

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

ALEXANDRA PAOLA RITZEL

**APLICAÇÃO DE IMAGENS DIGITAIS NO MONITORAMENTO DA
FOTODEGRADAÇÃO DA TARTRAZINA**

Porto Alegre

2023

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

ALEXANDRA PAOLA RITZEL

**APLICAÇÃO DE IMAGENS DIGITAIS NO MONITORAMENTO DA
FOTODEGRADAÇÃO DA TARTRAZINA**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico” do Curso de Química Industrial, como requisito parcial para a obtenção do grau de Química Industrial.

Orientador: Prof. Dr. Marco Flôres Ferrão

Porto Alegre

2023

CIP - Catalogação na Publicação

Ritzel, Alexandra Paola
Aplicação de Imagens Digitais no Monitoramento da
Fotodegradação da Tartrazina / Alexandra Paola Ritzel.
-- 2023.
48 f.
Orientador: Marco Flôres Ferrão.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto
de Química, Curso de Química Industrial, Porto Alegre,
BR-RS, 2023.

1. tartrazina. 2. fotodegradação. 3.
espectrofotometria. 4. imagens digitais. 5.
PhotoMetrix PRO. I. Ferrão, Marco Flôres, orient. II.
Título.

Alexandra Paola Ritzel

**APLICAÇÃO DE IMAGENS DIGITAIS NO MONITORAMENTO DA
FOTODEGRADAÇÃO DA TARTRAZINA**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como requisito parcial à
obtenção do título de bacharela em Química
Industrial do Instituto de Química da
Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
Orientador: Prof. Dr. Marco Flôres Ferrão

Aprovado em: Porto Alegre, 5 de abril de 2023.

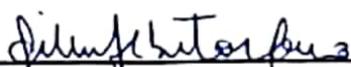
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Marco Flôres Ferrão
Universidade Federal do Rio Grande do Sul



Prof.ª Dr.ª Morgana Bazzan Dessuy
Universidade Federal do Rio Grande do Sul



Prof.ª Dr.ª Silma Alberton Corrêa
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao meu orientador, Prof. Dr. Marco Flôres Ferrão, pelo tempo dedicado, pela paciência e orientação durante todo este trabalho de conclusão de graduação.

Agradeço à Prof. Dr^a Morgana Bazzan Dessuy por aceitar o convite para a banca de avaliação.

Também gostaria de agradecer à Prof. Dr^a Carla Sirtori, pela disponibilização de seu laboratório e equipamentos para a realização das fotodegradações e aos seus orientandos Alexandre Della Flora e Pedro Luis Sanabria Florez pelo auxílio com os experimentos e padronizações.

Meu muito obrigada aos meus amigos Demétrius William Lima e Jônatas Faleiro Berbigier pela amizade e por todo apoio durante a escrita.

Por último, e mais importante, agradeço aos meus pais Ana Mirta Ritzel e Alexandre Nelson Ritzel (in memoriam) e minhas irmãs Ana Carina Ritzel e Andréia Roberta Ritzel por todo apoio, incentivo e amor, que foi essencial para que eu não desistisse e conseguisse chegar até aqui.

RESUMO

A tartrazina é um corante amarelo azoico amplamente utilizado em alimentos, porém durante sua produção e utilização podem ocorrer perdas, ocasionando contaminação do meio ambiente. Uma forma eficiente de degradar compostos orgânicos como a tartrazina é a utilização de processos oxidativos avançados (POAs), como a fotodegradação empregando radiação UV e peróxido de hidrogênio. Esta fotodegradação é monitorada por espectrofotômetro de bancada, porém este acompanhamento pode ser realizado de forma mais barata e portátil através de um aplicativo de celular. Contudo, é necessário que sejam determinadas as condições de análise. Este trabalho propõe desenvolver um método analítico, através de imagens digitais, utilizando o aplicativo de celular PhotoMetrix PRO para monitorar uma reação de fotodegradação da tartrazina. Os resultados serão comparados com os de um método de referência que emprega espectrofotometria de absorção na região do visível, utilizando um espectrofotômetro de bancada. A degradação de uma solução de tartrazina utilizando apenas radiação ultravioleta não se mostrou eficiente, pois ocorreu de forma muito lenta. Duas amostras foram fotodegradadas utilizando peróxido de hidrogênio e radiação UV e monitoradas através de imagens digitais utilizando o aplicativo PhotoMetrix PRO e espectrofotômetro UV-Visível, uma amostra com adição de 16 μL de H_2O_2 37,5% (m/V) e outra com adição de 27 μL de H_2O_2 37,5% (m/V). A amostra com menor teor de peróxido de hidrogênio apresentou maior divergência entre os resultados obtidos por espectrofotômetro e por imagens digitais, com erro percentual relativo de 13,43%. A amostra contendo maior teor de peróxido de hidrogênio levou a um erro percentual relativo de apenas 2,5%. Apesar de terem sido realizadas duas fotodegradações com quantidades diferentes de peróxido de hidrogênio, é possível notar uma tendência de que uma concentração mais elevada de peróxido é importante para que ocorra uma aproximação dos resultados obtidos por espectrofotômetro e por PhotoMetrix PRO. O método de análise colorimétrica por imagens digitais utilizando o aplicativo PhotoMetrix PRO é viável, se mostrando uma alternativa economicamente mais barata do que o método tradicional empregando espectrofotometria.

Palavras-chave: tartrazina; fotodegradação; espectroscopia molecular; PhotoMetrix PRO.

ABSTRACT

Tartrazine is a yellow azo dye widely used in food, but losses may occur during its production and use, causing contamination of the environment. An efficient way to degrade organic compounds such as tartrazine, is the use of advanced oxidative processes (AOPs), such as photodegradation using UV radiation and hydrogen peroxide. This photodegradation is monitored by a benchtop spectrophotometer, but this monitoring can be performed in a cheaper and portable way through a cell phone application. However, it is necessary to determine the analysis conditions. This work proposes to develop an analytical method, through digital images, using the PhotoMetrix PRO mobile application to monitor a tartrazine photodegradation reaction. The results will be compared with those of a reference method that employs absorption spectrophotometry in the visible region, using a benchtop spectrophotometer. The degradation of a tartrazine solution using only ultraviolet radiation was not efficient, as it occurred very slowly. Two samples were photodegraded using hydrogen peroxide and UV radiation and monitored through digital images using the PhotoMetrix PRO application and UV-Visible spectrophotometer, one sample with the addition of 16 μL of H_2O_2 37.5% (m/V) and the other with the addition of 27 μL of H_2O_2 37.5% (m/V). The sample with the lowest hydrogen peroxide content showed the greatest divergence between the results obtained by spectrophotometer and by digital images, with a relative percentage error of 13.43%. The sample containing the highest hydrogen peroxide content led to a relative percentage error of only 2.5%. Although two photodegradations were performed with different amounts of hydrogen peroxide, it is possible to notice a tendency that a higher concentration of peroxide is important for an approximation of the results obtained by spectrophotometer and by PhotoMetrix PRO. The method of colorimetric analysis by digital images using the PhotoMetrix PRO application is viable, proving to be an economically cheaper alternative than the traditional method using spectrophotometry.

Keywords: tartrazine; photodegradation; molecular spectroscopy; PhotoMetrix PRO.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Matriz numérica e imagem matricial formada por pixels	14
Figura 2 – Cubo unitário do modelo RGB	15
Figura 3 – Sistema de coordenadas RGB	16
Figura 4 – Estrutura da tartrazina.....	17
Figura 5 – Produto intermediário da fotodegradação da tartrazina	20
Figura 6 – Interface de configurações do aplicativo PhotoMetrix PRO	23
Figura 7 – Interface do aplicativo PhotoMetrix PRO para seleção do modo de análise	24
Figura 8 – Câmara escura (à esq.); posicionamento da amostra e da lâmpada de Hg na câmara escura (à dir.)	26
Figura 9 – Frascos contendo amostra fotodegradada.....	27
Figura 10 – Comprimento de onda de absorbância máxima da tartrazina	28
Figura 11 – Vista lateral da caixa preta (à esq.) e amostra vista através do orifício da caixa (à dir.).....	29
Figura 12 – Curva-padrão de absorbância em função da concentração de tartrazina obtida no espectrofotômetro UV-Vis.....	31
Figura 13 – Curvas de degradação das amostras do dia 14 (em azul) e 15 (em vermelho) de janeiro de 2020.....	32
Figura 14 – Curvas de degradação das amostras dos dias 21 (em azul) e 22 (em vermelho) de janeiro de 2020.....	33
Figura 15 – Curva analítica padrão realizada no dia 11 de maio de 2022	34
Figura 16 – Curva analítica padrão construída no aplicativo PhotoMetrix Pro	35
Figura 17 – Curvas de degradação da amostra do dia 06 de junho de 2022 empregando espectrofotometria no visível (em azul) e PhotoMetrix PRO (em vermelho)	36
Figura 18 - Curvas de degradação da amostra do dia 20 de julho de 2022 empregando espectrofotometria no visível (em azul) e PhotoMetrix PRO (em vermelho)	37

LISTA DE ABREVIATURAS

UV - Ultravioleta

R – Vermelho (*red*)

G – Verde (*green*)

B – Azul (*blue*)

RGB – Modelo de cores baseado nas cores primárias vermelho, verde, azul (*red, green, blue*)

HSV – Modelo de cores baseado em matiz, saturação, brilho (*hue, saturation, value*)

HSI – Modelo de cores baseado em matiz, saturação, intensidade (*hue, saturation, intensity*)

CMY – Modelo de cores complementares ciano, magenta, amarelo (*cyan, magenta, yellow*)

CMYK – Modelo de cores utilizando ciano, magenta, amarelo e preto (*cyan, magenta, yellow, black*)

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*

FD&C – *Federal Food, Drug & Cosmetic Act*

Pixel – *Picture Element*

ppm – Partes por milhão

POA – Processos oxidativos avançados

MP - *Megapixel*

ROI – Região de interesse (*region of interest*)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	12
2.1 OBJETIVO PRINCIPAL.....	12
2.2 OBJETIVOS SECUNDÁRIOS	12
3 PROPOSTA TECNOLÓGICA	13
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
4.1 IMAGENS DIGITAIS	14
4.1.1 Modelos de Cor	14
4.1.2 Modelo RGB	15
4.1.3 Vetor RGB	16
4.2 O CORANTE TARTRAZINA.....	17
4.2.1 Degradação da Tartrazina	18
4.2.1.1 Degradação empregando UV.....	18
4.2.1.2 Degradação empregando UV e H ₂ O ₂	19
5. MATERIAIS E MÉTODOS	21
5.1 INSTRUMENTAÇÃO.....	21
5.2 MATERIAIS, REAGENTES E SOFTWARE	21
5.2.1 Padronizações de reagentes	22
5.2.2 Software PhotoMetrix PRO	22
5.3 PREPARO DAS AMOSTRAS	24
5.4 FOTODEGRADAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	25
5.5 MONITORAMENTO DA FOTODEGRADAÇÃO	27
5.5.1 Leituras realizadas no espectrofotômetro de bancada UV-Visível	27
5.5.2 Leituras realizadas empregando imagens digitais	28

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
6.1 ESTUDO 1: DEGRADAÇÃO EMPREGANDO APENAS RADIAÇÃO UV	30
6.2 ESTUDO 2: AVALIAÇÃO PRELIMINAR DA DEGRADAÇÃO EMPREGANDO RADIAÇÃO UV E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO	32
6.3 ESTUDO 3: AVALIAÇÃO COMPARATIVA DA DEGRADAÇÃO EMPREGANDO ESPECTROFOTOMETRIA NO VISÍVEL E POR IMAGENS DIGITAIS (PHOTOMETRIX PRO)	34
7 ANÁLISE DE CUSTOS	39
8 CONCLUSÃO	40
REFERÊNCIAS	41
APÊNDICE A – Tabelas	43
ANEXO 1 – Padronização do permanganato de potássio	46
ANEXO 2 – Padronização do peróxido de hidrogênio	47

1 INTRODUÇÃO

Os corantes artificiais são compostos químicos amplamente utilizados na indústria, principalmente nas indústrias alimentícia, têxtil e farmacêutica, e têm como única finalidade conferir cor ao produto. O corante amarelo tartrazina é um corante com grupamento cromóforo azoico que, na indústria alimentícia, pode ser encontrado em balas, gomas de mascar, pó para suco, bebidas energéticas, refrigerantes, salgadinhos, sorvetes, entre outros. Já na indústria farmacêutica, pode ser encontrado em medicamentos como paracetamol e dipirona e em produtos de higiene, como shampoos e sabonetes líquidos.

Há estudos que falam da toxicidade da tartrazina para o ser humano, podendo causar alergias como urticária e bronquite asmática ao ser consumida por pessoas com hipersensibilidade ao ácido acetilsalicílico (popularmente conhecido como Aspirina®). Também deve ser levado em conta que na produção de corantes podem ocorrer perdas durante o processo, resultando em possível contaminação dos cursos d'água. Por esses motivos, é importante que haja monitoramento da concentração de corantes em solução e da sua degradação.

Na química analítica temos equipamentos cuja medida se baseia na cor, como os espectrofotômetros de bancada, que podem ser utilizados para acompanhar reações de degradação de corantes. À medida que a tecnologia avança, percebemos um movimento de “miniaturização” dos equipamentos, ampliando sua portabilidade e acessibilidade. Com a popularização dos aparelhos celulares contendo câmeras acopladas surgiram novos aplicativos, possibilitando inclusive seu uso em análises químicas, como o PhotoMetrix PRO, que permite a realização de análises a partir de imagens digitais.

Tendo isto em vista, propõe-se o uso de imagens digitais em conjunto com o aplicativo PhotoMetrix PRO como alternativa aos espectrofotômetros de bancada no estudo de problemas químicos, com a possibilidade de diminuir custos e ainda assim manter a qualidade de análises químicas baseadas na colorimetria.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO PRINCIPAL

Realizar a fotodegradação do corante amarelo de tartrazina e monitorar seu processo de degradação através de imagens digitais utilizando o aplicativo para smartphone PhotoMetrix PRO.

2.2 OBJETIVOS SECUNDÁRIOS

Estudar as condições de degradação empregando radiação UV com e sem a presença de peróxido de hidrogênio.

Desenvolver um método analítico para monitorar a degradação da tartrazina, através de imagens digitais e aplicativo PhotoMetrix PRO, comparando com espectrofotometria por absorção da região do visível empregando espectrofotômetros de bancada.

3 PROPOSTA TECNOLÓGICA

Este projeto tem como proposta tecnológica o monitoramento de uma reação de degradação através de imagens digitais, obtidas por um aparelho smartphone utilizando o aplicativo Photometrix PRO.

Para estudar a viabilidade do projeto será utilizado o corante tartrazina, por ser um corante bastante conhecido e largamente empregado. Este corante será degradado em um reator controlado utilizando radiação UV, com a presença ou não de peróxido de hidrogênio. Os resultados obtidos através de imagens digitais serão comparados com os resultados obtidos por espectrofotometria por absorção da região do visível empregando espectrofotômetro de bancada.

Com esta proposta tecnológica, pretende-se mostrar também a redução dos custos empregando este método de monitoramento, o que o torna uma alternativa mais acessível tanto para uso em bancada, como em campo, devido a sua portabilidade.

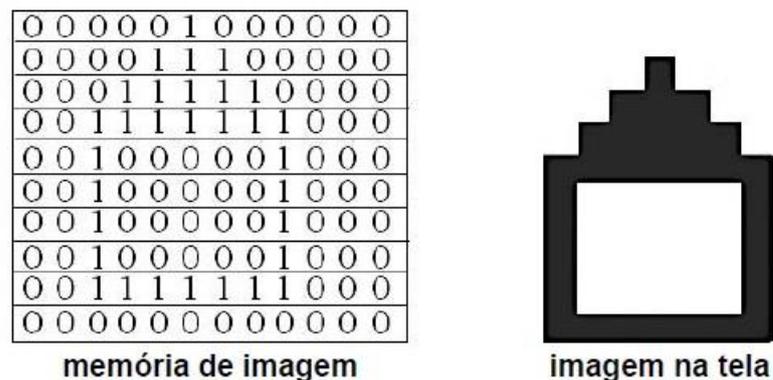
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 IMAGENS DIGITAIS

Uma imagem digital é descrita por um arranjo espacial bidimensional, ou seja, por uma matriz $f(x, y)$, com M linhas e N colunas, em que x e y são números inteiros. Cada elemento dessa matriz é um pixel (ou ponto), sendo as imagens digitais compostas por um conjunto de pixels (GONZALEZ e WOODS, 2008).

A Figura 1 mostra à esquerda uma matriz 10×12 e à direita temos a imagem formada por $f(x, y)$ em uma tela de dispositivo digital, como um monitor de computador ou tela de aparelho celular.

Figura 1 - Matriz numérica e imagem matricial formada por pixels



Fonte: AZEVEDO e CONCI, 2003.

Os pixels fornecem informações de cor e de intensidade (ou brilho), além de estarem relacionados com a resolução da imagem, de forma que quanto maior a quantidade de pixels nos eixos horizontal e vertical de uma imagem, maior será sua resolução. (AZEVEDO e CONCI, 2003)

4.1.1 Modelos de Cor

Modelos de cores são utilizados como padrões em monitores, softwares e impressões. Um modelo de cor é uma especificação, geralmente numérica, de um

sistema de coordenadas cartesiano tridimensional, em que cada ponto dentro desse sistema representa uma cor (GONZALEZ e WOODS, 2008).

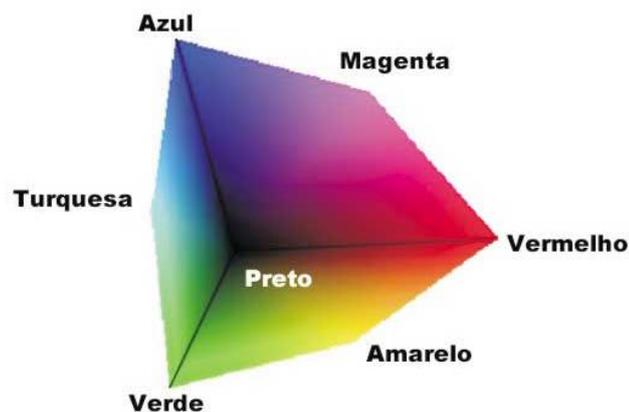
Os modelos mais utilizados são o RGB (red, green, blue), em monitores e câmeras; CMY (ciano, magenta, yellow) e CMYK (ciano, magenta, yellow, black), em impressões; HSV (hue, saturation, value) e HSI (hue, saturation, intensity). Em imagens digitais, nos modelos RGB, HSV e HSI é utilizado o sistema de cores aditivas, no qual a cor é gerada pela mistura de vários comprimentos de onda luminosa (AZEVEDO e CONCI, 2003).

Neste trabalho foi utilizado o modelo RGB, que será explicado com maiores detalhes no tópico seguinte.

4.1.2 Modelo RGB

O modelo RGB utiliza o sistema de cores aditivas, com as cores primárias vermelho (R), verde (G) e azul (B) sendo três vértices em um sistema de coordenadas cartesianas. O subespaço de interesse é o cubo unitário, conforme mostrado na Figura 2 abaixo.

Figura 2 – Cubo unitário do modelo RGB

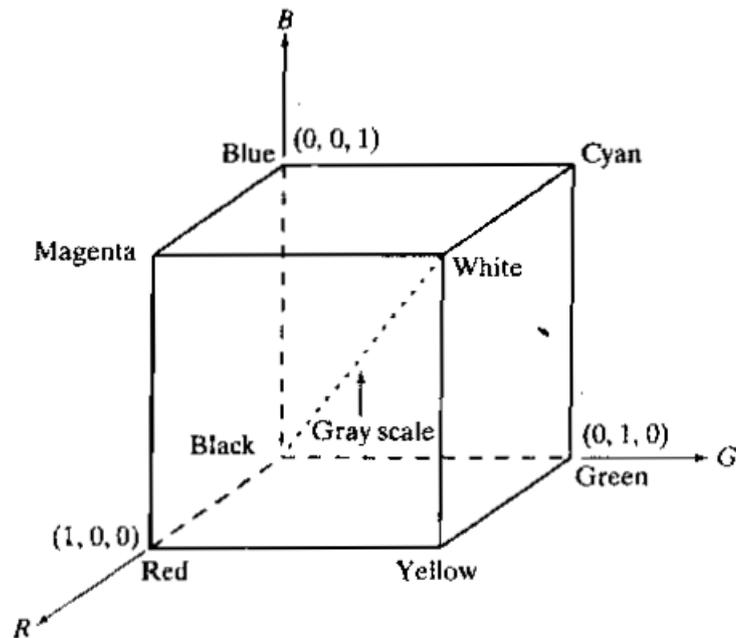


Fonte: (AZEVEDO e CONCI, 2003)

Cada ponto do cubo representa uma coordenada (R, G, B) em que os valores estão normalizados, variando entre zero e um. Sabendo que as cores primárias são aditivas, temos que a diagonal principal do cubo, que passa do branco ao preto,

configura uma escala de cinza, sendo a cor branca a ausência de todas as cores e a cor preta a presença de todas as cores em igual quantidade (AZEVEDO e CONCI, 2003). A Figura 3 representa o modelo de coordenadas (R, G, B) contendo os vértices e a diagonal principal.

Figura 3 – Sistema de coordenadas RGB



Fonte: (GONZALEZ e WOODS, 2008)

4.1.3 Vetor RGB

O aplicativo PhotoMetrix PRO constrói as curvas analíticas a partir das médias de cada um dos histogramas (RGB), isto é, constrói independentemente 3 curvas analíticas, uma para cada canal de cor, possibilitando ao usuário a escolha da curva mais adequada para sua análise.

Outra possibilidade que o aplicativo fornece é a construção de uma única curva analítica a partir do vetor RGB (COSTA, CORRÊA, *et al.*, 2016). Este vetor poder ser calculado conforme equação (1):

$$V_{(RGB)} = \sqrt[3]{R^2 + G^2 + B^2} \quad (1)$$

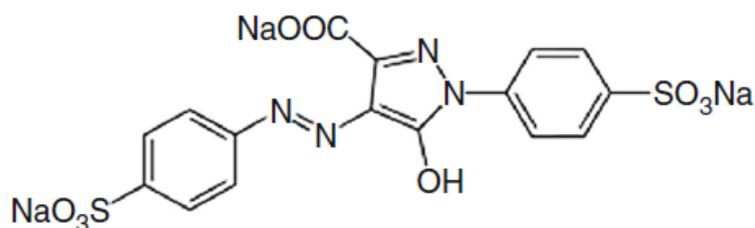
Onde R, G e B representam os valores médios obtidos dos histogramas de cada canal de cor, para cada padrão utilizado na curva.

4.2 O CORANTE TARTRAZINA

A tartrazina é um corante amarelo com grupo azo, de fórmula $C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$ e massa molar $534,36 \text{ g.mol}^{-1}$ (DINÂMICA QUÍMICA CONTEMPORÂNEA, 2020). Os corantes com grupos cromóforos azoicos têm como característica a presença de um ou mais grupos $-N=N-$ ligados a anel aromático, sendo estes grupos os responsáveis por absorver a luz, dando origem à cor do composto.

A tartrazina pode ser encontrada em alimentos, bebidas, cosméticos e medicamentos por nomes como E102, C.I. 19140 ou FD&C Yellow 5. Sua nomenclatura IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada, do inglês *International Union of Pure and Applied Chemistry*) é sal trissódico 5-hidróxi-1-(4-sulfonato-fenil)-4-(4-sulfonato-fenilazo)-H-pirazol-3-carboxilato (LEULESCU, ROTARU, *et al.*, 2018). Na Figura 4 abaixo está representada a estrutura da tartrazina.

Figura 4 – Estrutura da tartrazina



Fonte: (LEULESCU, ROTARU, *et al.*, 2018)

Corantes com grupamento azo equivalem a 60-70% de toda produção mundial de corantes sintéticos (OANCEA e MELTZER, 2014). Estima-se que 12% dos corantes sintéticos são perdidos durante o processo de fabricação e em operações de tingimento e que, desses corantes perdidos, 20% acabam nos efluentes industriais (DEMIRBAS, 2009).

Soluções de tartrazina com concentrações maiores do que 0,25% têm efeito fitotóxico, ocasionando inibição no crescimento de cepas de trigo (LEULESCU, ROTARU, *et al.*, 2018). Sementes de *Vigna radiata L.*, conhecida no Brasil como feijão-mungo, têm sua germinação inibida em 10% ao serem expostas a uma solução de tartrazina com concentração de 0,05 ppm e em 100% ao serem expostas a uma solução com concentração 0,1 ppm, confirmando a fitotoxicidade da tartrazina (SINGH, 2017).

Em relação à toxicidade no corpo humano, temos que a intolerância à tartrazina afeta entre 0,01% e 0,1% da população, podendo provocar reações alérgicas como urticária e rinite em pessoas que possuam hipersensibilidade ao ácido acetilsalicílico (SHARMA e CHOUDHARY, 2020).

4.2.1 Degradação da Tartrazina

Corantes sintéticos são compostos difíceis de degradar. Efluentes contendo azocorantes não são facilmente biodegradados em condições aeróbicas. Os métodos mais utilizados para remoção de corantes em resíduos aquosos incluem oxidação eletroquímica, adsorção física, precipitação e coagulação, porém estes métodos não degradam o corante, apenas transferem o mesmo de uma fase aquosa para uma fase sólida (OANCEA e MELTZER, 2014).

Uma forma eficiente de degradar compostos orgânicos é utilizando processos oxidativos avançados (POAs), que geram radicais livres com alto poder oxidante (OANCEA e MELTZER, 2014). Os processos oxidativos avançados que utilizam catalisadores sólidos são chamados de heterogêneos, os que não utilizam catalisadores sólidos são chamados de homogêneos e, além disso, pode-se fazer uso de irradiação ou não (DA SILVA, MARMITT, *et al.*, 2008).

4.2.1.1 Degradação empregando UV

Um fóton é representado por $h\nu$, sendo h a constante de Planck e ν a frequência de oscilação do fóton. A degradação da tartrazina por irradiação de luz UV é uma reação fotoquímica na qual uma molécula R absorve um fóton, produzindo uma molécula eletronicamente excitada R^* , conforme a equação (2) a seguir:



Esta excitação eletrônica da molécula de tartrazina ao absorver um fóton pode ocasionar sua degradação. A fonte de luz ultravioleta mais utilizada nas reações fotoquímicas é a lâmpada de mercúrio (WARDLE, 2010).

4.2.1.2 Degradação empregando UV e H₂O₂

Dentre os processos oxidativos avançados, reações empregando peróxido de hidrogênio (H₂O₂) na presença de radiação ultravioleta (UV) são amplamente utilizadas para degradar compostos orgânicos e são as mais eficientes, seguidas da fotólise, que emprega somente radiação UV. O peróxido de hidrogênio é ativado pela luz UV, produzindo radicais livres hidroxila (•OH). Os radicais hidroxila produzidos possuem maior poder oxidante do que o peróxido de hidrogênio, sendo capazes de mineralizar os compostos orgânicos (SHU e CHANG, 2005).

Os radicais hidroxila são produzidos quando o peróxido de hidrogênio absorve fótons provenientes da luz ultravioleta, ocasionando a quebra da ligação entre seus oxigênios, ou seja, uma clivagem homolítica (DA SILVA, MANIERO, *et al.*, 2011), conforme a reação (3):

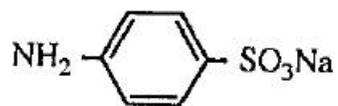


Os radicais hidroxila reagem com a tartrazina, representada por “T”, produzindo um composto intermediário “INT” (4), que reage com mais radicais hidroxila (5) e é mineralizado (OANCEA e MELTZER, 2014):



O intermediário formado pela reação da tartrazina com radicais hidroxila é o p-aminobenzeno sulfonato de sódio, cuja estrutura pode ser visualizada na Figura 5 a seguir.

Figura 5 – Produto intermediário da fotodegradação da tartrazina



Fonte: (TANAKA, PADERMPOLE e HISANAGA, 2000)

Os produtos finais obtidos pela fotodegradação da tartrazina utilizando $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ são íons NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , além de CO_2 (TANAKA, PADERMPOLE e HISANAGA, 2000).

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 INSTRUMENTAÇÃO

Para construção das curvas padrão e das curvas de fotodegradação foi utilizado um espectrofotômetro UV-Visível de bancada da marca Pró-análise, modelo V-1100, um smartphone da marca Motorola, modelo Moto Maxx (utilizado nos Estudos 1 e 2), e um smartphone da marca Samsung, modelo Galaxy J7 Pro (utilizado no Estudo 3), ambos com o aplicativo PhotoMetrix Pro.

As especificações dos smartphones utilizados são as seguintes:

a) Motorola Moto Maxx: Android 4.4.4, câmera 21MP, resolução 5248 x 3936 pixels, estabilização digital e autofoco.

b) Samsung Galaxy J7 Pro: Android 9, câmera 13MP, resolução 4128 x 3096 pixels, estabilização digital e autofoco.

A varredura para verificação do comprimento de onda máximo de absorção foi realizada com espectrofotômetro Perkin-Elmer LAMBDA™ 25 UV-Vis. Na fotodegradação das amostras foi utilizada lâmpada de vapor de mercúrio OSRAM HQL 250W, agitador magnético Fisatom e uma câmara escura.

As análises das amostras através de smartphone com aplicativo PhotoMetrix PRO foram feitas utilizando uma caixa preta de medidas 17 x 17 x 8,5 cm, cubetas de quartzo de caminho óptico 10 mm e lâmpada fluorescente FLC 5W.

5.2 MATERIAIS, REAGENTES E SOFTWARE

Para o preparo das soluções padrão foi utilizada água ultrapura Milli-Q e corante Tartrazina P.A. (Dinâmica Química Contemporânea Ltda.), de massa molar 534,36 g.mol⁻¹. Para a fotodegradação com peróxido de hidrogênio foi adicionada solução de H₂O₂ 35,2% (m/V) no béquer com a amostra a ser degradada no Estudo 2 e solução de H₂O₂ 37,2% (m/V) no béquer com a amostra a ser degradada no Estudo 3. Durante a coleta das alíquotas do Estudo 3, em cada tubo do tipo Falcon, foi adicionada solução de bissulfito de sódio 28% a fim de parar a reação de degradação.

5.2.1 Padronizações de reagentes

A solução de H_2O_2 37,2% foi padronizada com permanganato de potássio $0,0191 \text{ mol.L}^{-1}$, que por sua vez foi padronizado com oxalato de sódio. Os procedimentos de padronização para o permanganato de potássio e para o peróxido de hidrogênio encontram-se no Anexo 1 e no Anexo 2, respectivamente. Nas Tabelas 1 e 2 a seguir, são apresentadas as quantidades dos reagentes e resultados das padronizações.

Tabela 1 - Quantidades de reagentes e resultados da padronização do KMnO_4

	Massa de oxalato de sódio (g)	Volume de KMnO_4 gasto (mL)	Concentração do KMnO_4 (mol.L^{-1})
	0,1311	20,40	0,0192
	0,1326	20,70	0,0191
	0,1324	20,70	0,0191
Média			0,0191

Fonte: A autora

Tabela 2 – Quantidades de reagentes e resultados da padronização do H_2O_2

	Volume de H_2O_2 (mL)	Volume de KMnO_4 gasto (mL)	Concentração do H_2O_2 (% m/V)
	0,200	45,70	37,1
	0,200	45,80	37,2
	0,200	45,80	37,2
Média			37,2

Fonte: A autora

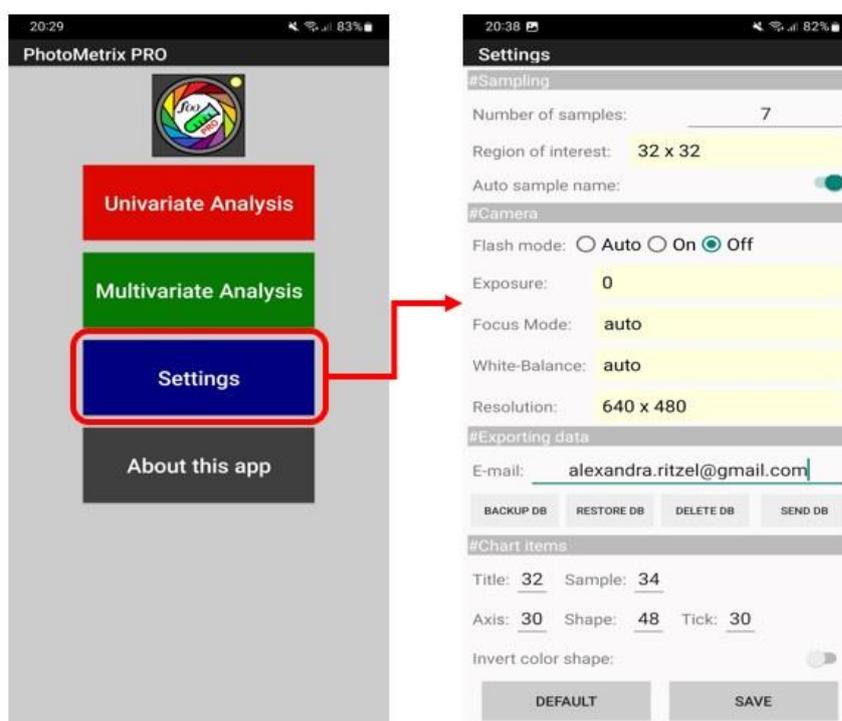
5.2.2 Software PhotoMetrix PRO

Para a obtenção das imagens digitais foi utilizado o aplicativo de celular PhotoMetrix PRO, com download disponível gratuitamente para Android no Google Play Store. Tanto as soluções preparadas para construir a curva analítica padrão, quanto as amostras fotodegradadas foram analisadas em duplicata no modo “Análise Univariada” com as imagens sendo decompostas pelo modo “Vetor RGB”.

Para construir as curvas, foi definida no aplicativo a região de interesse (ROI, do inglês *region of interest*) de 32 x 32 pixels, com resolução de 640 x 480 pixels.

Na Figura 6 temos a tela inicial do aplicativo, onde foi selecionado “Settings”, abrindo a janela para configurar os parâmetros que serão utilizados na captura das imagens, como o número de amostras, a região de interesse, a resolução da imagem e há também a opção de cadastrar um endereço de e-mail para onde os dados das análises poderão ser enviados posteriormente.

Figura 6 – Interface de configurações do aplicativo PhotoMetrix PRO

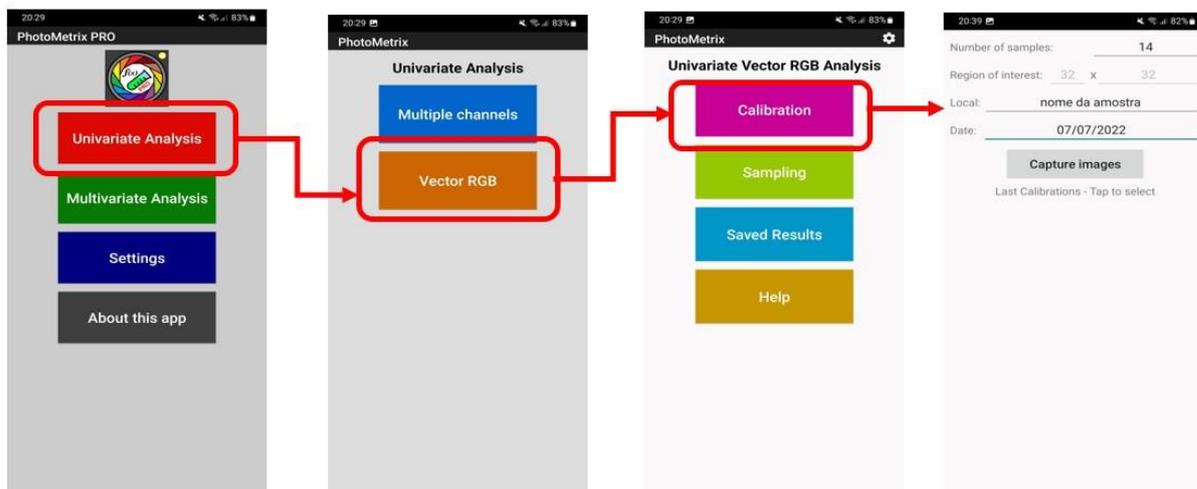


Fonte: A autora

Na Figura 7, temos novamente a tela inicial do aplicativo, onde é selecionado o modo “Univariate Analysis” (Análise Univariada), em sequência seleciona-se o modo “Vector RGB” (Vetor RGB) e, por fim, seleciona-se “Calibration” ou “Sampling” (Calibração ou Amostragem), dependendo do tipo da etapa de análise que será feito. Selecionando-se uma destas duas opções, o aplicativo direciona a uma tela com opção de registrar o número de amostras e o nome das amostras, sendo para o caso da calibração também informada a concentração de cada padrão. Após esta

etapa, as imagens podem ser capturadas e será gerada uma curva a partir do Vetor RGB.

Figura 7 – Interface do aplicativo PhotoMetrix PRO para seleção do modo de análise



Fonte: A autora

5.3 PREPARO DAS AMOSTRAS

Foram preparadas soluções de tartrazina para construção de curvas analíticas e soluções para a reação de fotodegradação. Ao todo, foram feitas duas curvas padrão e seis amostras para fotodegradação, divididas entre três etapas do trabalho: Estudo 1, Estudo 2 e Estudo 3.

Para a construção da curva analítica padrão utilizada nos Estudos 1 e 2 foi preparada uma solução de concentração $50 \mu\text{mol.L}^{-1}$, pesando-se 5,3436 mg de Tartrazina P.A. em balança analítica, dissolvendo em água ultrapura Milli-Q e transferindo quantitativamente para um balão volumétrico de 200 mL, com o volume sendo completado com água ultrapura. A partir desta solução foram feitas cinco diluições, transferindo com micropipetador automático alíquotas de 1,25 mL, 2,5 mL, 3,125 mL, 6,25 mL e 12,5 mL para balões volumétricos de 25 mL e completando-os com água ultrapura. Desta forma, foram obtidas soluções de concentração $2,51 \mu\text{mol.L}^{-1}$, $5,02 \mu\text{mol.L}^{-1}$, $6,27 \mu\text{mol.L}^{-1}$, $12,54 \mu\text{mol.L}^{-1}$ e $25,08 \mu\text{mol.L}^{-1}$, respectivamente. Para o branco da curva foi utilizada água ultrapura.

Para o preparo da solução utilizada nas amostras foram pesados em balança analítica 21,394 mg de Tartrazina P.A., dissolvidos em água ultrapura e transferidos

quantitativamente para um balão volumétrico de 1000 mL, completando seu volume com água ultrapura. A partir desta solução (de concentração $50 \mu\text{mol.L}^{-1}$), foram retiradas quatro alíquotas de 250 mL, sendo duas delas utilizadas para o Estudo 1 e duas para o Estudo 2.

A curva analítica padrão utilizada para o Estudo 3 foi preparada pesando-se em balança analítica 5,000 mg de Tartrazina P.A., que foram dissolvidos e transferidos quantitativamente para um balão volumétrico de 200 mL, tendo seu volume completado com água ultrapura. A concentração dessa solução-mãe foi de $46,78 \mu\text{mol.L}^{-1}$. A partir desta solução foram feitas cinco diluições, transferindo com micropipetador automático alíquotas de 1,25 mL, 2,5 mL, 3,125 mL, 6,25 mL e 12,5 mL para balões volumétricos de 25 mL. Desta forma, foram obtidas soluções de tartrazina com concentrações de $2,34 \mu\text{mol.L}^{-1}$, $4,68 \mu\text{mol.L}^{-1}$, $5,85 \mu\text{mol.L}^{-1}$, $11,70 \mu\text{mol.L}^{-1}$ e $23,39 \mu\text{mol.L}^{-1}$, respectivamente. Para o branco foi utilizada água ultrapura.

No preparo das amostras do Estudo 3 para fotodegradação foram pesados 11,30 mg de Tartrazina P.A. em balança analítica, dissolvidos em água ultrapura e transferiu-se quantitativamente para um balão volumétrico de 500 mL, tendo seu volume completado com água ultrapura. Desta solução, de concentração $42,29 \mu\text{mol.L}^{-1}$, foram retiradas duas alíquotas de 250 mL cada para a fotodegradação.

5.4 FOTODEGRADAÇÃO DAS AMOSTRAS

As fotodegradações foram realizadas no Instituto de Química da UFRGS. Para proceder às fotodegradações, a amostra é colocada em um béquer de 500 mL, sob agitação magnética, dentro de uma câmara escura. Para a irradiação da amostra, foi utilizada uma lâmpada de vapor de mercúrio com o bulbo retirado para permitir a passagem dos raios ultravioleta (OSRAM HQL 250W), posicionada acima do béquer, a 19 cm de distância de sua base, conforme Figura 8 à direita. Antes de ligar o sistema, uma alíquota de 5 mL é retirada da solução com micropipetador automático e armazenada em um frasco Falcon.

Figura 8 – Câmara escura (à esq.); posicionamento da amostra e da lâmpada de Hg na câmara escura (à dir.)



Fonte: A autora

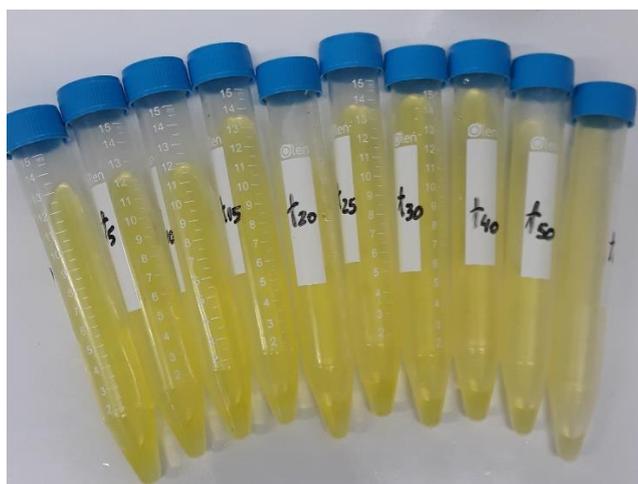
No Estudo 1, foi empregada somente radiação ultravioleta durante 135 minutos para fotodegradar as amostras de tartrazina. A cada 15 minutos a lâmpada de vapor de mercúrio foi desligada e, com micropipeta, foram coletadas alíquotas de 5 mL da solução, armazenando-as em frascos com tampa.

No Estudo 2, para proceder à fotodegradação, foram adicionados com micropipeta 35 μ L de peróxido de hidrogênio 35,2% m/V em uma alíquota de 250 mL de solução de tartrazina (amostra do dia 21/01/2020) e 17 μ L de peróxido de hidrogênio 35,2% m/V em outra alíquota de 250 mL de solução de tartrazina (amostra do dia 22/01/2020). As fotodegradações ocorreram durante 135 minutos, com pausas a cada 15 minutos para retirar e armazenar alíquotas de 5 mL da solução.

Para proceder à fotodegradação no Estudo 3, foram adicionados com micropipeta 16 μ L de peróxido de hidrogênio 37,2% (m/V) em uma alíquota de 250 mL de solução de tartrazina (amostra do dia 06/06/2022). Em cada frasco do tipo Falcon, utilizados para armazenar alíquotas de 5 mL de solução de tartrazina retiradas periodicamente do meio reacional, foram adicionados 40 μ L de bissulfito de sódio 28%. A fotodegradação foi realizada em 60 minutos, com pausas para retirar

uma alíquota a cada 5 minutos, até chegar aos 30 minutos, e pausas a cada 10 minutos até completar os 60 minutos. Na Figura 9 temos os frascos do tipo Falcon contendo alíquotas de 5 mL retiradas durante a reação.

Figura 9 – Frascos contendo amostra fotodegradada



Fonte: A autora

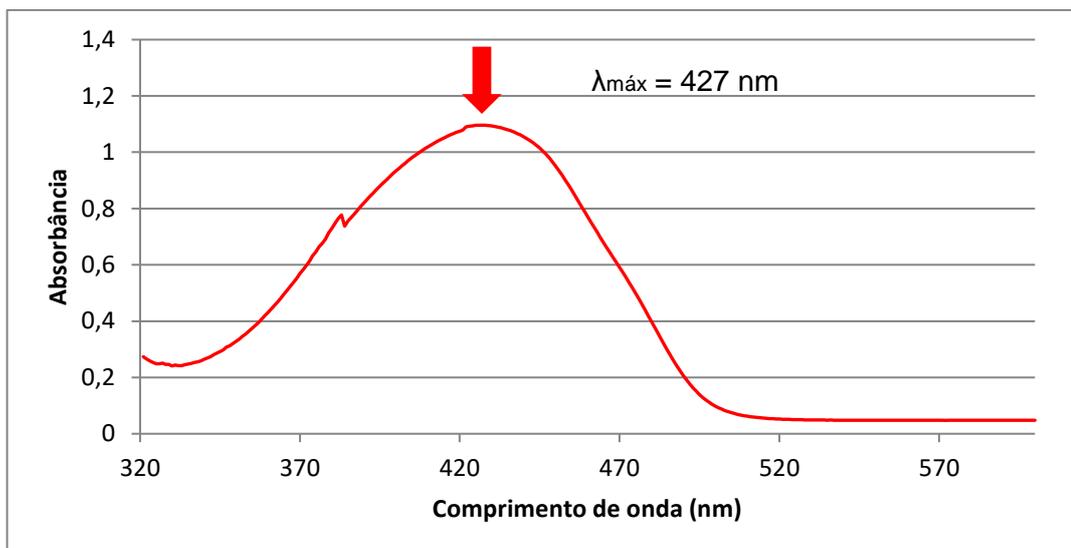
Em outra amostra de 250 mL da solução de tartrazina a ser fotodegradada (amostra do dia 20/07/2022) foram adicionados com micropipeta 27 μ L de peróxido de hidrogênio 37,2% (m/V) e novamente foram adicionados 40 μ L de bissulfito de sódio 28% em cada frasco de do tipo Falcon, utilizados para armazenar alíquotas de 5 mL retiradas periodicamente do meio reacional. A fotodegradação foi realizada durante 60 minutos, fazendo-se uma pausa a cada 10 minutos, até chegar aos 40 minutos e, então, outra pausa aos 60 minutos.

5.5 MONITORAMENTO DA FOTODEGRADAÇÃO

5.5.1 Leituras realizadas no espectrofotômetro de bancada UV-Visível

A tartrazina apresenta absorvância máxima em aproximadamente 425-427 nm, conforme verificado em varredura com solução padrão de tartrazina no espectrofotômetro Perkin-Elmer LAMBDA™ 25 UV-Vis (Figura 10).

Figura 10 – Comprimento de onda de absorbância máxima da tartrazina



Fonte: A autora

Sabendo-se deste valor de comprimento de onda de absorbância máxima da tartrazina, as amostras fotodegradadas e as soluções das curvas analíticas padrão foram lidas em duplicata em espectrofotômetro de bancada UV-Visível, no comprimento de onda $\lambda = 427 \text{ nm}$, utilizando cubetas de quartzo.

Com os valores de concentração das soluções das curvas analíticas padrão e tendo obtido os respectivos valores de absorbância no visível através do espectrofotômetro, foram construídas as curvas padrão da tartrazina utilizando o Excel.

Os valores de absorbância das amostras de tartrazina fotodegradadas também foram lidos no espectrofotômetro UV-Visível e suas concentrações foram calculadas a partir dos dados das curvas analíticas padrão plotadas no Excel.

5.5.2 Leituras realizadas empregando imagens digitais

No Estudo 3, foi utilizado o aplicativo PhotoMetrix PRO para obtenção das imagens digitais. O aparelho celular Samsung Galaxy J7 Pro foi posicionado em frente a uma caixa de MDF pintada de preto (com dimensões 17 x 17 x 8,5 cm), com a câmera direcionada para um orifício de dimensões 2 x 4 cm. A uma distância de 11 cm da câmera do celular, dentro da caixa, foi posicionada uma cubeta de quartzo

contendo a solução a ser analisada. A Figura 11 mostra a caixa preta (sem tampa) contendo lâmpada fluorescente e a amostra posicionada em seu interior.

Figura 11 – Vista lateral da caixa preta (à esq.) e amostra vista através do orifício da caixa (à dir.)



Fonte: A autora

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho, foram realizados três estudos para avaliar as melhores condições para a degradação do corante tartrazina: no primeiro foi empregada apenas radiação UV; no segundo, foi avaliado o emprego de radiação UV combinada com adição de peróxido de hidrogênio na amostra e no terceiro estudo foi empregada radiação UV, peróxido de hidrogênio e foi adicionado bissulfito de sódio como terminador da reação. Os resultados obtidos pelo espectrofotômetro de bancada foram comparados com os obtidos por imagens digitais.

6.1 ESTUDO 1: DEGRADAÇÃO EMPREGANDO APENAS RADIAÇÃO UV

Este primeiro estudo foi realizado empregando somente radiação ultravioleta na solução de tartrazina com o intuito de analisar se seria o suficiente para ocorrer a degradação no tempo mensurado.

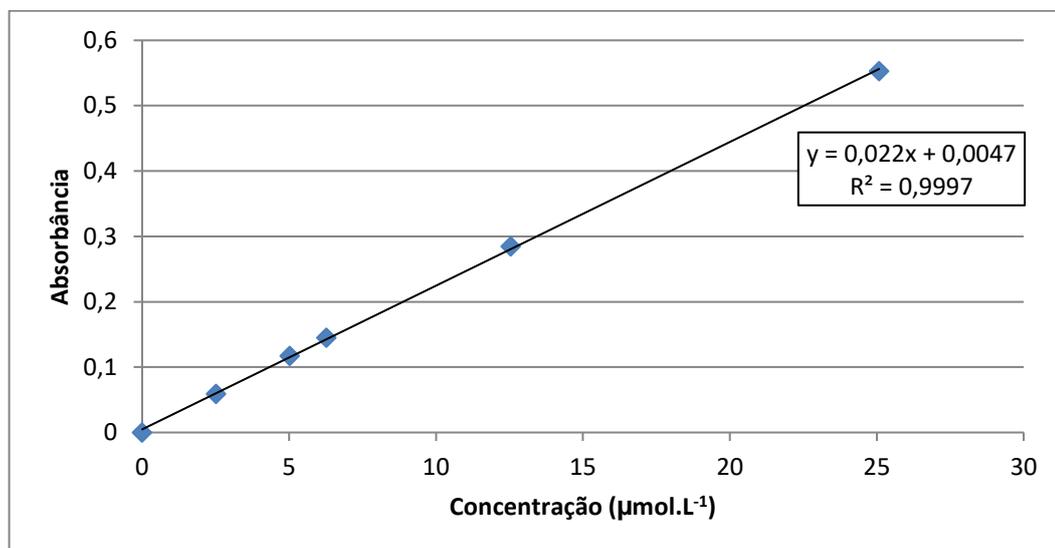
Inicialmente, foi construída a curva analítica padrão utilizando o espectrofotômetro de bancada UV-Visível e as soluções preparadas na Seção 5.3. Os dados de absorvância em relação à concentração estão apresentados na Tabela 3 e na Figura 12.

Tabela 3 – Dados para a construção da curva-padrão da solução de tartrazina

Amostra	Absorbância UV-Vis	Concentração ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)
Branco	0	0
1	0,059	2,51
2	0,117	5,02
3	0,145	6,27
4	0,285	12,54
5	0,553	25,08

Fonte: A autora

Figura 12 – Curva-padrão de absorvância em função da concentração de tartrazina obtida no espectrofotômetro UV-Vis



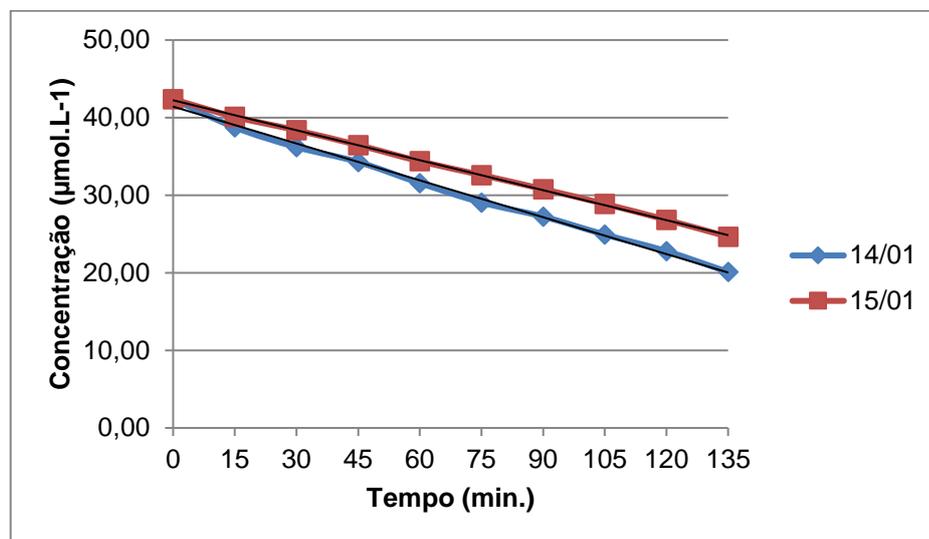
Fonte: A autora

Após a obtenção da curva padrão, foi realizada a fotodegradação da amostra, conforme descrito na Seção 5.4, as alíquotas coletadas foram analisadas no espectrofotômetro UV-Vis. Obtendo-se os dados de absorvância, foram calculadas as concentrações utilizando a equação da reta da Figura 12.

Nas Tabelas A-1 e A-2, contidas no Apêndice A, são apresentados os dados obtidos para a construção das curvas de fotodegradação em relação ao tempo.

Na Figura 13, temos as curvas de fotodegradação da tartrazina, com a concentração em função do tempo de exposição à radiação ultravioleta.

Figura 13 – Curvas de degradação das amostras do dia 14 (em azul) e 15 (em vermelho) de janeiro de 2020.



Contudo, conforme pode ser observado na Figura 13, a reação ocorreu de forma lenta, com degradação de 52,6% da amostra do dia 14 e 41,8% da amostra do dia 15, ambas em 135 minutos. Para chegar a estes resultados, foi utilizada a seguinte equação (6):

$$Y = \frac{X \times 100 \%}{\text{Concentração inicial}} \quad (6)$$

Em que X significa a concentração inicial menos a concentração final de tartrazina na solução e Y significa o percentual de tartrazina fotodegradada.

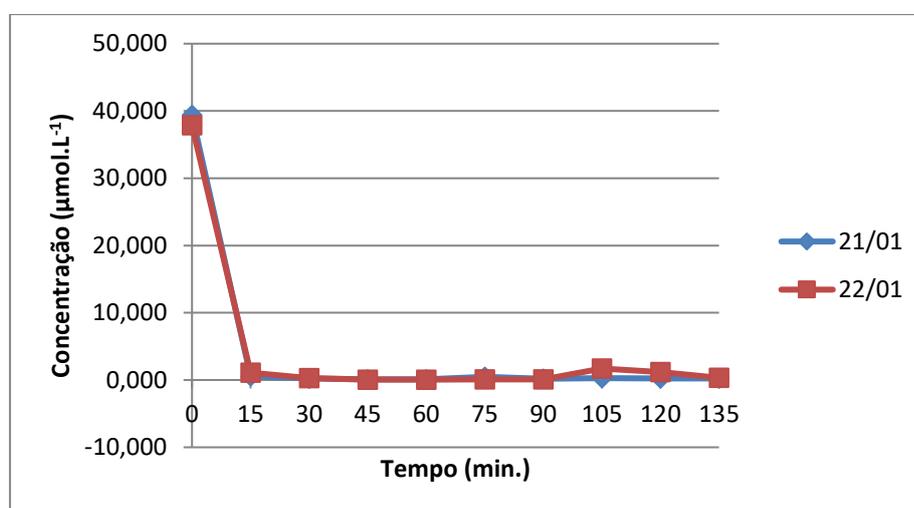
Pelo motivo de as fotodegradações não terem sido expressivas, o Estudo 1 não foi posteriormente monitorado através do aplicativo PhotoMetrix Pro.

6.2 ESTUDO 2: AVALIAÇÃO PRELIMINAR DA DEGRADAÇÃO EMPREGANDO RADIAÇÃO UV E PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO

Neste estudo, foram fotodegradadas com radiação ultravioleta e peróxido de hidrogênio as soluções de tartrazina de 250 mL descritas na seção 5.3 (amostras dos dias 21 e 22 de janeiro de 2020).

As absorvâncias das amostras fotodegradadas foram medidas no espectrofotômetro UV-Vis e suas respectivas concentrações foram calculadas com a equação da reta da curva analítica padrão do Estudo 1 (Figura 12). A partir desses dados de concentração obtidos (Tabela A-3 e Tabela A-4 do Apêndice A), foram plotados no Excel as curvas de fotodegradação em função do tempo de reação apresentadas na Figura 14.

Figura 14 – Curvas de degradação das amostras dos dias 21 (em azul) e 22 (em vermelho) de janeiro de 2020.



Fonte: A autora

Em apenas 15 minutos de reação a amostra do dia 21 apresentou degradação de 98,6% e a amostra do dia 22 apresentou degradação de 97,1%. Neste experimento não foi adicionado o terminador de reação bissulfito de sódio em cada coleta de amostra da degradação. Possivelmente, por este motivo a reação pode ter se estendido, resultando no rápido decaimento da concentração de tartrazina com o tempo, uma vez que as amostras não foram lidas no espectrofotômetro logo em seguida.

Como foi observada uma fotodegradação muito rápida, este estudo também não se mostrou adequado para se fazer uma comparação com imagens digitais pelo PhotoMetrix Pro.

6.3 ESTUDO 3: AVALIAÇÃO COMPARATIVA DA DEGRADAÇÃO EMPREGANDO ESPECTROFOTOMETRIA NO VISÍVEL E POR IMAGENS DIGITAIS (PHOTOMETRIX PRO)

Para este estudo foi preparada uma nova curva analítica padrão, descrita na seção 5.3, e foram medidas em duplicata suas absorbâncias em função das concentrações no espectrofotômetro UV-Vis, obtendo-se os dados mostrados na Tabela 4 a seguir.

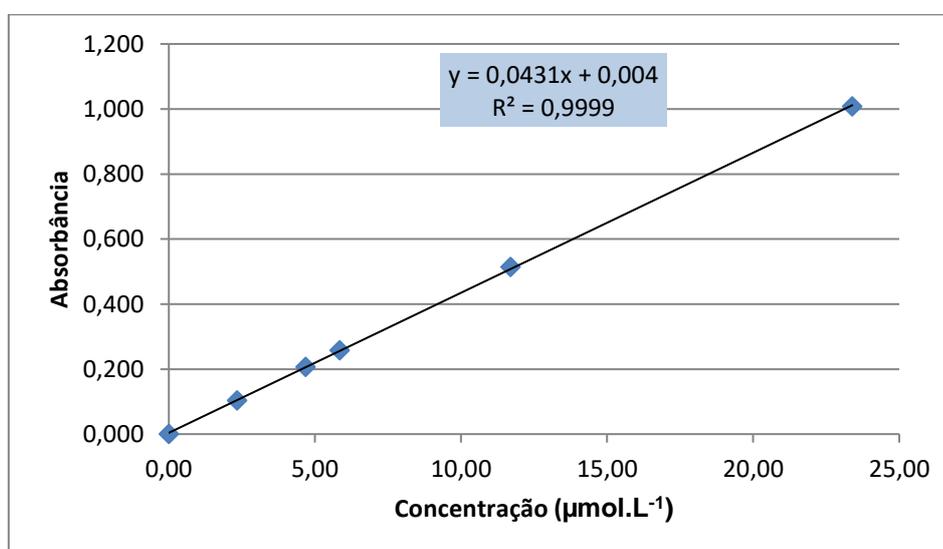
A partir dos dados obtidos através do espectrofotômetro UV-Vis, foi construída no Excel uma curva analítica padrão, mostrada na Figura 15.

Tabela 4 – Dados de absorbância e concentração para construção da curva padrão

Amostra	Absorbância UV-Vis (média)	Concentração ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)
Branco	0	0
1	0,104	2,34
2	0,207	4,68
3	0,258	5,85
4	0,514	11,70
5	1,008	23,39

Fonte: A autora

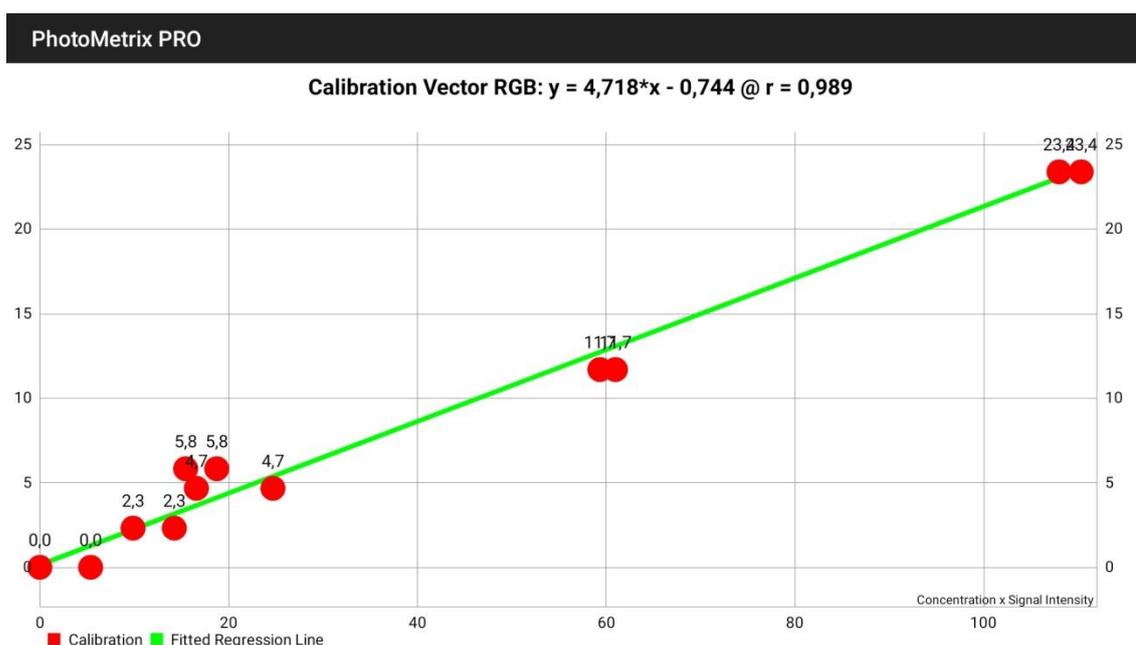
Figura 15 – Curva analítica padrão realizada no dia 11 de maio de 2022



Fonte: A autora

As soluções também foram analisadas em duplicata através de imagens digitais no aplicativo PhotoMetrix PRO, no modo Vetor RGB, obtendo-se a curva analítica padrão mostrada na Figura 16, com equação da reta $y = 4,718x - 0,744$ e coeficiente de determinação $R^2 = 0,989$.

Figura 16 – Curva analítica padrão construída no aplicativo PhotoMetrix Pro



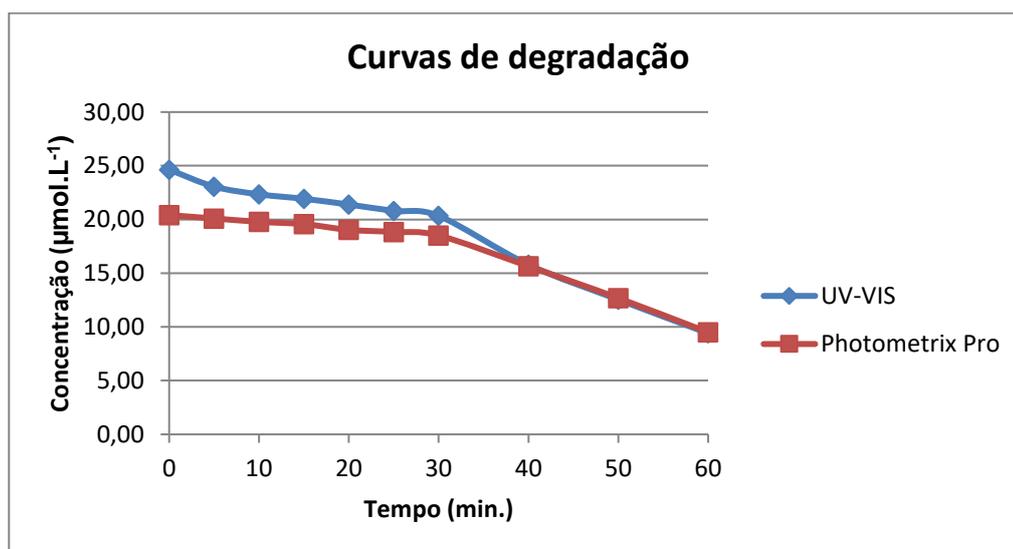
Fonte: A autora

Foram feitas duas fotodegradações de soluções de tartrazina. A fotodegradação realizada no dia 06 de junho de 2022 utilizou 250 mL de solução de tartrazina (preparada conforme descrito na seção 5.3) com 16 μL de H_2O_2 37,2% (m/V) e em cada frasco Falcon foram adicionados 40 μL do terminador bissulfato de sódio 28%. As amostras fotodegradadas foram analisadas em duplicata em espectrofotômetro UV-Visível e por imagens digitais no aplicativo PhotoMetrix PRO. Os valores de absorbância lidos pelo espectrofotômetro foram aplicados na equação da curva padrão da Figura 15 para obtenção das respectivas concentrações. Os valores de concentração foram calculados pelo aplicativo PhotoMetrix PRO, através da captura das imagens das soluções e aplicação dos dados na curva padrão do Vetor RGB.

A Tabela A-5 do Apêndice A apresenta a comparação dos valores obtidos pelo PhotoMetrix PRO e por espectrofotômetro UV-Visível. Observando-se esses resultados, é possível notar que os valores médios de concentração obtidos pelo espectrofotômetro e pelo PhotoMetrix PRO são muito próximos para os tempos finais de degradação. A realização de um teste-t com os dados das concentrações médias obtidas por UV-Vis e por PhotoMetrix resultou em um valor-t de 4,00.

A partir dos dados contidos na Tabela A-5 foram construídas duas curvas (Figura 17) de fotodegradação, uma para cada método, relacionando as concentrações com o tempo de reação.

Figura 17 – Curvas de degradação da amostra do dia 06 de junho de 2022 empregando espectrofotometria no visível (em azul) e PhotoMetrix PRO (em vermelho)



Fonte: A autora

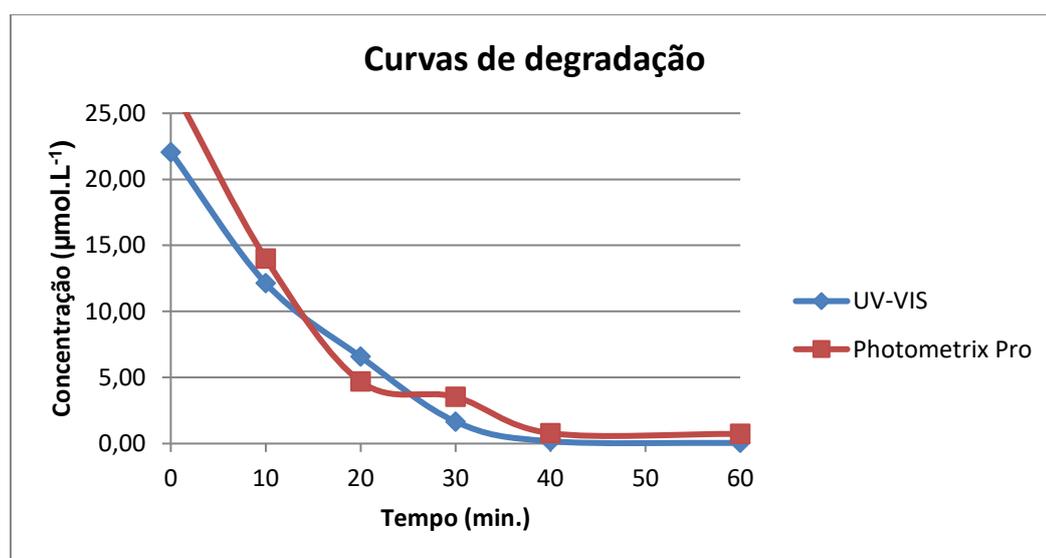
Utilizando os dados de concentração obtidos através do espectrofotômetro, foi calculada uma degradação de 61,8% da amostra de tartrazina ao final de 60 minutos de reação. Com os dados obtidos pelo PhotoMetrix PRO calculou-se uma degradação de 53,5% ao final de 60 minutos de reação.

Os mesmos procedimentos foram realizados com outra alíquota de 250 mL de solução de tartrazina descrita na seção 5.3, porém desta vez foram adicionados 27 μL de H₂O₂ 37,2% (m/V) e os intervalos de tempo foram aumentados.

Os dados medidos através do espectrofotômetro UV-Visível e do aplicativo PhotoMetrix PRO podem ser conferidos na Tabela A-6 do Apêndice A. Pode-se perceber nesta tabela que os valores de concentrações obtidos por cada método, assim como na análise da amostra anterior, também são muito próximos. A realização de um teste-t com os dados das concentrações médias obtidas por UV-Vis e por PhotoMetrix resultou em um valor-t de 1,76.

Utilizando os valores de concentração e relacionando-os com o tempo de reação, foram construídas curvas de fotodegradação da tartrazina para os dois métodos, conforme mostrado na Figura 18.

Figura 18 - Curvas de degradação da amostra do dia 20 de julho de 2022 empregando espectrofotometria no visível (em azul) e PhotoMetrix PRO (em vermelho)



Fonte: A autora

A partir dos dados de concentração obtidos utilizando espectrofotômetro, a degradação da amostra de tartrazina foi calculada em 99,8% ao final de 60 minutos. Com os dados de concentração obtidos pelo aplicativo PhotoMetrix PRO, a degradação da amostra de tartrazina foi calculada em 97,3% ao final de 60 minutos.

O erro da concentração medida pelo PhotoMetrix em relação à concentração medida pelo espectrofotômetro pode ser calculado através da equação (7) a seguir:

$$E\% = \frac{\% \text{ degradação UVVis} - \% \text{ degradação PhotoMetrix}}{\% \text{ degradação UVVis}} \times 100 \quad (7)$$

Em que E% significa Erro percentual da medida obtida pelo PhotoMetrix PRO em relação à medida obtida pelo espectrofotômetro UV-Vis, % degradação UVVis significa percentual de degradação obtido através do espectrofotômetro UV-Vis e % degradação PhotoMetrix significa o percentual de degradação obtido através das medidas do PhotoMetrix PRO.

Para a fotodegradação da amostra do dia 06 junho de 2022 foi obtido um erro percentual de 13,43% das medidas obtidas através do PhotoMetrix PRO em relação às medidas obtidas através do espectrofotômetro. Já para a fotodegradação do dia 20 de julho de 2022 foi obtido um erro percentual de 2,5% das medidas realizadas através do PhotoMetrix PRO em relação às medidas obtidas com espectrofotômetro.

Supõe-se que o erro percentual de 13,43% obtido para a amostra do dia 06 de junho pode estar associado à menor quantidade de peróxido de hidrogênio adicionada à solução. Uma concentração elevada de peróxido, como foi utilizada na amostra do dia 20 de julho, levou a um menor erro percentual entre os métodos, de apenas 2,5%.

Apesar de terem sido realizadas duas fotodegradações com quantidades diferentes de peróxido de hidrogênio, é possível notar uma tendência de que uma concentração mais elevada de peróxido é importante para que ocorra uma aproximação dos resultados obtidos por espectrofotômetro e por PhotoMetrix PRO, de forma que seria interessante a realização de mais estudos com outras concentrações elevadas de H₂O₂, a fim de encontrar um valor ideal de peróxido para a realização destas medidas.

7 ANÁLISE DE CUSTOS

Para fazer um comparativo dos custos entre os métodos de análise utilizados neste trabalho, foram pesquisados na internet os valores médios dos equipamentos e materiais utilizados, conforme mostrado na Tabela 11. Os materiais utilizados para a degradação (reator, vidrarias, reagentes, entre outros) não foram cotados pois foram usados em ambas as metodologias analíticas empregadas.

Tabela 4 – Comparativo de custos entre os métodos utilizados.

Materiais	Método tradicional	Imagens Digitais
Cubetas de quartzo (2 un.)	R\$ 300,00	R\$ 300,00
Espectrofotômetro UV-Visível	R\$ 4.000,00*	-
Aparelho smartphone	-	R\$ 1.000,00**
Aplicativo PhotoMetrix PRO	-	Gratuito
Caixa escura c/ lâmpada	-	R\$ 35,00
Total	R\$ 4.300,00	R\$ 1.335,00

*Em média (podendo chegar a R\$ 120.000,00). **Em média

Conforme demonstrado acima, o custo total da instrumentação para realizar análises colorimétricas utilizando o método tradicional com espectrofotômetro de bancada é de R\$ 4300,00 enquanto que o custo total da instrumentação para realizar análises colorimétricas utilizando imagens digitais é de R\$ 1335,00, significando uma redução dos gastos, o que é positivo a implementação deste sistema. Para reduzir ainda mais o custo das análises por imagens digitais, pode-se utilizar cubetas de plástico com mesmo caminho óptico que as cubetas de quartzo.

8 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foram realizadas fotodegradações do corante amarelo tartrazina em três estudos distintos. No primeiro estudo, foi degradada uma solução de tartrazina utilizando apenas radiação ultravioleta. Como era esperado, através deste método a degradação não se mostrou eficiente, pois ocorreu de forma muito lenta. No segundo estudo, as amostras foram degradadas com peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta, a fim de avaliar as condições de fotodegradação. Nesta estudo as amostras sofreram fotodegradação muito rápido, tendo sido quase totalmente degradadas em apenas 15 minutos, o que pode ser devido à não adição de bissulfito de sódio nas alíquotas retiradas do meio reacional. O terceiro estudo consistiu nas fotodegradações utilizando peróxido de hidrogênio e radiação ultravioleta monitoradas através de imagens digitais utilizando o aplicativo PhotoMetrix PRO e comparando com os dados obtidos por espectrofotômetro UV-Visível. Neste método, foram analisadas duas amostras: uma com adição de 16 μL de H_2O_2 37,5% (m/V) e outra com adição de 27 μL de H_2O_2 37,5% (m/V). A degradação foi analisada tanto através de espectrofotômetro quanto através de imagens digitais utilizando aplicativo PhotoMetrix PRO, e os resultados foram comparados entre si. A amostra com menor teor de peróxido de hidrogênio apresentou maior divergência entre os resultados obtidos por espectrofotômetro e por imagens digitais, com erro percentual relativo de 13,43%. A amostra contendo maior teor de peróxido de hidrogênio levou a um erro percentual relativo de apenas 2,5%. Apesar de terem sido realizadas duas fotodegradações com quantidades diferentes de peróxido de hidrogênio, é possível notar uma tendência de que uma concentração mais elevada de peróxido é importante para que ocorra uma aproximação dos resultados obtidos por espectrofotômetro e por PhotoMetrix PRO. Deste modo, o método de análise colorimétrica por imagens digitais utilizando o aplicativo PhotoMetrix PRO é viável, se mostrando uma alternativa economicamente mais barata do que o método tradicional empregando espectrofotometria.

REFERÊNCIAS

- AZEVEDO, E.; CONCI, A. **Computação Gráfica - Teoria e Prática**. 1ª. ed. Rio de Janeiro: Editora Campus, 2003.
- COSTA, A. B. et al. Desenvolvimento e Avaliação de um Protótipo de Colorímetro por Imagens Digitais. **Revista Virtual de Química**, 8, n. 5, 18 Setembro 2016. 1277-1288. Disponível em: <<https://s3.sa-east-1.amazonaws.com/static.sites.sbq.org.br/rvq.sbq.org.br/pdf/v8n5a04.pdf>>. Acesso em: 19 Março 2023.
- DA SILVA, C. P. et al. Avaliação da degradação do corante vermelho bordeaux através de processo fotoquímico. **Eng. Sanit. Ambient.**, Lajeado, 13, n. 1, 06 Maio 2008. 73-77. Disponível em: <<https://www.scielo.br/j/esa/a/ffbtLfc5938QZdsT9Nz4jbz/?lang=pt#>>. Acesso em: 14 Dezembro 2022.
- DA SILVA, C. R. et al. Antibacterial Activity Inhibition after the Degradation of Flumequine by UV/H₂O₂. **Journal of Advanced Oxidation Technologies**, 14, n. 1, 01 Janeiro 2011. 106-114. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/263695220_Antibacterial_Activity_Inhibition_after_the_Degradation_of_Flumequine_by_UVH2O2>. Acesso em: 24 Agosto 2022.
- DEMIRBAS, A. Agricultural based activated carbons for the removal of dyes from aqueous solutions: A review. **Journal of Hazardous Materials**, Turkey, 167, n. 1-3, 15 Agosto 2009. 1-9. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304389408019663>>. Acesso em: 29 Setembro 2022.
- DINÂMICA QUÍMICA CONTEMPORÂNEA. Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico - FISPQ Tartrazina. **Site da Dinâmica Química Contemporânea**, 2020. Disponível em: <<http://dinamicaquimica.com.br/freagentes/TARTRAZINA.pdf>>. Acesso em: 20 Dezembro 2021.
- GONZALEZ, R. C.; WOODS, R. E. **Digital Image Processing**. 3ª. ed. New York: Pearson, 2008.
- HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 5ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001.
- LEULESCU, M. et al. Tartrazine: physical, thermal and biophysical properties of the most widely employed synthetic yellow food-colouring azo dye. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Budapeste, 21 Agosto 2018. 209-231.
- OANCEA, P.; MELTZER, V. Kinetics of tartrazine photodegradation by UV/H₂O₂ in aqueous solution. **Chemical Papers**, Bucareste, n. 68, Janeiro 2014. 105-111. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.2478/s11696-013-0426-5>>. Acesso em: 20 Junho 2022.

SHARMA, A. K.; CHOUDHARY, B. P. Tartrazine Synthesis, Applications and Issues: A Case Study. **Journal of Critical Reviews**, Mohali, 7, n. 03, 2020. 2437-2441. Disponivel em: <<https://www.jcreview.com/paper.php?slug=tartrazine-synthesis-applications-and-issues-a-case-study>>. Acesso em: 02 Setembro 2022.

SHU, H.-Y.; CHANG, M.-C. Decolorization effects of six azo dyes by O₃, UV/O₃ and UV/H₂O₂ processes. **Dyes and Pigments**, Taiwan, n. 65, 09 Setembro 2005. 25-31. Disponivel em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0143720804001378>>. Acesso em: 24 Agosto 2022.

SINGH, Z. Toxicological Assessment of Tartrazine on Seed Germination Capacity of *Vigna radiata* (L.). **International Journal of Life Sciences and Technology**, Punjab, 10, n. 8, 2017. 75-78. Disponivel em: <https://www.researchgate.net/publication/316283653_Toxicological_Assessment_of_Tartrazine_on_Seed_Germination_Capacity_of_Vigna_radiata_L_OPEN_ACCESS>. Acesso em: 14 Fevereiro 2023.

TANAKA, K.; PADERMPOLE, K.; HISANAGA, T. Photocatalytic Degradation of Commercial Azo Dyes. **Water Research**, 34, n. 1, 2000. 327-333. Disponivel em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135499000937>>. Acesso em: 21 Março 2019.

WARDLE, B. **Principles and Applications of Photochemistry**. 1^a. ed. Manchester: John Wiley & Sons Inc., 2010. 264 p.

APÊNDICE A - Tabelas

Tabela A-1 – Dados de absorvância e concentração da amostra degradada no dia 14 de janeiro de 2020

Tempo (min.)	Absorvância UV-Vis	Conc. UV-Vis ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)
0	0,937	42,38
15	0,857	38,74
30	0,801	36,20
45	0,759	34,29
60	0,699	31,56
75	0,644	29,06
90	0,604	27,24
105	0,553	24,92
120	0,506	22,79
135	0,447	20,10

Fonte: A autora

Tabela A-2 – Dados de absorvância e concentração da amostra degradada no dia 15 de janeiro de 2020

Tempo (min.)	Absorvância UV-Vis	Conc. UV-Vis ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)
0	0,937	42,38
15	0,887	40,10
30	0,849	38,38
45	0,807	36,47
60	0,761	34,38
75	0,722	32,60
90	0,682	30,79
105	0,640	28,88
120	0,595	26,83
135	0,547	24,65

Fonte: A autora

Tabela A-3 – Dados de absorvância e concentração da amostra degradada no dia 21 de janeiro de 2020

Tempo (min.)	Absorvância UV-Vis	Conc. UV-Vis ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)
0	0,871	39,38
15	0,017	0,56
30	0,01	0,24
45	0,007	0,10
60	0,007	0,10
75	0,015	0,47
90	0,009	0,20
105	0,011	0,29
120	0,01	0,24
135	0,01	0,24

Fonte: A autora

Tabela A-4 - Dados de absorvância e concentração da amostra degradada no dia 22 de janeiro de 2020

Tempo (min.)	Absorvância UV-Vis	Conc. UV-Vis ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)
0	0,838	37,88
15	0,029	1,10
30	0,011	0,29
45	0,006	0,06
60	0,006	0,06
75	0,007	0,10
90	0,007	0,10
105	0,042	1,70
120	0,031	1,20
135	0,012	0,33

Fonte: A autora

Tabela A-5 – Dados da amostra fotodegradada no dia 06 de junho de 2022

Tempo (min.)	Conc. 1 ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Conc. 2 ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Conc. média UV	Conc. PhotoMetrix 1	Conc. PhotoMetrix 2	Conc. média PhotoMetrix
0	24,64	24,64	24,64	20,41	20,41	20,41
5	23,02	23,11	23,06	19,99	20,20	20,09
10	22,27	22,41	22,34	19,57	19,99	19,78
15	21,9	21,95	21,93	19,78	19,35	19,57
20	21,35	21,44	21,39	18,94	19,15	19,04
25	20,74	20,86	20,80	19,16	18,51	18,84
30	20,30	20,37	20,34	18,51	18,51	18,51
40	15,78	15,80	15,79	15,54	15,76	15,65
50	12,51	12,58	12,54	12,79	12,58	12,68
60	9,42	9,40	9,41	9,39	9,60	9,50

Fonte: A autora

Tabela A-6 – Dados da amostra fotodegradada do dia 20 de julho de 2022

Tempo (min.)	Conc. 1 ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Conc. 2 ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Conc. média UV	Conc. Photometrix 1	Conc. Photometrix 2	Conc. média PhotoMetrix
0	22,02	22,09	22,05	26,85	27,63	27,24
10	12,11	12,16	12,13	14,00	14,00	14,00
20	6,57	6,57	6,57	4,60	4,79	4,70
30	1,60	1,72	1,66	3,68	3,38	3,53
40	0,14	0,21	0,17	0,84	0,73	0,79
60	0,02	0,07	0,05	0,73	0,73	0,73

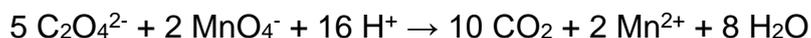
Fonte: A autora

ANEXO 1 – Padronização do permanganato de potássio

Preparação da solução de KMnO_4 0,1 mol.L⁻¹ e padronização com Oxalato de sódio

Caso haja a necessidade de realizar a padronização do KMnO_4 , no laboratório, proceder conforme descrito abaixo:

1. Preparar uma solução de KMnO_4 0,1 mol L'. Para isso, pesar cerca de 15,804 g de KMnO_4 para um litro de solução.
2. A padronização por oxalato de sódio ocorre quando em meio ácido, o ion oxalato é oxidado pelo íon permanganato a dióxido de carbono e água, conforme a equação:

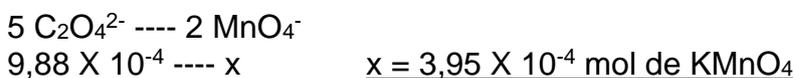


3. Pesar analiticamente entre 0,13 e 0,14 g de oxalato e transferir a um erlenmeyer de 250 mL e dissolver com cerca de 100 mL de água destilada. Adicionar 10 mL de H_2SO_4 concentrado e ferver. Adicionar lentamente o titulante KMnO_4 e agitar, titulando até o aparecimento de uma leve coloração rósea.
4. FAZER EM TRIPLICATA
5. Cálculo:

Massa de oxalato = 0,1326 g

Volume de KMnO_4 gasto = 4,3 mL

$$n = \frac{m}{M} \quad n = \frac{0,1326\text{g}}{134,12 \text{ g/mol}} \quad n = 9,88 \times 10^{-4} \text{ mol de oxalato}$$



$$C = \frac{3,95 \times 10^{-4} \text{ mol}}{4,3 \times 10^{-3} \text{ L}} \quad \mathbf{C = 0,0919 \text{ mol/L}}$$

Fonte: Adaptado do POP 05 – PADRONIZAÇÃO DO H_2O_2 COM KMnO_4 , Grupo de Pesquisa em Metodologias Analíticas e Processos Avançados (GMAPS), Instituto de Química/UFRGS.

ANEXO 2 – Padronização do peróxido de hidrogênio

Padronização do H₂O₂ pela solução padrão de KMnO₄

1. Em um Erlenmeyer de 250 mL adicionar 100 mL de água destilada, 10 mL de H₂SO₄ concentrado e 200 µL de H₂O₂ e titular com uma solução de KMnO₄ de concentração calculada anteriormente. A reação que ocorre é:



2. FAZER EM TRIPLICATA

3. Cálculo:

Volume gasto de KMnO₄ (concentração calculada no passo anterior) = 8,8 mL

$$n = c.V \quad n = 0,0919 \times (8,8 \times 10^{-3}) \quad n = 8,16 \times 10^{-4}$$

$$\begin{array}{l} 2 \text{KMnO}_4 \text{ --- } 5 \text{H}_2\text{O}_2 \\ 8,16 \times 10^{-4} \text{ --- } x \end{array}$$

$$x = 2,04 \times 10^{-3} \text{ mol de H}_2\text{O}_2$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ mol --- } 34 \text{ g} \\ 2,04 \times 10^{-3} \text{ mol --- } x \end{array}$$

$$X = 0,069 \text{ g de H}_2\text{O}_2$$

$$\begin{array}{l} 0,069 \text{ g ---- } 0,2 \text{ mL (200 } \mu\text{L de H}_2\text{O}_2 \text{ adicionado)} \\ x \text{ ----- } 100 \text{ mL} \end{array}$$

x = 34,5% (m/V), ou seja, **34,5g em 100 mL.**

Fazer a média das 3 concentrações.

Fonte: Adaptado do POP 05 – PADRONIZAÇÃO DO H₂O₂ COM KMnO₄, Grupo de Pesquisa em Metodologias Analíticas e Processos Avançados (GMAPS), Instituto de Química/UFRGS.