidades do preto, de acordo com os valores médios para *R*, *G* e *B*. Para o TCS3200, a incidência de iluminação direta foi o diferencial que permitiu a representação linear para todo o intervalo de concentração avaliado.

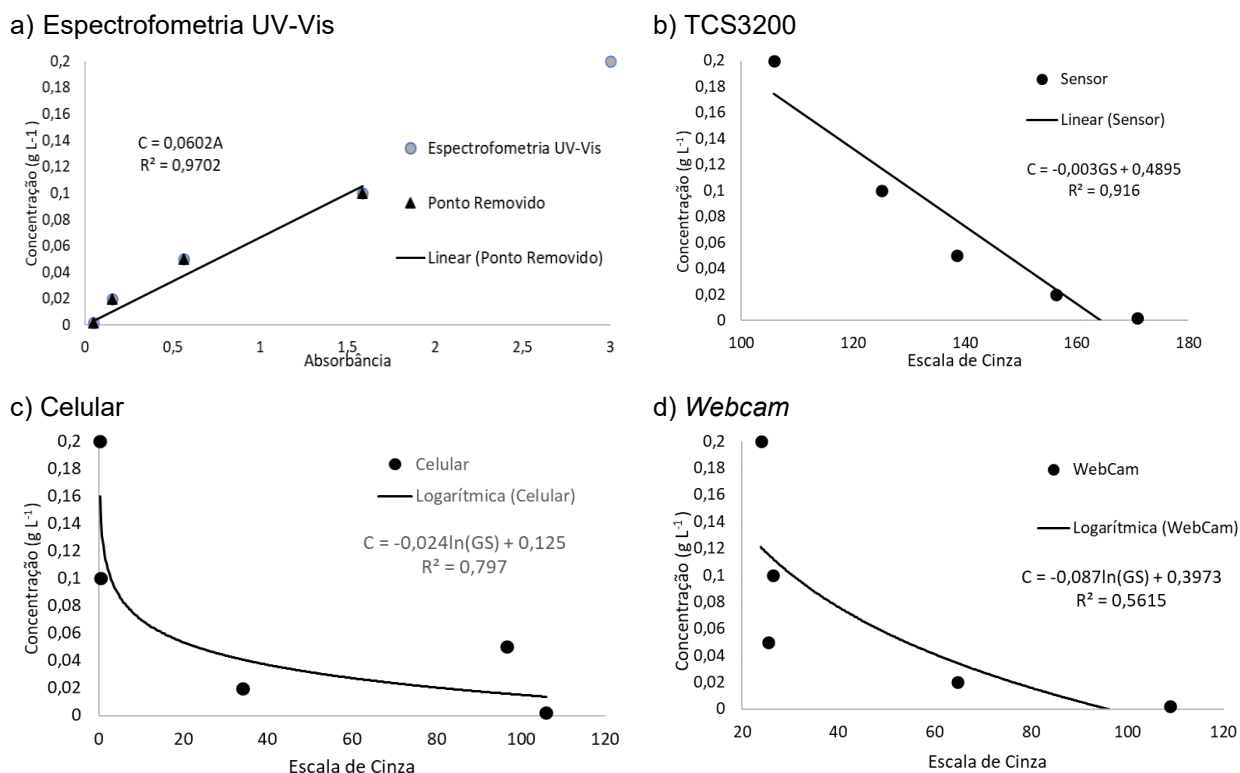
Tabela 7 – Parâmetros médios RGB para a curva de calibração da cor preta

Concentração (g L ⁻¹)	TCS3200			Celular			Webcam		
	R	G	B	R	G	B	R	G	B
0,2	103,67	106,67	107,00	0,00	0,33	0,33	24,33	24,00	22,67
0,1	133,33	121,67	121,33	0,33	0,67	0,33	29,67	30,00	29,67
0,05	141,33	137,33	138,00	28,33	39,67	42,00	27,00	29,67	28,67
0,02	177,67	143,33	166,67	30,67	42,33	41,67	65,67	77,00	73,33
0,002	185,67	158,33	196,00	105,67	126,67	126,00	113,67	127,67	125,67

Fonte: Autoria própria (2021)

Na Figura 15, apresenta-se as curvas de calibração para a cor preta. Para a absorbância, o último ponto foi retirado, considerando o limite de quantificação do espectrofotômetro UV-Vis. Vale ressaltar que esta cor era a mais opaca de todas, e por isso, uma maior de iluminação incidente é necessária para distinção mais nítida dos tons, e por isso que o sensor de cor TCS3200 foi a melhor representação em escala de cinza. Nas demais metodologias, a regressão logarítmica se adequou melhor aos dados obtidos pelo celular, devido ao comportamento mais próximo a uma assíntota imediatamente próxima ao eixo vertical.

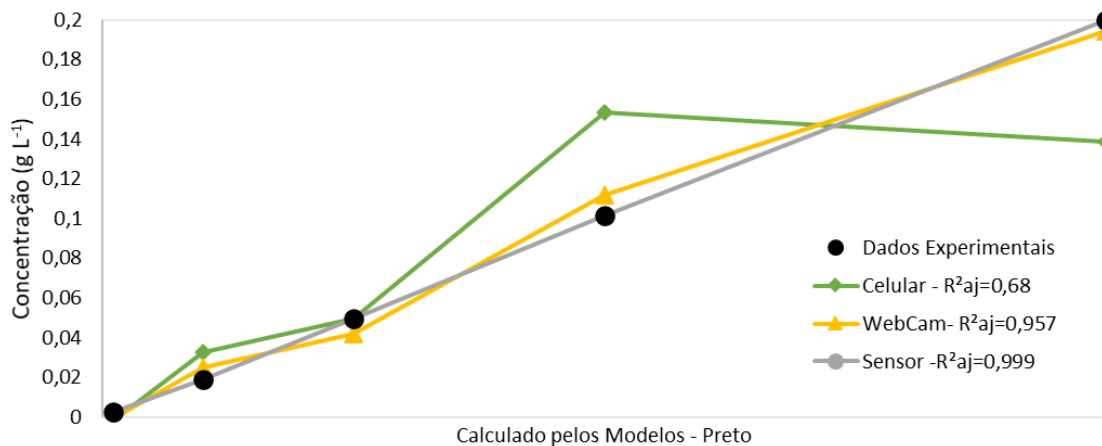
Figura 15 – Comparação das curvas de calibração para cor preta



Fonte: Autoria própria (2021)

Na regressão linear múltipla, conforme Figura 16, o sensor de cor TCS3200 se apresentou como melhor técnica de determinação de concentração, com coeficiente de correlação tão altos quanto a espectrofotometria. Devido a proximidade dos valores de R , G e B , para altas concentrações, a correlação foi desfavorecida para as medidas obtidas a partir celular, resultando no pior ajuste.

Figura 16 – Modelos otimizados por regressão linear múltipla para a curva de calibração da cor preta



Fonte: Autoria própria (2021)

Quando se trata da cor preta, aplicações usando o sistema RGB são escassas na literatura, principalmente por que para a maioria das aplicações pode se utilizar outras técnicas que alcançam além do espectro visível. Alternativamente, o sistema de cor CYMK é mais preciso em representar cores neutras, sendo que é possível então a leitura de cor diretamente com este sistema, ou se necessário, usar da transformada para espaços de cor para conversão (FERNANDES, et al., 2020).

3.4.6 Curva de calibração para a cor marrom

A Tabela 8 apresenta a média dos valores de *R*, *G* e *B* obtidos para as três técnicas para a curva de calibração da cor marrom. Percebe-se a grande intensidade de *B* avaliada pelo sensor TCS3200 frente as demais técnicas para as soluções de maiores concentrações, bem como a descontinuidade para os valores de *G*.

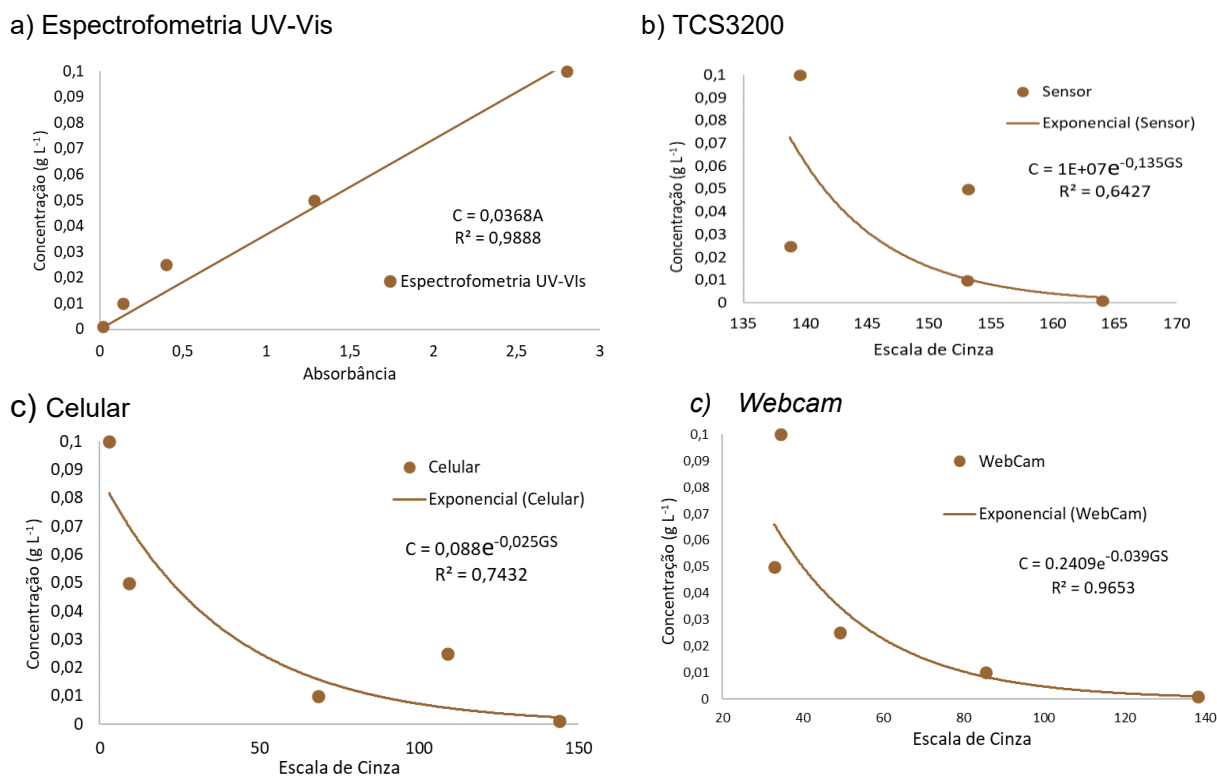
Tabela 8 – Parâmetros médios RGB para a curva de calibração da cor marrom

Concentração (g L ⁻¹)	TCS3200			Celular			Webcam		
	R	G	B	R	G	B	R	G	B
0,1	175,00	116,00	168,00	6,67	1,67	0,33	34,00	35,00	32,33
0,05	178,00	135,33	180,00	27,00	2,00	0,33	38,67	36,33	29,33
0,025	161,33	120,00	176,33	69,00	20,00	0,67	72,00	47,33	28,33
0,01	178,00	136,67	172,33	135,67	47,33	3,00	133,33	77,67	24,67
0,001	183,33	149,67	187,33	165,33	161,33	70,00	165,67	151,33	159,33

Fonte: Autoria própria (2021)

Na Figura 17, apresenta-se as curvas de calibração da cor marrom, em para soluções mais concentradas nenhum dos três métodos de quantificação de cor por colorimetria se mostrou sensível o suficiente, uma vez que médias das leituras RGB foram muito próximas para as concentrações de 100 g L⁻¹ e 50 g L⁻¹. Com isso, a melhor ajuste de seu por regressão exponencial, mesmo deu qualidade intermediária.

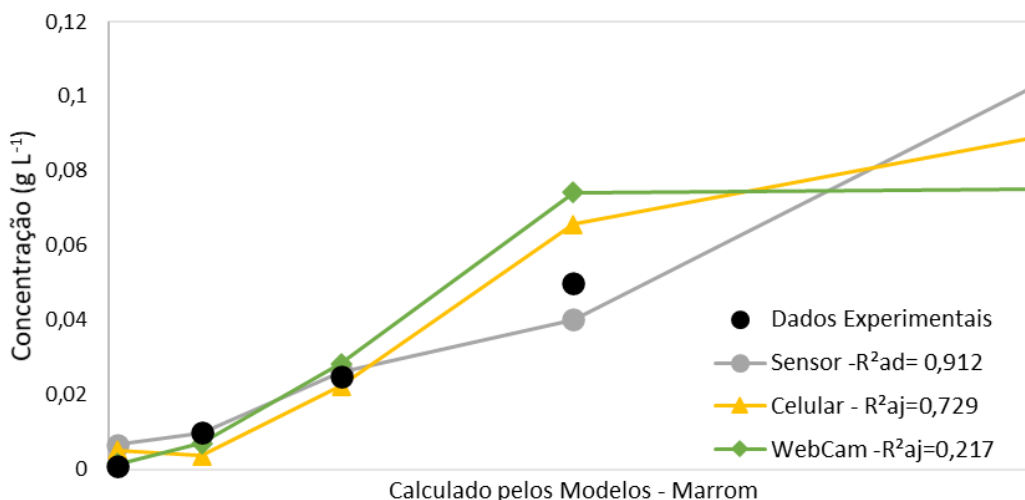
Figura 17 – Comparação das curvas de calibração para cor marrom



Fonte: Autoria própria (2021)

Semelhante para a calibração com escala de cinza, a otimização dos parâmetros apresentou maiores desvios para as concentrações mais altas, entretanto, com bastante assertividade nas concentrações mais baixas, conforme Figura 18. Vale ressaltar que visualmente as soluções também não apresentavam distinção de tom, sendo a identificação do balão volumétrico a única forma de distinguir qual solução era de qual concentração. Analogamente para as cores preta e branca, mesmo que o tom não fosse visualmente distinto no balão volumétrico, ao passar a solução para a cubeta, foi possível perceber qual era a amostra de menor concentração. Portanto têm-se um paralelo entre a geometria do recipiente de análise e o caminho óptico da espectrometria.

Figura 18 – Modelos otimizados por regressão linear múltipla para a curva de calibração da cor marrom



Fonte: Autoria própria (2021)

A partir da leitura da cor por meio do sistema RGB, é possível por meio da matemática desenvolver outros modelos de quantificação de cor além dos avaliados neste trabalho, sempre que a correlação entre concentração e cor não se mostrar adequada o suficiente. Como exemplo, pode-se citar o ganho de cor marrom de uma solução de Ag^+ em um processo de eletro-oxidação de polímeros por Sonmez et al. (2004). Por meio de diversas fotografias do experimento, os autores propuseram um modelo de avaliação da taxa de oxidação. Os valores em RGB da solução resultavam em luminância, parâmetro de mesma categoria da escala de cinza, porém de maior complexidade matemática. Entretanto, se mostra melhor representativo para objetos transparentes, de modo que modelos de cinética reacional em fase gasosa também podem se utilizar da avaliação por luminância do volume de controle (Abdolmaleki, 2019).

3.4.7 Curva de calibração para a cor rosa

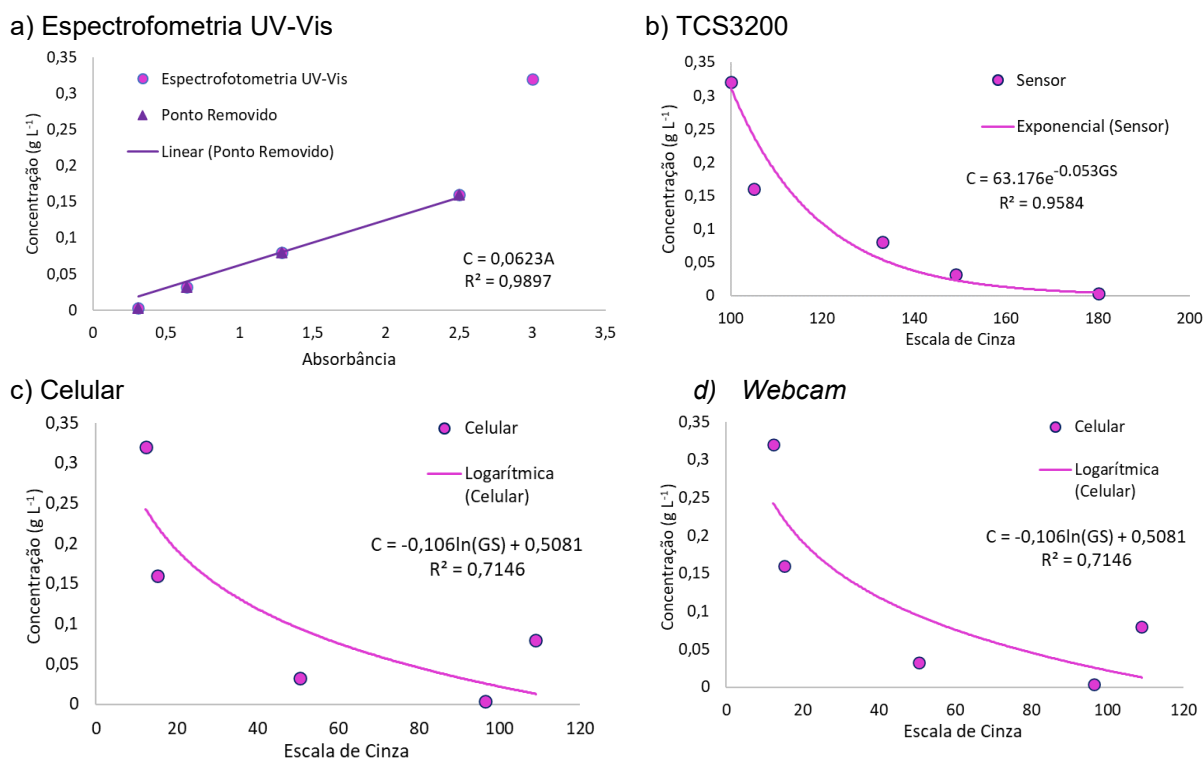
Na Tabela 9, apresenta-se a média dos valores de R , G e B obtidos nas três técnicas para a curva de calibração da cor rosa. De maneira geral, todas as técnicas apresentaram continuidade dos valores lidos, com novamente o sensor de cor TCS3200 com maiores valores frente aos quantificados nas demais técnicas.

Tabela 9 – Parâmetros médios RGB para a curva de calibração da cor rosa

Concentração (g L ⁻¹)	TCS3200			Celular			Webcam		
	R	G	B	R	G	B	R	G	B
0,32	129,33	96,33	146,67	24,67	6,33	11,00	35,00	33,33	34,00
0,16	164,67	93,33	146,33	42,67	4,33	33,00	35,00	32,00	34,33
0,08	161,67	110,00	162,67	69,33	19,00	43,67	57,00	37,00	52,33
0,032	177,00	126,33	169,67	106,33	32,00	66,33	122,33	111,33	140,00
0,0032	196,67	176,00	208,00	177,00	74,00	146,67	167,33	170,33	177,33

Fonte: Autoria própria (2021)

Na Figura 19, apresenta-se as curvas de calibração da cor rosa. A curva de calibração com o espectrofotômetro UV-Vis teve o último ponto removido devido ao espectro ler apenas até o valor de absorbância 3. Em relação ao modelo de escala de cinza, mesmo com valor de R, G e B apresentando tendências em função da concentração, o parâmetro GS não apresentou boa correlação no modelo linear, sendo requerido o ajuste exponencial ou logarítmico para representar melhor todo o intervalo de concentração.

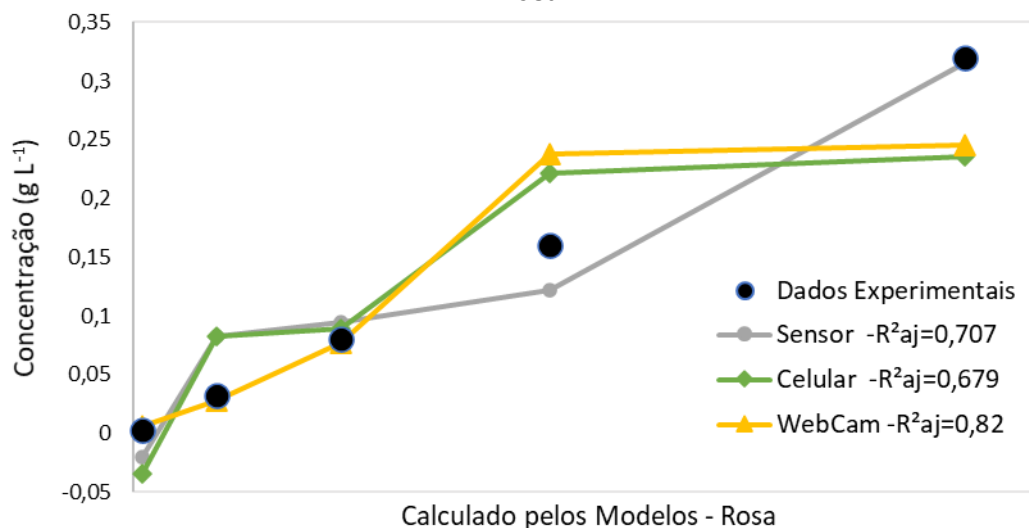
Figura 19 – Comparação das curvas de calibração para cor rosa

Fonte: Autoria própria (2021)

Conforme Figura 20, a regressão linear múltipla para o sensor de cor apresentou melhor representatividade para altas concentrações, enquanto a imagem

de *webcam* para as menores. Todos os modelos destoaram da concentração de 0,16 g L⁻¹.

Figura 20 – Modelos otimizados por regressão linear múltipla para a curva de calibração da cor rosa



Fonte: Autoria própria (2021)

Para uma aplicação de coloração rosa, têm-se uma das rotinas mais comuns de laboratório, e avaliação do pH de uma amostra por meio de indicadores ácido-base, como o caso da fenolftaleína que em meio alcalino apresenta coloração rosada. Nesta mesma linha de raciocínio, Rogge et al (2016) acompanharam a evolução do pH em um biorreator com indicador vermelho fenol. Este indicador apresenta cor amarela para pH menor que 6, laranja para valores entre 6 e 7,2, e rosa para pH acima de 7,3. O dispositivo foi simplesmente programado para reconhecer a mudança dentre cores, e com isso a condição de pH do meio reacional. Assim, uma aplicação apenas semiquantitativa, não necessitando de intervalo de tons para uma mesma coloração.

Avaliando a distribuição de cada parâmetro *R*, *G* e *B*, individualmente, também é possível chegar em boas correlações, como nas estratégias já citadas. Alternativamente, o modelo de avaliação para cor roxa proposto por Gras et al (2017) também inclui a conversão de RGB para luminância. Neste trabalho, foi avaliada a concentração de determinadas antocianinas em batata doce, em que por meio de amostras em diferentes pHs e indicadores, diversos tons de roxo, vermelho e rosa apareciam nas amostras, devido justamente à seletividade das antocianinas frente os reagentes.

3.4.8 Curva de calibração para a cor verde

Na Tabela 10, apresenta-se a média dos valores de *R*, *G* e *B* obtidos para as três técnicas para a curva de calibração da cor verde. Uma vez mais o TCS3200 apresentou grandes valores das componentes de cor frente às demais técnicas. Todas as técnicas de colorimetria convergiram para valores correspondentes a tons de cinza nas concentrações diluídas.

Tabela 10 – Parâmetros médios RGB para a curva de calibração da cor verde

Concentração (g L ⁻¹)	TCS3200			Celular			Webcam		
	R	G	B	R	G	B	R	G	B
0,2	117,00	211,00	114,00	0,00	65,67	0,00	19,67	86,33	27,33
0,1	134,67	208,67	127,67	0,67	107,00	0,67	45,00	115,33	52,67
0,05	149,67	187,33	136,67	4,67	123,33	0,33	47,67	137,33	66,67
0,02	176,33	164,67	183,00	78,33	159,33	74,00	114,67	154,67	105,00
0,002	185,33	166,00	184,33	142,33	157,67	136,33	153,00	166,67	149,67

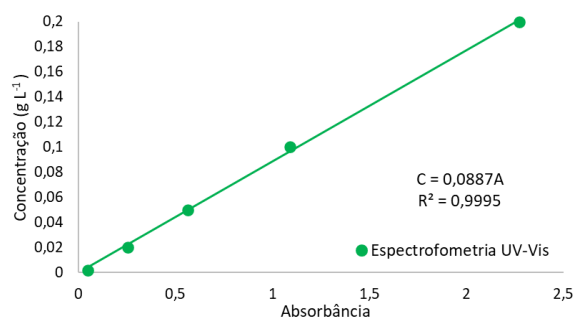
Fonte: Autoria própria (2021)

Na Figura 21, apresenta-se as curvas de calibração da cor verde. Supreendentemente, a escala de cinza não se mostrou efetiva em representar a tonalidade de verde para o TCS 3200. Isso se deve ao fato de, conforme informações do fabricante, a menor responsividade dos fotodiodos é para o parâmetro *G*, bem como o maior parâmetro da equação de escala de cinza também é o *G*. Os demais modelos foram muito bem ajustados pelas curvas exponenciais e logarítmicas.

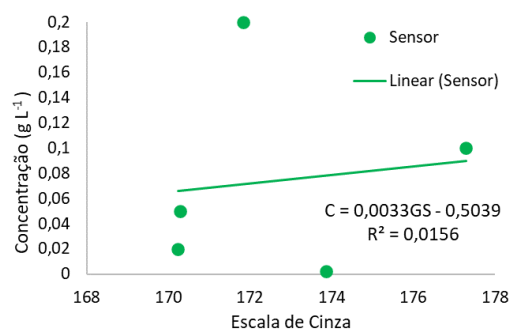
De maneira semelhante, para a regressão linear múltipla, os dados obtidos com a *webcam* melhor conseguiram representar as concentrações correspondentes. Para os dados obtidos com o celular, mesmo com bom R^2 , apresentou valores negativos pra baixas concentrações, bem como calculou-se concentrações menores em pontos posteriores, conforme Figura 22.

Figura 21 – Comparação das curvas de calibração para cor verde

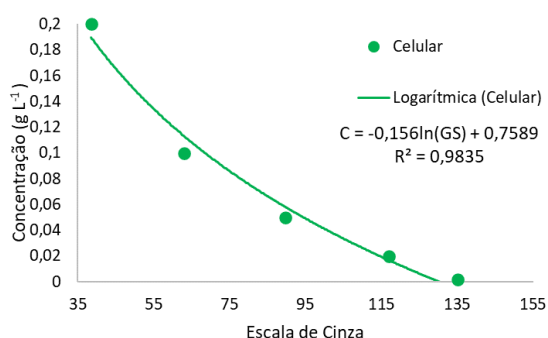
a) Espectrofometria UV-Vis



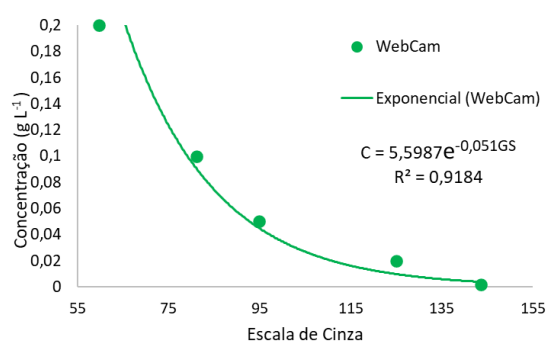
b) TCS3200



c) Celular

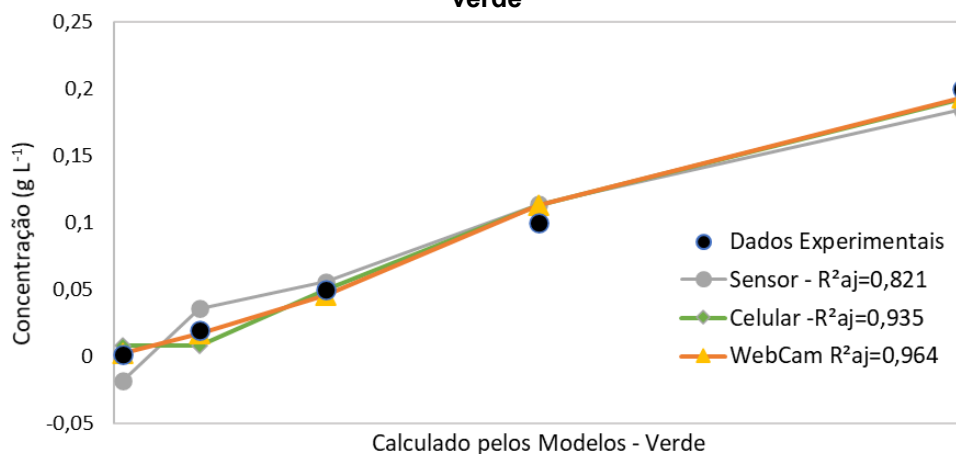


d) Webcam



Fonte: Autoria própria (2021)

Figura 22 – Modelos otimizados por regressão linear múltipla para a curva de calibração da cor verde



Fonte: Autoria própria (2021)

Além de avaliar apenas o parâmetro G individualmente, mais um modelo matemático pode ser aplicado para a cor verde, o da distância euclidiana entre os valores de R , G e B no diagrama apresentado no item 1.3.2. Esta estratégia foi apresentada por Filho et al. (2016) e aplicada pelos mesmos autores na avaliação da corrosão superficial de placas de ferro em solução de tiocianato de amônio. O

processo foi monitorado pela câmera de um aparelho celular, e a taxa de oxidação determinada pela variação da coloração da solução.

Uma outra estratégia para aplicação da cor azul é descrita no experimento de Luna et al. (2010), em que o objetivo foi determinar a concentração de nitrogênio em mudas de tomates se utilizando do processamento digital de imagens, por meio do sistema de cores RGB. A pesquisa conseguiu relacionar a menor presença do parâmetro *B* na cor das sementes com a deficiência deste nutriente, uma vez que *B* era o menor componente da cor da verde das folhas.

3.4.9 Curva de calibração para a cor vermelha

Na Tabela 11, apresenta-se a média dos valores de *R*, *G* e *B* obtidos para as três técnicas para a cor vermelha. De maneira geral, todas as técnicas apresentaram leituras sem valores destoantes.

Tabela 11 – Parâmetros médios RGB para a curva de calibração da cor vermelha

Concentração (mg L ⁻¹)	TCS3200			Celular			Webcam		
	R	G	B	R	G	B	R	G	B
100,00	231,33	93,67	149,00	186,00	26,67	95,33	170,00	65,67	91,33
50,00	207,67	100,33	161,33	178,33	59,00	112,00	159,67	93,33	113,00
25,00	193,33	119,67	160,67	173,00	114,00	166,00	173,33	124,33	139,33
10,00	180,00	149,67	185,33	180,33	152,00	170,33	169,67	153,00	158,67
1,00	180,00	164,33	188,67	165,00	165,00	171,33	165,00	165,00	171,33

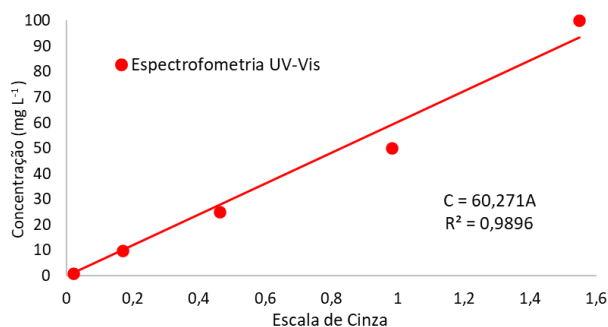
Fonte: Autoria própria (2021)

Na Figura 23, apresenta-se as curvas de calibração para a cor vermelha, em que os sensores de cor apresentaram a mesma tendência de decrescimento exponencial, entretanto o ajuste linear ficou levemente melhor para os dados obtidos com o celular. Percebe-se maiores valores de *GS* para o sensor de cor, em que isso pode ser explicado pelo fato da maior responsividade dentre os fotodiodos do sensor ser para os comprimentos de onda correspondentes ao vermelho, conforme informações do fabricante no *datasheet* do produto. Esta informação é útil, pois para uma maior precisão quantitativa em cores que não necessitam do termo *R*, como o verde por exemplo, sua resposta proporcional pode ser reduzida no algoritmo, reduzindo a influência deste parâmetro. O oposto vale para a cor em questão, em que

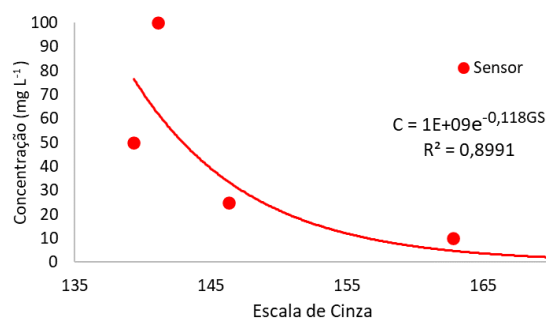
é possível aproveitar desta característica física para tentar melhorar a sensibilidade do dispositivo para a cor vermelha.

Figura 23 – Comparação das curvas de calibração para cor vermelha

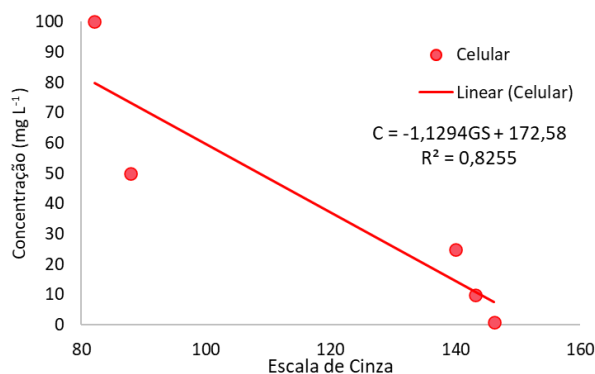
a) Espectrofometria UV-Vis



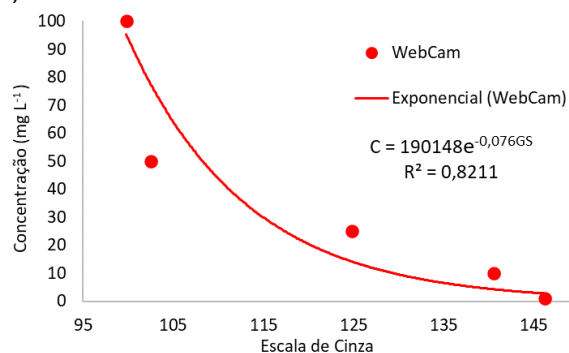
b) TCS3200



c) Celular



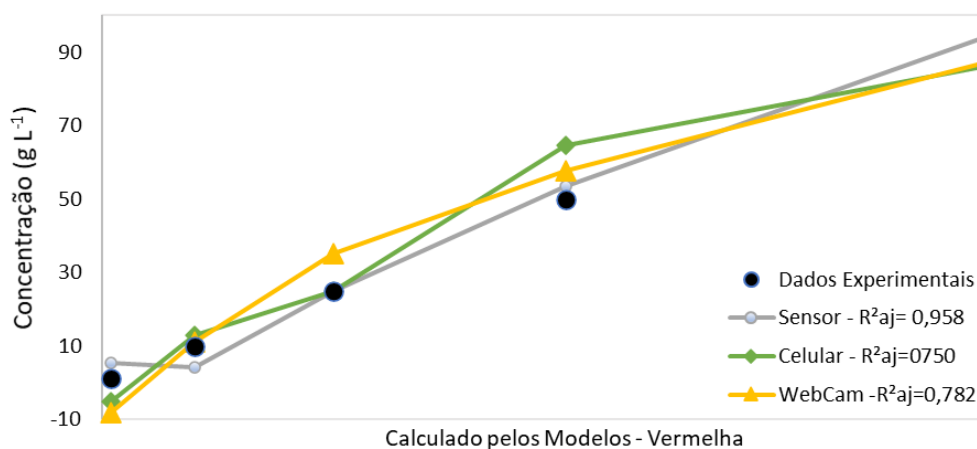
d) Webcam



Fonte: Autoria própria (2021)

Para a tentativa de regressão não linear apresentada na Figura 24, o sensor de cor TCS3200 também foi o de melhor ajuste dentre os demais, com um maior desvio para baixas concentrações. Isso pode acontecer pelo fato de em soluções muito diluídas, a luz vinda da própria iluminação do sensor poder ofuscar, ou dispersar-se pelo caminho óptico da amostra, efeito que é reduzido significativamente em amostras de maior concentração, uma vez que a opacidade aumenta.

Figura 24 – Modelos otimizados por regressão linear múltipla para a curva de calibração da cor vermelha



Fonte: Autoria própria (2021)

Uma aplicação de destaque para esta cor é a avaliação do índice glicêmico de uma pessoa, se utilizando de oxidação da glicose coletada de uma amostra de sangue em que conforme a reação se processa, ocorre a mudança na cor da mesma, e a quantidade de glicose é estimada pela quantidade de reagente utilizado. Considerando a rigorosidade quantitativa desta aplicação, Raja e Sankaranarayanan (2006) aplicaram uma transformada matricial nos parâmetros R , G e B , em conjunto com regressão polinomial conseguiram resultados equivalentes aos testes comerciais, se utilizando de um sensor de cor modelo *Agilent* HDJD-S722-QR999.

3.4.10 Curva de calibração para a cor violeta

Na Tabela 12, apresenta-se a média dos valores de R , G e B obtidos para as três técnicas para a cor violeta. Como nas demais cores, o sensor de cor apresentou grande valor do menor componente de formação desta cor, neste caso G .

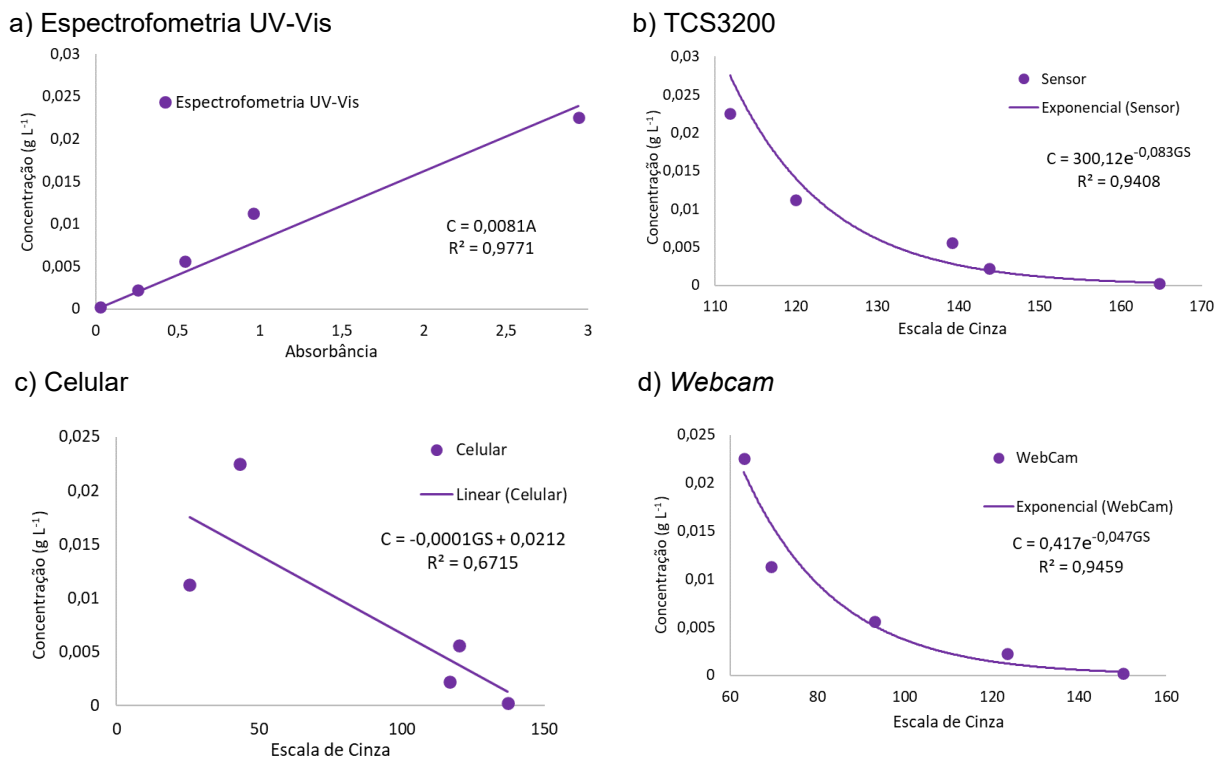
Tabela 12 – Parâmetros médios RGB para a curva de calibração da cor violeta

Concentração (mg L ⁻¹)	Sensor			Celular			Webcam		
	R	G	B	R	G	B	R	G	B
0.0225	116.00	109.33	114.00	84.33	0.00	158.00	77.00	42.67	132.00
0.01125	161.00	88.33	175.00	84.33	0.67	160.00	97.67	68.33	152.00
0.005625	161.67	119.67	181.00	106.33	50.00	170.33	117.00	99.00	162.67
0.00225	155.33	132.00	174.67	143.33	125.67	175.67	141.33	138.33	172.33
0.000225	179.00	153.00	187.67	157.67	153.33	158.00	167.33	170.33	177.33

Fonte: Autoria própria (2021)

Na Figura 25, apresenta-se as curvas de calibração para a cor violeta. Percebe-se que mesmo apresentando as maiores leituras de G, o TCS3200 de cor apresentou a boa correlação com a escala de cinza.

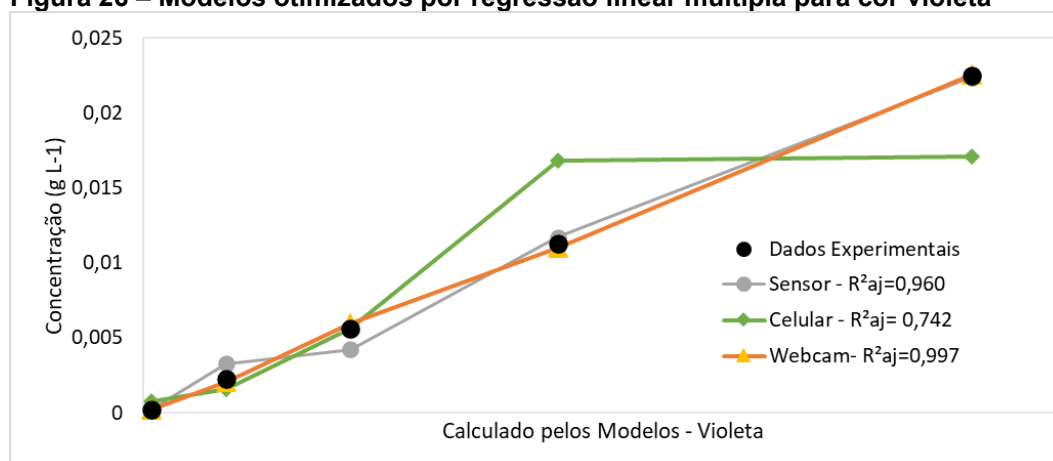
Figura 25 – Comparação das curvas de calibração para a curva de calibração da cor violeta



Fonte: Autoria própria (2021)

Considerando a regressão linear múltipla da Figura 26, a câmera do celular também apresentou dificuldade na correlação, em especial para as altas concentrações.

Figura 26 – Modelos otimizados por regressão linear múltipla para cor violeta



Fonte: Autoria própria (2021)

Finalmente, além de se utilizar de utilizar de técnicas que envolvam algum sistema de cor, dispositivos ainda mais simples podem ser aplicados, como apenas uma fonte de luz e um fotodiodo. A principal diferença está na resposta do sistema que será simplesmente a tensão ou corrente elétrica do sensor, sem conversão para outras grandezas como o caso do TCS3200 ou demais modelos matemáticos. Semelhantemente ao espectrofotômetro UV-Vis, é considerada a relação entre a luz incidente e aquela que consegue passar pela amostra e chegar até o fotodiodo (Fernandes 2020).

Um sistema com estas características foi validado por Dias e Reis (2016), que conseguiram identificar, quantificar, e determinar os limites de detecção e quantificação da presença de estanho em alimentos enlatados. Por meio da reação do semimetal com violeta pirocatecol, a amostra ganhava tons de violeta, e os alimentos puderam ser avaliados em comparação com delimitações da Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA.

Outra aplicação é apresentada por Knutsen et al (2015), que acompanharam a cinética da reação de descoloração do violeta genciana por íon hidróxido, por meio da avaliação dos parâmetros RGB obtidos pela câmera de celular. Os autores desenvolveram curvas de calibração individuais para cada componente R, G e B, de modo a relacionar com a concentração da amostra, determinando experimentalmente a ordem da reação.

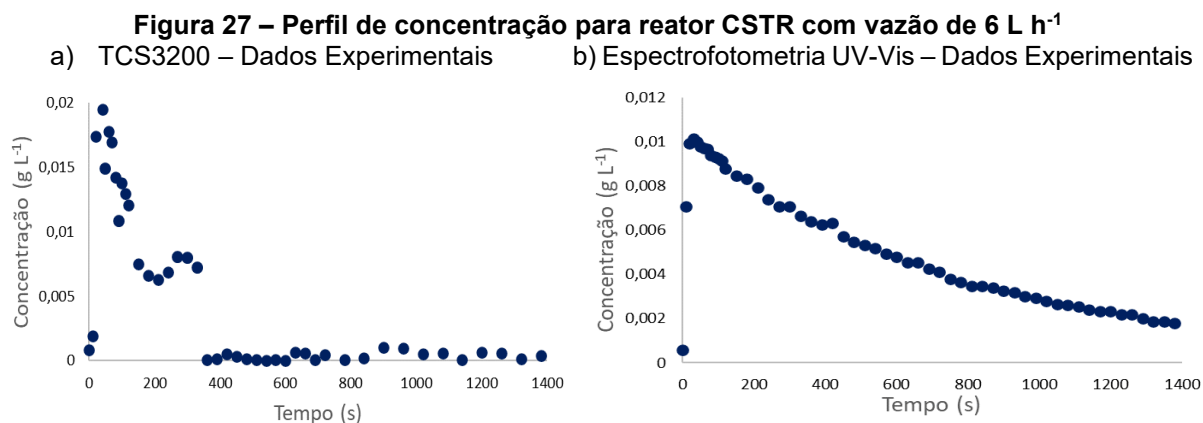
3.5 Distribuição do tempo de residência

Uma vez determinados os parâmetros para as correlações de cor e concentração, é possível a realização da sua aplicação na determinação do tempo de residência. Como o permanganato de potássio é de cor roxa, utilizou-se o modelo que melhor representou esta cor, o ajuste por regressão exponencial para o sensor de cor. Vale destacar que o modelo melhor se adequou para as concentrações diluídas, situação pertinente para a DTR devido à grande diluição do traçador no reator.

Nas figuras 27,28,29 e 30 estão apresentados os perfis de concentração de cada experimento, considerando o tipo de reator e vazão. Na parte *a* das figuras tem-se o corresponde ao evidenciado pelo modelo apresentando no item 3.4.9, enquanto na parte *b*, os dados obtidos pela curva de calibração obtida na espectrofotometria UV-VIS também disponível na mesma seção. Principalmente para os dados obtidos

pelo sensor de cor TCS3200, devido ao maior desvio-padrão e desvios matemático do modelo, alguns pontos foram retirados para o cálculo do tempo de residência, sendo estes os identificados em vermelho nos gráficos. O volume dos reatores foi calculado a partir das dimensões fornecidas pelo fabricante do módulo, resultando em 2,317 L para o reator PFR e 1,809 L para o reator CSTR.

O reator CSTR de menor vazão demandou um maior número de pontos experimentais, conforme Figura 27. Mesmo assim o pico de concentração se deu logo no primeiro minuto, evidenciado por ambas as metodologias. Em comparação, o sensor de cor não se mostrou sensível o suficiente para perceber a sutil variação de concentração após o pico. Conforme a cor da amostra coletada ficava mais diluída, a detecção pelo sensor não foi capaz de avaliar a diferença quantitativa das amostras.

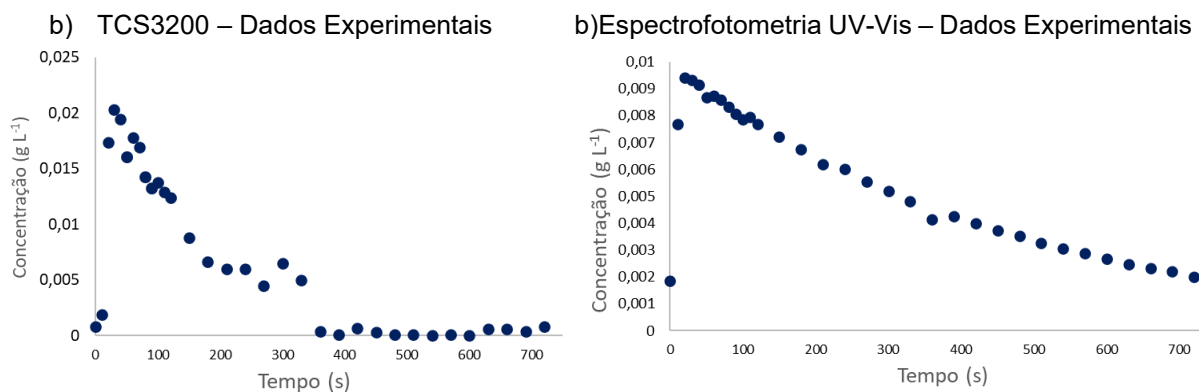


Fonte: Autoria própria (2021)

Além disso, percebe-se que o valor de concentração calculado no pico não foi o mesmo para os dois modelos. Entretanto, o valor do tempo real de residência obtido pela leitura com espectrofotômetro UV-VIS ainda foi maior devido a diminuição da concentração ser menor abrupta.

Comportamento semelhante foi verificado na Figura 30 para a vazão de 12 L h⁻¹, em que o pico de concentração se deu aproximadamente no mesmo instante da vazão anterior, porém o tempo até não se perceber variação de detecção no espectrofotômetro UV-VIS foi bem menor.

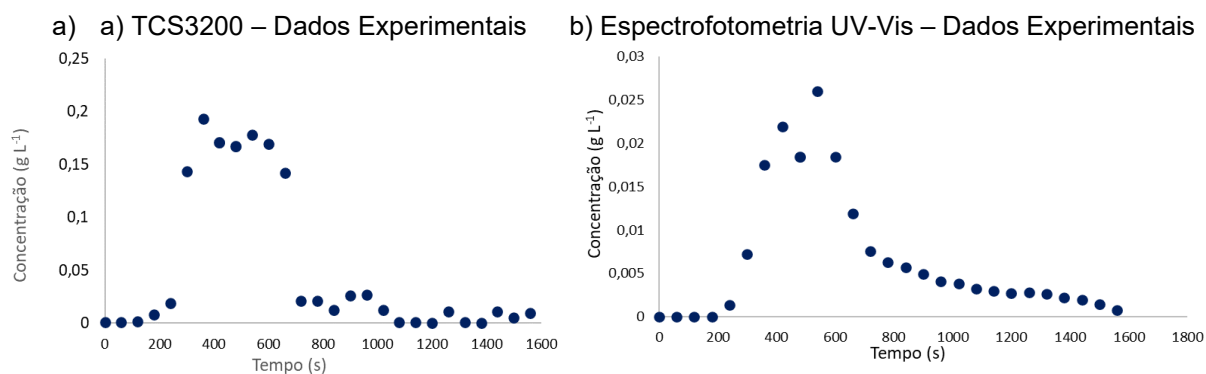
Figura 28 – Perfil de concentração para reator CSTR com vazão de 12 L h⁻¹



Fonte: Autoria própria (2021)

Para o reator PRF de menor vazão, apresentado na Figura 29, percebe-se um maior tempo até alcançar o pico de concentração, bem a diluição o aparecimento das amostras diluídas em momentos anteriores ao CSTR.

Figura 29 – Perfil de concentração para reator PFR com vazão de 6 L h⁻¹

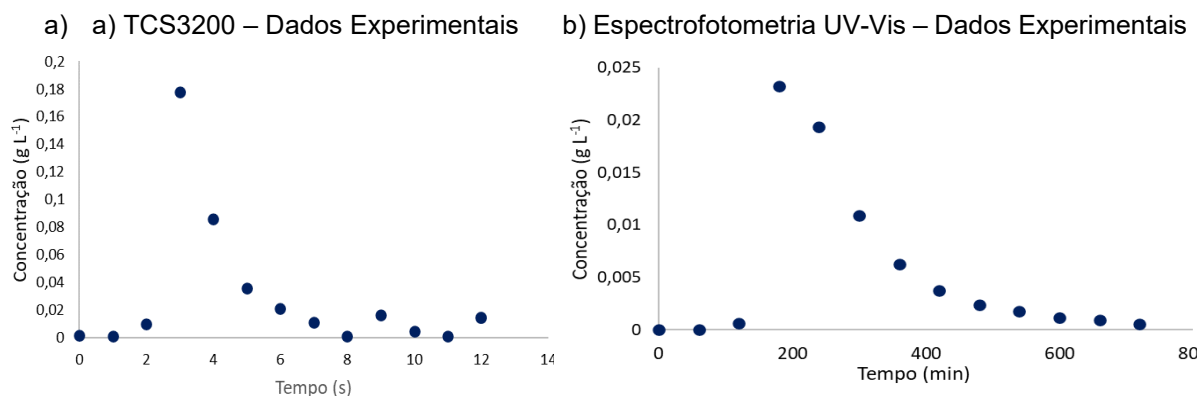


Fonte: Autoria própria (2021)

Com o aumento da vazão, o pico de concentração se dá cerca de 3 minutos antes, e de mesmo modo, as amostras diluídas deixam o reator previamente, conforme Figura 30.

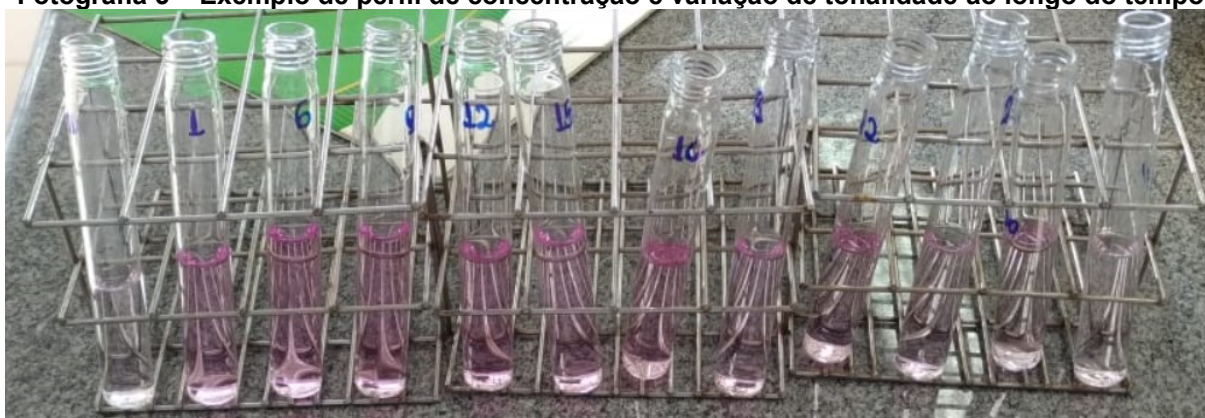
Vale ressaltar finalmente, que visualmente não foi possível distinguir a concentração das soluções para os instantes de tempo finais, ou iniciais no caso do PFR, de modo que a técnica de detecção de cor também não apresenta tamanha sensibilidade. Tal percepção é apresentada na Fotografia 5. Por isso as leituras destas amostras extremamente diluídas são quantificadas apenas como o desvio padrão das leituras do TCS3200.

Figura 30 – Perfil de concentração para reator PFR com vazão de 12 L h⁻¹



Fonte: Autoria própria (2021)

Fotografia 5 – Exemplo de perfil de concentração e variação de tonalidade ao longo do tempo



Fonte: Autoria própria (2021)

Em posse dos perfis de concentração, foi possível determinar a $E(t)$ em que avalia-se o tempo que as moléculas permaneceram no reator. Considerando a massa de fluido coletada para cálculo da vazão e o volume do reator, o tempo médio ideal também. Estes dados estão apresentados na Tabela 13, e percebe-se que com exceção do experimento do reator PFR de menor vazão calculado pela curva de calibração no espectrofotômetro UV-VIS, todos os demais resultaram na situação de volume morto, devido os tempos médios reais serem todos menores que os tempos médios reais.

Tabela 13 – Comparação dos Tempos de Residência em reatores avaliados por diferentes métodos

Experimento	Tempo Médio Real Sensor de Cor (s)	Tempo Médio Real Espectrofotômetro UV- VIS (s)	Tempo Médio Teórico (s)
Reator CSTR 6 L h ⁻¹	230,6	510,0	1085,7
Reator CSTR 12 L h ⁻¹	152,3	286,6	542,85
Reator PFR 6 L h ⁻¹	1055,2	1285,7	1282,2
Reator PFR 12 L h ⁻¹	523,1	558,94	641,1

Fonte: Autoria própria (2021)

Ao acompanhar o experimento foi possível averiguar que para o reator CSTR, a falta de chicanas nas paredes, bem como a agitação por uma haste e impelidor muito pequenos em relação ao tamanho do reator podem resultar em uma mistura pouco turbulenta, favorecendo regiões de fluido com pouco deslocamento nas extremidades do reator.

No reator PFR, as baixas vazões associadas à eventuais entradas de ar pela alimentação faziam com que pequenas bolhas aparecessem ao longo do caminho de escoamento. Além disso, a baixa velocidade do fluido também favorece regiões de estagnação em contato com o vidro da parede do reator, conforme apresentado na Fotografia 6. Logo, estas situações práticas corroboram com informado pelos cálculos e suas conclusões teóricas teóricos.

Fotografia 6– Evidência de volume morto no reator PFR



Fonte: Autoria própria (2021)

4 CONCLUSÕES

Percebe-se que a mesma versatilidade em aplicações da espectrometria UV-VIS também pode ser obtida pela quantificação de cor, desde que restringindo-se a algum analito com indicação visual de cor. Mesmo com esta limitação, menores custos com instrumentação são requeridos, uma vez que esta parte do experimento pode ser realizada com objetos do cotidiano.

Ainda em relação com a espectrometria UV-VIS, por ser esta ser fisicamente fundamentada na Lei de Lambert-Beer, é preciso avaliar apenas o intervalo de linearidade na curva de calibração, e com isso, valores superiores ou inferiores a este intervalo não devem ser considerados. Já para a quantificação de cor, devido à diversidade de modelos matemáticos que podem ser aplicados, bem como a ausência de um modelo teórico, diversas correlações empíricas podem ser estipuladas, sendo possível a consideração de intervalos de concentração maiores para um mesmo soluto.

Entretanto, o controle de variáveis externas é de maior dificuldade, fazendo com que maiores erros experimentais ocorram, e em algoritmos de cálculos mais extensos, a propagação de erros resulte em valores ainda mais destoantes, conforme evidenciado no cálculo do tempo de residência real do reator CSTR. Para o PFR, cujo perfil de concentração apresentou uma queda mais acentuada, os valores obtidos ficaram mais próximos.

Para a avaliação da DTR em estudo, também vale considerar a baixa concentração das amostras, em que como não foi possível distinguir visualmente a diferença de cor entre as amostras, é possível indicar a menor sensibilidade destas técnicas. O mesmo vale para soluções muito concentradas. Entretanto, mesmo com as diferenças entre a espectrofotometria UV-Vis e a colorimetria, as conclusões acerca da não idealidade dos reatores foi a mesma.

Finalmente, mesmo com as adversidades experimentais e diferenças frente à espectrometria, pode-se considerar os objetivos do trabalho atingidos, uma vez que os algoritmos cumpriram suas funções de detectar os parâmetros *RGB*, foi possível ajustar modelos aos dados experimentais com pelo menos um boa correlação para todas as cores, bem aplicações dentro da engenharia química. Como sugestão em futuros trabalhos, vale replicar alguma das diversas citações da literatura ao longo do trabalho se utilizando de algum modelo aqui citado ou de desenvolvimento próprio.

REFERÊNCIAS

- ABDOLMALEKI, M. K. et al. A digital imaging method for evaluating the kinetics of vapochromic response. **Talanta**. v. 209, 2020. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0039914019311531>>. Acesso em: 12 abr. 2021.
- ARRUDA, W. F. et al. Desenvolvimento e validação de um sensor fotométrico de baixo custo , em fluxo , para determinação da cinética de reação em reator descontínuo. **Anais Eletrônicos do XXI Congresso Brasileiro de Engenharia Química**. v.1 , n.21, 2016. Disponível em: <<https://proceedings.science/cobeq/cobeq-2016/papers/desenvolvimento-e-validacao-de-um-sensor-fotometrico-de-baixo-custo--em-fluxo--para-determinacao-da-cinetica-de-reacao-e>>. Acesso em: 12 out. 2019.
- AWAD, H.; KHAMIS, M. M.; EL-ANEED, A. Mass spectrometry, review of the basics: Ionization. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 50, n. 2, p. 158–175, 2015. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/05704928.2014.954046>>. Acesso em: 18 out. 2019.
- BARCIA, A. Q. et al. Automation of a Distillation Column of Packed Bed for an Alcohol Solution using Arduino. **Revista internacional de investigación y docencia**, v. 2, n. 2, p. 1, 2017. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/316221461_Automation_of_a_Distillation_Column_of_Packed_Bed_for_an_Alcohol_Solution_using_Arduino>. Acesso em: 11 nov. 2019.
- BAHAFAR, M. et al. Approach for Downscaling of Electromembrane Extraction as a Lab on-a-Chip Device Followed by Sensitive Red-Green-Blue Detection. **Analytical Chemistry**. v. 90, p. 8478-8486, 2018. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.analchem.8b01224>>. Acesso em: 08 nov. 2019.
- BHANZI, M.; SHILOH, M. **Primeiros passos com o Arduino**. 2ed. Novatec Editora, 2015.
- DANCKWERTS, P. V. Continuous flow systems. Distribution of residence times. P. V. Danckwerts, Chem. Engng Sci. 2: 1-13, 1953. **Chemical Engineering Science**, v. 50, n. 24, p. 3855, 1995. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009250953800011>>. Acesso em: 09 nov. 2019.
- DE FELICE, R. et al. Desenvolvimento de espectrofotômetro com LED RGB e Arduino para fins acadêmicos. **Anais do Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão**, v. 11, n. 2, 2020. Disponível em: <<https://periodicos.unipampa.edu.br/index.php/SIEPE/article/view/104505>>. Acesso em: 03 abr. 2021.
- DIAS, T. R.; REIS, B. F. Development of a photometric procedure for tin determination in canned foods employing a multicommutated flow analysis approach.

Analytical Methods. v. 8, p. 3620-3628, 2016. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/298427720_Development_of_a_photometric_procedure_for_tin_determination_in_canned_foods_employing_a_multicommutated_flow_analysis_approach>. Acesso em: 28 mar. 2021.

FERREIRA, P. BUENO, L. R. S.; Utilização da tecnologia arduino como ferramenta para sensoriamento de processos de bancada, p. 11754-11762. **Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ**, v.1, n.2. São Paulo: Blucher, 2015. Disponível em: <<https://proceedings.science/cobeq/cobeq-2014/papers/utilizacao-da-tecnologia-arduino-como-ferramenta-para-sensoriamento-de-processos-de-bancada>>. Acesso em: 08 out. 2019.

FEYNMAN, R. P.; SANDS, M. L.; LEIGHTON, R. B. **The Feynman lectures on physics**: Basic Books, 2011.

FERNANDES, G. M. et al. Novel approaches for colorimetric measurements in analytical chemistry - A review. **Analytica Chimica Acta**. v. 1135, p. 187-203, 2020. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0003267020307625>>. Acesso em: 14 abr. 2021.

FILHO, J. P. et al. Determination of Fe(III) using digital images: Study of corrosion in steel plates using a polyester laser printed devices. **Analytical Methods**. v.4, n.11, p. 655-663, 2017. Disponível em: <<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/ay/c6ay02590k#!divAbstract>>. Acesso em: 18 abr. 2021.

FOGLER, S. H. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

FOGLER, R. H. **Cálculo de reatores**: o essencial da engenharia das reações químicas. Rio de Janeiro: LTC, 2014.

FONSECA, G.G.L.; MATIAS, J.O.A.; GUT, J. A. W. Determinação Da Distribuição Do Tempo De Residência Em Processos Químicos Através Do Processamento Digital De Imagens. p. 620–627, 2009. Disponível em: <<http://sites.poli.usp.br/pqi/lea/docs/cobeqic2011a.pdf>>. Acesso em: 15 out. 2019.

GHOSTICK, et al. Porespy: A Python Toolkit For Quantitative Analysis Of Porous Media Imagem. **The Journal of Open Source Softwares**. v.4., p.37-41, 2019. Disponível em: <<https://joss.theoj.org/papers/10.21105/joss.01296>>. Acesso em: 23 mai. 2021.

GRAS, C. G. et al. Anthocyanins from purple sweet potato (*Ipomoea batatas* (L.) Lam.) and their color modulation by the addition of phenolic acids and food-grade phenolic plant extracts. **Food Chemistry**. v. 235, p. 265-274, 2017. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0308814617307483>>. Acesso em: 14 abr. 2021.

HAGE, D. S.; CARR, J. D. **Química analítica e análise quantitativa**. Pearson Prentice Hall, 2012.

HEO, G. et al. Developing an RGB - Arduino device for the multi-color recognition, detection and determination of Fe(III), Co(II), Hg(II) and Sn(II) in aqueous media by a terpyridine moiety. **Sensor and Actuators B: Chemical**. v. 297, 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925400519309244>>. Acesso em: 14 nov. 2019.

HERBERT, R. DIBERNARDO, A. **Six-color process system**. US5734800A. 31 mar. 1998. Disponível em: <<https://patents.google.com/patent/US5734800>>. Acesso em: 28 out. 2019.

HEYS, J. **Chemical and biomedical Engineering Calculations Using Python 2017**. 1 ed. Willey: 2017.

HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R.; SKOOG, D. A. **Princípios de análise instrumental**. Bookman, 2009.

JUDD, D. B. Maxwell and Mordem Colorimetry. **The Journal of Photographic Science**, v. 9, n. 6, p. 341–352, 1961. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00223638.1961.11736821>>. Acesso em: 29 out. 2019.

KABIR, I. et al. **Portable UV-Spectrophotometer to determine the concentration of pottasuim**. 2017. 50f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Elétrica e Eletrônica) – BRAC University, Dhaka (Bangladesh), 2017. Disponível em: <<http://dspace.bracu.ac.bd/xmlui/handle/10361/8417>>. Acesso em: 18 out. 2021.

KIRMEIER, J. Fraunhofer in Benedikbeuern Glassworks and Workshop. **Research and production. Glassworks and Optical Institute in Benediktbeuern**. P 18-31, 2008.

KNUTSON, T. R., et al. A Fresh Look at the Crystal Violet Lab with Handheld Camera Colorimetry. **Journal of Chemical Education**, v. 10, n. 92, p.1692–1695, 2015. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ed500876y>>. Acesso em: 18 mar. 2021.

KOHL, S. K.; LANDMARK, J. D.; STICKLE, F. S. Demonstration of Absorbance Using Digital Color Image Analysis and Colored Solutions. **Journal of Chemical Education**. v. 83, n. 5, p. 644-646, 2006. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed083p644>>. Acesso em: 08 mar. 2021.

LEE, S. Y.; HANNAB, M. A.; JONESA, D. D. Residence time distribution determination using on-line digital image processing. **Starch/Staerke**, v. 61, n. 3–4, p. 146–153, 2009. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/star.200800044>>. Acesso em: 12 out. 2019.

LEY, S. V. et al. The Internet of Chemical Things. **Beilstein Magazine**, n. 1, 2015. Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/283566108_The_Internet_of_Chemical_Things>. Acesso em: 12 set. 2019.

LOPES, J. M. et al. Teaching residence time distributions the laboratory. **International Journal of Engineering Education**, v. 18, n. 6, p. 674–681, 2002.

Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/251166370_Teaching_Residence_Time_Distributions_in_the_Laboratory>. Acesso em: 25 set. 2019.

LUNA, A. M. et al. Nitrogen determination on tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.) seedlings by color image analysis (RGB). **African Journal of Biotechnology**, v.9, n.33, p. 5326-5332, 2010.

Disponível em: <<https://www.ajol.info/index.php/ajb/article/view/92074>>. Acesso em: 14 mar. 2021.

MCCLAIN, R. L. Construction of a photometer as an instructional tool for electronics and instrumentation. **Journal of Chemical Education**, v. 91, n. 5, p. 747–750, 2014.

Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ed400784x>>. Acesso em: 18 set. 2019.

MCGAVIN, D.; STUKENBORG, B.; WITKOWSKI, M. Color figures in BJ: RGB versus CMYK. **Biophysical Journal**, v. 88, n. 2, p. 761–762, 2005. Disponível em:

<[https://www.cell.com/biophysj/fulltext/S0006-3495\(05\)73152-0](https://www.cell.com/biophysj/fulltext/S0006-3495(05)73152-0)>. Acesso em: 10 nov. 2019.

MORAIS L. DE M. DE, C. et al. A low-cost microcontrolled photometer with one color recognition sensor for selective detection of Pb²⁺ using gold nanoparticles.

Analytical Methods, v. 7, n. 18, p. 7917–7922, 2015. Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/280879457_A_lowcost_microcontrolled_photometer_with_one_color_recognition_sensor_for_selective_detection_of_Pb2_using_gold_nanoparticles>. Acesso em: 15 set. 2019.

MORRIS, J. New Horizons for Process Control in Chemical and Process Engineering. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 81, n. 2, p. 199–200, 2003. Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/244387136_New_Horizons_for_Process_Control_in_Chemical_and_Process_Engineering>. Acesso em: 17 ago. 2019.

MUSTAFFA, I.B; KHAIRUL, S. F. B. M. Identification of fruit size and maturity through fruit images using OpenCV-Python and Raspberry Pi," **2017 International Conference on Robotics, Automation and Sciences (ICORAS)**, p. 1-3, 2017.

Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/323647638_Identification_of_fruit_size_and_maturity_through_fruit_images_using_OpenCV-Python_and_Raspberry_Pi>.

Acesso em: 04 mar. 2021.

NANDIYANTO, A. B. D. et al. A simple, rapid analysis, portable, low-cost, and Arduino-based spectrophotometer with white LED as a light source for analyzing solution concentration. **Telkomnika (Telecommunication Computing Electronics and Control)**, v. 16, n. 2, p. 580–585, 2018. Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/324161531_A_Simple_Rapid_Analysis_Portable_Low-cost_and_Arduino_based_Spectrophotometer_with_White_LED_as_a_Light_Source_for_Analyzing_Solution_Concentration>. Acesso em: 01 nov. 2019.

NAYAK, A. K. et al. Separation of Aluminium and Nylon using Automation and Control Technology. p. 213–217, 2016. Disponível em: <<https://www.irjet.net/archives/V3/i4/IRJET-V3I442.pdf>>. Acesso em: 02 nov. 2019.

POYNTON, C. Sensing color with the TAOS TCS230. **TAOS Inc.** Plano, 2005.

RAJA, A. S.; SANKARANARAYANAN, K. Use of RGB Color Sensor in Colorimeter for better Clinical measurement of Blood Glucose. **Bime Journal**. v. 6, n.1, p. 23-28, 2006. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/228752313_Use_of_RGB_Color_Sensor_in_Colorimeter_for_better_Clinical_measurement_of_Blood_Glucose>. Acesso em: 26 abr. 2021.

RAMYA, P.; ANBARASAN, K. Arduino microcontroller based online ambient monitoring using Internet of Things. **Middle-East journal of science research: techniques and algorithms in emerging technologies**, Perambalur (India), v. 24, p.12-17, 2016. Disponível em: <<https://www.semanticscholar.org/paper/Arduino-Microcontroller-Based-Online-Ambient-Using-Ramya-Anbarasan/5c73c9dc1ae592cea3da94fd3258a9a7a6739d20>>. Acesso em: 21 abr. 2021.

ROGGE, C. et al. A New Approach for the Spectroscopic Detection of Different pH-Values. **Materials Science and Engineering**. v. 879, p. 1606-1611, 2016. Disponível em: <<https://www.scientific.net/MSF.879.1606>>. Acesso em: 12 set. 2019.

SAKURAMBO, I. **Spectral colors**. 13 jul 2007. Disponível em: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:CIExy1931.svg>. Acesso em 10 nov. 2019.

SEBORG, D. E. et al. **Process dynamics and control**. 3 ed. John Wiley & Sons. 2010.

SILVA, M. F. F. da; Esclarecendo o significado de "cor" em Física. **Física na Escola**, vol. 8, n. 1, pp. 25-26, 2007. Disponível em: <<http://www.sbfisica.org.br/fne/Vol8/Num1/v08n01a06.pdf>>. Acesso em: 02 set. 2019.

SMITH, C. A.; CORRIPIO, A. B. **Princípios e prática do controle automático de processo**: LTC, 2008.

SONMEZ, G. A Red, Green, and Blue (RGB) Polymeric Electrochromic Device (PECD): The Dawning of the PECD Era. **Angewandte Chemie**. v. 116, p. 1524 – 1528, 2004. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.200352910>>. Acesso em: 08 mar. 2021.

SUN, Q. et al. PySCF: The Python-based simulations of chemistry framework. **WIREs Compute Mol Sci**: v.8, p.1340, 2018. Disponível em:

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/wcms.1340>. Acesso em: 22 mai. 2021.

TAOS TCS230: PROGRAMABLE LIGHT-TO-FREQUENCY CONVERTER.
DATASHEET TAOS TCS230. Plano: Jupiter Road 205, 2003.

TAOS TCS230: PROGRAMABLE LIGHT-TO-FREQUENCY CONVERTER.
DATASHEET TAOS TCS3200, TCS3210. Plano: Jupiter Road 205, 2009.

YURISH, S. Y. Intelligent Opto Sensors ' Interfacing Based on Universal Frequency-to-Digital Converter. **Sensors & Transducers Magazine**, v. 56, n. 6, p. 326–334, 2005. Disponível em:

<https://www.researchgate.net/publication/228902368_Intelligent_opto_sensors'_interfacing_based_on_universal_frequency-to-digital_converter>. Acesso em: 02 nov. 2019.

WALAS, S. M; **Reaction kinetics for Chemical Engineers**: butterworths series in chemical engineering. 2 ed. Elsevier Science, 2013.

APÊNDICE A – Algoritmo para *arduino* IDE

```

// Portas do Sensor
const int S0 = 10;
const int S1 = 11;
const int S2 = 12;
const int S3 = 13;
const int sensorOut = 9;
const int pinLed = 8;

// Variáveis lidas pelo sensor
int frequency = 0;
int red = 0;
int blue = 0;
int green = 0;

//Pinos do led RGB
int pinoledverm = 2;
int pinoledverd = 3;
int pinoledazul = 4;

void setup()
{
  pinMode(S0, OUTPUT);
  pinMode(S1, OUTPUT);
  pinMode(S2, OUTPUT);
  pinMode(S3, OUTPUT);
  pinMode(sensorOut, INPUT);
  pinMode(pinoledverm, OUTPUT);
  pinMode(pinoledverd, OUTPUT);
  pinMode(pinoledazul, OUTPUT);
  pinMode(pinLed, OUTPUT);
  digitalWrite(S0, HIGH);
  digitalWrite(S1, LOW);
  Serial.begin(9600);
}

void loop()
{
  //Chamando a função de detecção de cores
  color ();

  // Mecanismo de proteção do LED e RGB e adequação aos valores mínimos e
  máximos da escala
  if (red > 255)
  {
    red = 255;
  }
  if (red < 0)
  {
    red = 0;
  }
  if (green > 255)
  {
    green = 255;
  }
  if (green < 0)
  {
    green = 0;
  }
}

```

```

    }
    if (blue > 255)
    {
        blue = 255;
    }
    if (blue < 0)
    {
        blue = 0;
    }

    // Chamando o Parallax
    Serial.print("DATA, TIME");
    // as vírgulas são para pular a coluna na tabulação do EXCEL
    Serial.print(",");
    Serial.print(red);
    Serial.print(",");
    Serial.print(green);
    Serial.print(",");
    Serial.print(blue);
    Serial.print(",");
    Serial.println();
    delay(2000);

    // Chamando a função para ligar o led RGB com os parâmetros detectados
    pelo sensor
    RGB_color(red, green, blue);
}

void color()
{
    //Rotina que lê o valor das cores, armazenando a resposta em "frequency"
    após o pulso

    // Para a cor vermelha
    digitalWrite(S2, LOW);
    digitalWrite(S3, LOW);
    frequency = pulseIn(sensorOut, digitalRead(sensorOut) == HIGH ? LOW :
HIGH);
    red = map(frequency, 380,0,0,255);

    // Para a cor azul
    digitalWrite(S3, HIGH);
    frequency = pulseIn(sensorOut, digitalRead(sensorOut) == HIGH ? LOW :
HIGH);
    blue = map(frequency, 380,0,0,255);

    // Para a cor verde
    digitalWrite(S2, HIGH);
    frequency = pulseIn(sensorOut, digitalRead(sensorOut) == HIGH ? LOW :
HIGH);
    green = map(frequency, 300,0,0,255);
}

// Definindo a função para ligar o led RGB
void RGB_color(int red_light_value, int green_light_value, int
blue_light_value)
{
    analogWrite(pinoledverm, red_light_value);
    analogWrite(pinoledverd, green_light_value);
    analogWrite(pinoledazul, blue_light_value);
}

```


APÊNDICE B - Algoritmo leitura de pixel em python

```

import numpy as np #importando biblioteca de cálculo
import cv2 #importando biblioteca de recursos para imagens

COLOR_ROWS = 80
COLOR_COLS = 250

capture = cv2.VideoCapture(0) #iniciando a captura de vídeo, 0 pois é a
primeira webcam instalada
if not capture.isOpened():
    raise RuntimeError('Erro ao abrir webcam.') #se a camera estiver aberta
em outro app

(grabbed, frame) = capture.read() #capturando o primeiro frame do vídeo
imagem = np.zeros(frame.shape, dtype=np.uint8) #iniciando com a primeira
imagem em preto
cv2.imshow('imagem', imagem) #mostrando a primeira imagem

#inicializando o detector de cores da biblioteca
colorArray = np.zeros((COLOR_ROWS, COLOR_COLS, 3), dtype=np.uint8)
cv2.imshow('Cor', colorArray)

def on_mouse_click(event, x, y, flags, userParams): #função para obter o
RGB no cursor do mouse
    if event == cv2.EVENT_LBUTTONDOWN:
        colorArray[:] = imagem[y, x, :] #lendo o RGB do pixels
        rgb = imagem[y, x, [2, 1, 0]]
        # se o fundo for claro, legenda preta, se for escuro, legenda
branca
        luminance = 1 - (0.299 * rgb[0] + 0.587 * rgb[1] + 0.114 * rgb[2])
/ 255
        if luminance < 0.5:
            cordotexto = [0, 0, 0]
        else:
            cordotexto = [255, 255, 255]

        cv2.putText(colorArray, str(rgb), (20, COLOR_ROWS - 20),
fontFace=cv2.FONT_HERSHEY_SIMPLEX, fontScale=0.8, color=cordotexto)
cv2.imshow('Cor', colorArray)

#chamando a função de leitura de RGB na imagem pelo mouse
cv2.setMouseCallback('imagem', on_mouse_click)

while True:
    (grabbed, frame) = capture.read() #manter a câmera ligada
    cv2.imshow('Video', frame)
    #se a webcam desconectar, encerrar
    if not grabbed:
        break

    keyVal = cv2.waitKey(1) & 0xFF
    if keyVal == ord('q'): # apertar q fecha o câmera
        break
    elif keyVal == ord('t'): #apertar t tira foto
        cv2.imshow('imagem', imagem)

capture.release()
cv2.destroyAllWindows() #fecha todo as janelas

```

APÊNDICE C – Parâmetros da regressão linear múltipla – TCS3200

Cor	TCS3200			
	a	b	c	d
Amarelo	9,866E-01	1,531E+00	-9,579E-01	-2,187E+02
Azul	-1,867E-01	-6,556E-01	1,085E+00	-3,623E+01
Branco	1,779E-04	6,152E-03	-6,503E-03	2,438E-01
Laranja	3,483E-02	-3,209E-02	4,662E-04	-1,620E+00
Marrom	5,673E-03	-5,955E-03	2,929E-03	-6,910E-01
Preto	-2,013E-03	-4,987E-03	2,536E-03	6,687E-01
Rosa	-4,838E-03	8,742E-03	-1,151E-02	1,788E+00
Verde	-6,393E-03	-5,126E-04	3,000E-03	6,988E-01
Vermelho	2,012E+00	3,279E-02	2,037E-01	-4,007E+02
Violeta	2,464E-04	-1,650E-04	-4,130E-04	5,891E-02

APÊNCIDE D - Parâmetros da regressão linear múltipla – Celular

Cor	Celular			
	a	b	c	d
Amarelo	8,320E-01	3,015E-01	-5,651E-01	-1,090E+02
Azul	-8,529E-02	-7,071E-01	-7,463E-03	1,385E+02
Branco	1,214E-03	5,265E-03	-9,779E-04	-8,836E-01
Laranja	1,555E-02	-1,998E-02	1,874E-03	3,647E-01
Marrom	-1,182E-03	1,592E-03	-2,160E-03	9,509E-02
Preto	1,751E-02	2,550E-02	-4,148E-02	1,440E-01
Rosa	-2,307E-03	-1,050E-03	1,125E-03	2,871E-01
Verde	-2,415E-04	-1,932E-03	2,046E-04	3,196E-01
Vermelho	8,276E-01	-4,011E-01	-2,739E-01	-2,861E+01
Violeta	3,366E-05	-1,226E-04	-1,204E-04	3,330E-02

APÊNCIDE E - Parâmetros da regressão linear múltipla – Webcam

Cor	<i>Webcam</i>			
	a	b	c	d
Amarelo	3,406E+00	-2,683E+00	-2,197E-02	-1,182E+02
Azul	6,634E-01	-2,718E+00	7,548E-01	2,178E+02
Branco	6,750E-04	2,428E-04	-1,487E-03	9,527E-02
Laranja	4,484E-02	-6,088E-02	1,737E-02	-1,006E-01
Marrom	-3,374E-03	5,826E-03	-2,417E-03	6,396E-02
Preto	-3,374E-03	5,826E-03	-2,417E-03	6,396E-02
Rosa	-1,008E-02	6,281E-03	1,629E-03	3,338E-01
Verde	1,931E-04	-3,322E-03	4,080E-04	4,656E-01
Vermelho	6,750E-01	2,428E-01	-1,487E+00	9,527E+01
Violeta	-7,695E-05	1,036E-04	-6,302E-04	1,072E-01