

Uma Proposta de Robótica Educacional Aplicada ao Ensino de Titulações Ácido-Base¹.

A Proposal of Educational Robotics Applied to Teaching Acid-Base Titrations.

Iterlandes Machado Junior², Efraim Lázaro Reis³, César Reis⁴, Odilaine Inácio de Carvalho Damasceno⁵, Per Christian Braathen⁶

RESUMO: Uma proposta de utilização da robótica educacional no ensino de titulações ácido-base foi implementada com materiais de baixo custo. Por meio de conexões entre sensor de temperatura, módulo de pH, válvula peristáltica e plataforma Arduino[®], uma titulação potenciométrica é operada automaticamente fornecendo uma curva de titulação remotamente para o Smartphone através do aplicativo VirtuinoApp e para a planilha Microsoft Excel por meio do software PLX-DAQ instalado no computador. Vale destacar a importância do papel mediador do profissional docente nas diferentes situações de ensino e aprendizado com o uso dessa ferramenta de ensino. Ressalta-se, ainda, a possibilidade de desenvolvimento de novas competências para o professor de química, tais como: eletrônica básica, linguagem e lógica de programação.

PALAVRAS-CHAVE: Robótica Educacional; Titulador Automático; Ensino de Química

ABSTRACT: A proposal to use educational robotics to teach acid-base titrations was implemented with low-cost materials. Through connections between temperature sensor, pH module, peristaltic valve and Arduino[®] platform, a potentiometric titration is operated automatically providing a titration curve remotely for the Smartphone through the Virtuino App and for the Microsoft Excel spreadsheet using the PLX-DAQ software installed on the computer. It is worth highlighting the importance of the mediating role of the teaching professional in different teaching and learning situations with the use of this teaching tool. It is also worth noting the possibility of developing new skills for the chemistry teacher, such as: basic electronics, language and programming logic.

KEYWORDS: Educational Robotics; Automatic Titrator; Chemistry Teaching

¹O presente artigo é parte do trabalho de Mestrado Profissional em Química em Rede Nacional (PROFQUI) realizado na Universidade Federal de Viçosa (UFV).

²Técnico-Administrativo em Educação da UFV, Mestre em Química. ORCID id: 0000-0001-9150-2716 E-mail: iterlandes.junior@ufv.br

³Professor do Departamento de Química da UFV, Doutor em Química. ORCID id: [0000-0003-4285-8892](https://orcid.org/0000-0003-4285-8892) E-mail: efraimreis@gmail.com

⁴Professor do Departamento de Química da UFV, Doutor em Química. ORCID E-mail: cesareis2011@gmail.com

⁵Professora do Colégio de Aplicação da UFV, Doutora em Agroquímica. ORCID id: 0000-0003-2903-862X E-mail: odilaine.damasceno@ufv.br

⁶Diretor Acadêmico da União de Ensino Superior de Viçosa – UNIVIÇOSA, Doutor em Curriculum And Instruction Science Education - University of Wisconsin – Madison E-mail: perchristian@univicoso.com.br

Agradecimentos ao Programa de Pós-Graduação em Química em Rede Nacional (PROFQUI) e ao Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa (DEQ/UFV).

INTRODUÇÃO

Nos últimos dez anos têm sido recorrentes no Exame Nacional do Ensino Médio (ENEM) questões relacionadas ao equilíbrio iônico da água e valores de medida do pH em diferentes situações-problema. Por serem puramente objetivas, muitas dessas questões não possibilitam retomar o processo de reelaboração, análise, dedução, síntese, interpretação e estabelecimento de relações entre fenômenos, o qual, espera-se já ter sido realizado pela observação, obtenção, tratamento e interpretação no laboratório químico escolar ao longo da Educação Básica.

Esse cenário aponta para a necessidade de se propor alternativas para a construção de atividades investigativas que possibilitem aos alunos estabelecerem relações com diversos contextos e materiais utilizados no seu dia-a-dia. Neste artigo, apresentamos uma proposta facilitadora, de desenvolvimento de um titulador automático, construído com o microcontrolador Arduino, especialmente, criado para a robótica educacional a ser desenvolvido por estudantes e pesquisadores de todo o mundo. O objetivo é auxiliar os alunos a resolverem problemas do mundo real.

ROBÓTICA EDUCACIONAL E PLATAFORMAS DE PROTOTIPAGEM

A robótica educacional pode ser entendida como um desdobramento natural das crenças e dos trabalhos de quem, cria, e nela as atividades geralmente são direcionadas para a construção de um protótipo e, posteriormente, a programação deste (PRADO e MORCELI, 2020, p.38).

De acordo com Griniaset *al.* (2016), a microeletrônica de código aberto tornou-se cada vez mais útil no campo da química analítica devido ao seu baixo custo e às interfaces de desenvolvimento integradas. No laboratório de pesquisa, as plataformas de prototipagem eletrônica (Arduino, RaspberryPi, BBC Micro:bit, PSoC dentre outros) podem ser acopladas a instrumentação interna e portátil para controle, aquisição de dados e análise química pelo usuário. Nos laboratórios de ensino de química, esses dispositivos permitem que os alunos adquiram experiência prática na construção e programação de protótipos usados em projetos de instrumentação analítica.

ARDUINO E ENSINO DE QUÍMICA

No que se refere à aquisição de sinal analítico, alternativas de baixo custo esbarram na dificuldade em construir circuitos eletrônicos e no desenvolvimento de softwares, uma vez que a maioria dos professores não possui formação nessa área. Neste caso, uma alternativa a essa limitação é o uso da plataforma comercial “Arduino UNO”, plataforma de hardware de código fonte aberto com comunicação serial USB, de fácil aquisição, baixo custo e com software livre.

O projeto Arduino começou em Ivrea, Itália, em 2005 com o objetivo de desenvolver um dispositivo para controlar projetos de design interativo criados por estudantes que fosse menos caro que outros sistemas de prototipagem disponíveis na época (GEDDES, 2017, p. 15).

As quatro linhas principais de modelos Arduino são NANO (de pequeno porte), Duemilanove, UNO (de médio porte) e Mega1280 e 2560 (grande porte). Essas placas são de baixo custo, fazem uso de um sistema operacional de código aberto e são muitas vezes oferecidos como kits didáticos.

De acordo com Geddes (2017, p. 21), “o Arduino UNO é o tipo *open source* (o que significa que seus projetos podem ser copiados gratuitamente), portanto além da placa oficial, que custa cerca de US\$ 25, encontra-se numerosas placas-clone compatíveis por cerca de US\$ 15.

Na placa do Arduino UNO, o microcontrolador ATmega328 é utilizado. Ele dispõe de 32kB de memória flash e 2kB de SRAM. De maneira simples a memória flash é o local na qual nosso programa será salvo, já a SRAM é a memória na qual nossas variáveis serão salvas. A diferença básica entre esses dois tipos de memória é que a flash não perde seus dados caso o Arduino seja desligado ou reiniciado o mesmo não é válido para a SRAM (MOTA, 2017).

Além do hardware é necessário a instalação do software Arduino (IDE) de código aberto que facilita a gravação de código e o upload para a placa. Ele é executado no Windows, Mac OS X e Linux. O ambiente é escrito em Java e baseado em Processing e outro software de código aberto (ARDUINO, 2019).

Diversos autores (Pontes, 2014; McClain, 2014; Hirdes, 2015; Kubínová e Sleg, 2015; Meloni, 2016; Famularo *et al.*, 2016; Hill *et al.*, 2016; Vitoriano *et al.*, 2016; Benite *et al.*, 2016, 2017; França *et al.*, 2017; Jinet *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2018; Cachichi, 2018; Alexander, 2018; Soonget *et al.*, 2018, 2019; Pino *et al.*, 2019; Costa e Fernandes, 2019; Qutieshat *et al.*, 2019; Subrattiet *et al.*, 2020; Rodriguez-Vasquez,

2020;Zarantonello *et al.*, 2020;Gomes *et al.*, 2020; Sadegh-cheri, No Prelo) já têm demonstrado a viabilidade do uso desse microcontrolador em inúmeras situações de automação em laboratório didático e inserção nos currículos de Química.

O primeiro deles consiste no desenvolvimento de um fotômetro LED-Vis portátil e microcontrolado por Arduino (PONTES, 2014).

Em 2014, os alunos do curso de graduação em Química da Universidade de Wisconsin, desenvolveram e usam seus fotômetros construídos em casa para medir a concentração de cromo (VI) em uma série de soluções padrão e determinaram figuras de mérito, tais como: sensibilidade, limite de detecção e alcance dinâmico do instrumento (McCLAIN, 2014, p.747).

O terceiro baseia-se na construção e avaliação de um termômetro eletrônico com aquisição automática de dados e aplicações no ensino de físico-química experimental (HIRDES, 2015) e teve a sua aplicação numa turma de Físico-Química Experimental I de uma universidade pública do interior do estado do Rio Grande do Sul.

De acordo com Kubínová e Slegř (2015, p. 1751), algumas das capacidades da plataforma Arduino para o ambiente escolar na construção de dispositivos de medição para demonstrações e experiências, com baixo custo, foram realizadas por estudantes em química. Foram desenvolvidos termômetros digitais e medidores de pH com monitores suficientemente grandes para serem facilmente legíveis de todos os pontos da sala de aula.

O professor Gabriel Meloni do Instituto de Química da Universidade de São Paulo (USP), construiu um potenciostato baseado em microcontrolador Arduino para ensino de eletroquímica e instrumentação.

Famularo e colaboradores (2016, p. 175), descrevem um projeto realizado pelos seus alunos de graduação em química envolvendo um processo completo de construção, calibração e programação de um titulador automático usando um microcontrolador de código aberto e eletrodos de pH, integrando o instrumento na Internet.

Hill e colaboradores (2016), propuseram um conjunto de Componentes Evolutivos Multifluídicos (MECs) para criação de instrumentos biológicos e químicos, incluindo um sistema de análise em fluxo.

Outro bom exemplo de uso de sensores em projetos com o Arduino é o sensor de condutividade elétrica que permite medir a qualidade da água para estudar o impacto causado pelo homem. Eles usam este sensor para medir o total de sólidos dissolvidos em amostras de água de vários locais diferentes para avaliar a saúde de uma represa e analisar as fontes potenciais de poluentes (HACKING STEM, 2017).

Uma proposta de Jin e colaboradores (2018), foi a de um instrumento potenciométrico de fonte aberta para experimentos de determinação de pH com conectividade sem fio Bluetooth. O instrumento foi demonstrado com um eletrodo de vidro tradicional e um eletrodo de detecção de pH de paládio/óxido de paládio, e comparado com um medidor de pH comercial.

Li e colaboradores (2018), apresentam um kit de ensino que combina a fabricação de um potenciostato baseado em microcontrolador de baixo custo e uma interface gráfica gerada pelo LabVIEW.

No mesmo ano, Ricardo C. Cachichi descreve em sua tese de doutorado um sistema para experimentos remotos de físico-química utilizando microcontroladores e plataforma MOODLE®, tais como a destilação fracionada de mistura água/etanol e água/acetona, reação oscilante Briggs-Rauscher, entalpia de decomposição catalítica de peróxido de hidrogênio, cinética da decomposição de tiosulfato catalisada por ácido e avaliação da miscibilidade fenol-água.

Outro importante trabalho foi desenvolvido por Alexander (2018), da Universidade Estadual Politécnica da Califórnia. Trata-se de um pHmetro com calibração totalmente automatizada.

Pino e colaboradores (2019), desenvolveram um dispositivo de baixo custo e do tamanho de bolso capaz de medir gás carbônico com um Arduino. Esse instrumento foi usado em três contextos experimentais diferentes: reações químicas, fotossíntese e respiração de plantas e difusão de gás.

Atualmente, novos projetos de ensino de Química com Arduino tem se destacado a partir do desenvolvimento de: uma microcentrífuga (Sadegh-cheri, No Prelo), um agitador magnético (Subrattiet *al.*, 2020), um dispositivo multisensor portátil para medida simultaneadas concentrações de ozônio (O₃), compostos orgânicos voláteis (VOCs), temperatura, umidade e partículas de aerossol com diâmetros de 2,5 e 10 µm (PM_{2,5}ePM₁₀) (Rodriguez-Vasquez, 2020) e um detector de dureza da água (Zarantonello *et al.*, 2020).

Segundo Beniteet *al.* (2017, p. 7), “a Química possui linguagem específica, que usa de representações simbólicas para expressar seus conceitos e procedimentos, como as equações químicas, as fórmulas e os modelos”. Em sua dimensão prática, os experimentos geram informações que socialmente são obtidas pela visão” (BENITE *et al.*, 2017, p. 7). Para Bersch (2013, p. 2), o objetivo maior da Tecnologia Assistiva é,

portanto, proporcionar à pessoa com deficiência maior independência, qualidade de vida e inclusão social, através da ampliação de sua comunicação, mobilidade, controle de seu ambiente, habilidades de seu aprendizado e trabalho.

Na perspectiva da produção de Tecnologia Assistiva com microprogramador Arduino e dedicados ao ensino de Química, destacam-se oito projetos.

O primeiro deles foi publicado no Journal of Chemical Education (VITORIANO *et al.*, 2016), sendo intitulado “*Promoting Inclusive Chemistry Teaching by Developing an Accessible Thermometer for Students with Visual Disabilities*”. A escala de medição desse termômetro de acessibilidade varia de -15 °C até 115 °C e a temperatura é informada através de beeps e pulsos de vibração semelhantes ao código Morse (VITORIANO *et al.*, 2016, p.2046).

O segundo projeto intitulado “*Estudos sobre o uso de Tecnologia Assistiva no Ensino de Química. Em Foco: a Experimentação*” foi publicado na Revista Eletrônica Itinerarius Reflectionis. Nesse artigo, a construção de um termômetro vocalizado é descrita (BENITE *et al.*, 2016). A aplicação desse instrumento numa situação de ensino foi apresentada no artigo intitulado “*A experimentação no Ensino de Química para deficientes visuais com o uso de tecnologia assistiva: o termômetro vocalizado*”, sendo publicado na Revista Química Nova na Escola, QNESC (BENITE *et al.*, 2017). O equipamento possui comandos específicos e a temperatura é vocalizada pelo aparelho em português e inglês.

O terceiro projeto denominado “*Tecnologia Assistiva no Ensino de Química: o uso do pHmetro vocalizado*”, sendo apresentado no 57º Congresso Brasileiro de Química (FRANÇA *et al.*, 2017). O equipamento é composto por um eletrodo e uma central de comandos para medições e informa o pH da solução por um display, concomitante à medida vocalizada.

Projeto semelhante foi desenvolvido por Soong e colaboradores (2018), com vistas ao desenvolvimento de um método de titulação manual com dados convertidos pelo microcontrolador Arduino em fala para saída de áudio para um fone de ouvido comum ou transmitidos por Bluetooth para um equipamento de som portátil.

O quinto projeto também desenvolvido por Soong e colaboradores (2019) desenvolve uma unidade de autotitulação, com armazenamento de dados em cartão SD e transmissão de dados por Bluetooth. Esse instrumento é controlado pelo Smartphone e os dados são vocalizados para o inglês.

O sexto projeto desenvolvido por Costa e Fernandes (2019) intitulado “*Listeningto pH*” consiste num equipamento usado para treinar alunos com deficiência visual a associar as frequências de 131-659 Hz, que correspondem à escala musical do piano de C₃ (nota Do da terceira oitava) a E₅ (nota Mi da quinta oitava), para obter sons para a escala de pH. Cada nota musical dessas escalas correspondeu a um valor de pH com precisão de 0,5 unidade.

Projeto análogo permite alunos com deficiência visual reconhecer o valor de pH, mas a partir da mudança na cor do papel indicador universal. Conforme detectado pelo sensor de cores RGB, o instrumento gera um tom audível distinto que corresponde ao valor de pH sendo medido (QUTIESHAT *et al.*, 2019).

Um calorímetro vocalizado foi recentemente desenvolvido por Gomes e colaboradores (2020). O sistema é baseado na biblioteca Talkie para Arduino Uno. Esta biblioteca foi desenvolvida usando a Codificação Preditiva Linear e inclui cerca de 1000 palavras em inglês. Duas novas bibliotecas Talkie foram construídas, uma para o português e outra para o alemão. Este dispositivo pode ser facilmente implementado em qualquer laboratório de ensino com custos extremamente reduzidos.

Todos esses trabalhos trazem em comum a intenção de “apoiar e reforçar o desenvolvimento das competências essenciais para a aprendizagem ao longo da vida recomendadas pela Comissão Europeia, nomeadamente através do reforço das competências lógico-matemáticas, digitais e sociais dos alunos” (ZARANTONELLO *et al.*, 2020).

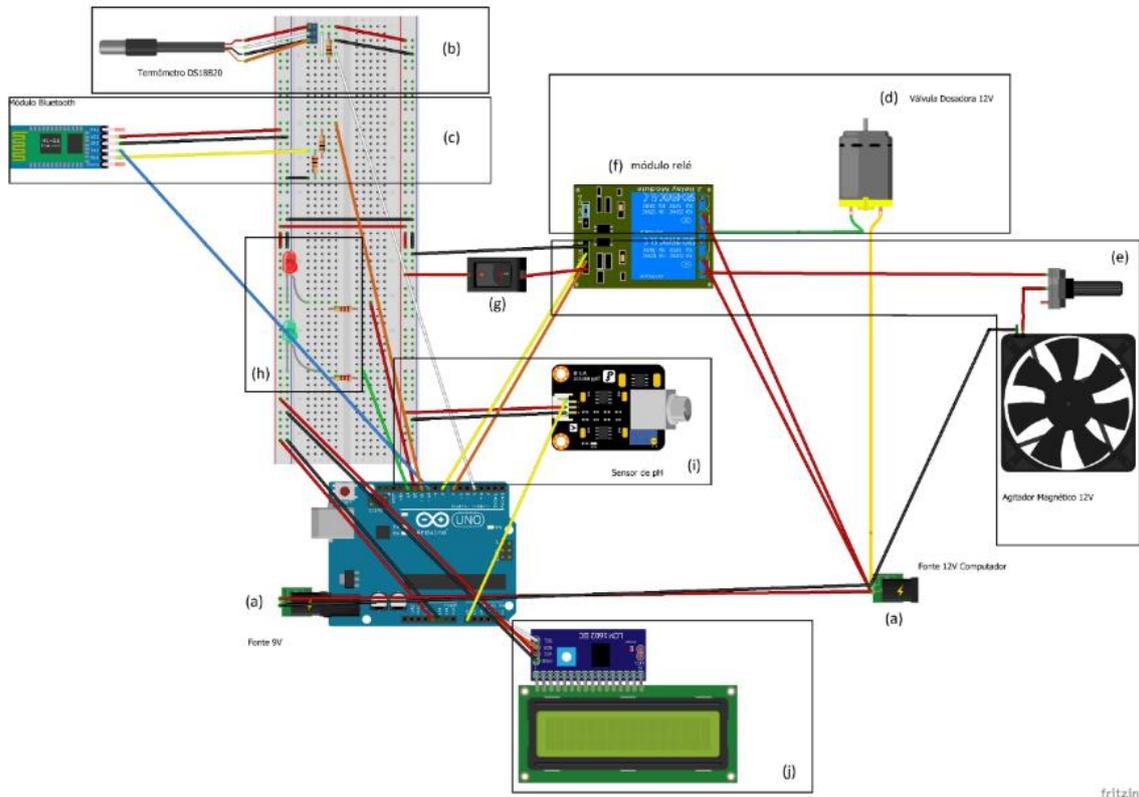
PROTOTIPAGEM DO TITULADOR POTENCIOMÉTRICO AUTOMATIZADO

A titulação potenciométrica é operada automaticamente fornecendo uma curva de titulação diretamente para o Smartphone e para a planilha da Microsoft Excel. O titulante é adicionado contra o titulado, sob agitação, a uma taxa constante de 100 µL a cada 6 segundos, por meio de válvula peristáltica também microcontrolada.

ELETRÔNICA BÁSICA

O diagrama do circuito para o titulador automático contendo todos esses componentes foi desenvolvido pelo software Fritzing (<http://fritzing.org/home/>) e é apresentado na Figura 1.

Figura 1: Protoboard de montagem do titulador automático.



Fonte: Elaboração própria, 2019.

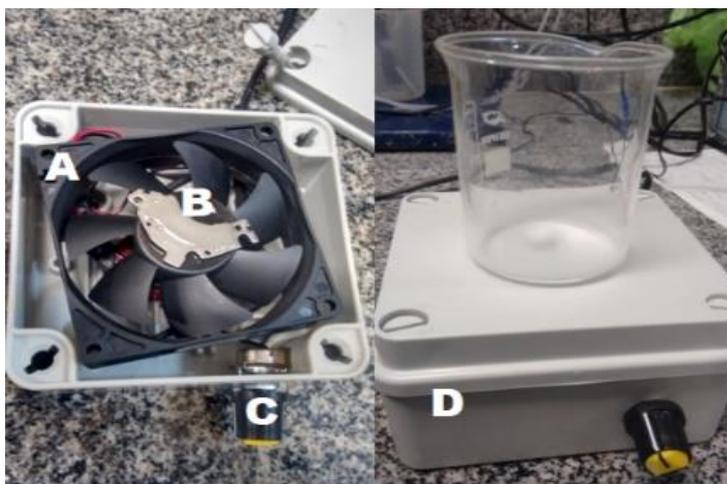
Como representado na Figura 1, os principais componentes para a construção do titulador automático são:

- (a) **2 fontes de tensão.** Uma fonte de 9 V para alimentação do Arduino e sensores (oriunda de um velho roteador) e uma fonte de 12 V para uso exclusivo dos atuadores (tendo sido obtida junto com um gabinete de computador reaproveitado);
- (b) **sensor de temperatura DS18B20.** Ligado através de resistor pull-up de 10 k Ω à porta digital 4 do Arduino, pois já apresenta um conversor Analógico/Digital (A/D) do microcontrolador ATmega328, presente na placa Arduino UNO;
- (c) **módulo Bluetooth Arduino HC-05.** Ele trabalha com nível de sinal de 3,3 V. Como o Arduino fornece tensão de 5 V, é imprescindível o uso de um divisor de tensão desenvolvido com os resistores de 10 k Ω e 20 k Ω . As ligações dos pinos TX e RX são feitas através das portas digitais 10 e 11, respectivamente;

(d) minibomba peristáltica para uso com soluções aquosas. Opera com tensão de 12 V, corrente aproximada de 400 mA, potência máxima de 7 W e produz uma rotação de 0,1 a 100 RPM;

(e) cooler para PC 80x80mm. Usado como motor do agitador magnético (Figura 2);

Figura 2: Principais componentes do sistema de agitação. (A) Cooler Micro-Ventilador 40mm x10mm 12V, (B) Ímã de neodímio extraído de leitor de cd/dvd, (C) Potenciômetro Linear Rotativo 100k e Knob para Potenciômetro 16mm, (D) Caixa Quadro Passagem Elétrica 10cm PvcSteck Km Disjuntor.



Fonte: Elaboração própria, 2019.

(f) módulo relé com acoplador óptico e limite de corrente de 10 A. Tanto a minibomba quanto o cooler estão ligados ao módulo relé com 2 canais independentes que opera com tensão de 5 V para o acionamento do agitador magnético e com tensão de 12 V para o acionamento da minibomba peristáltica. As portas digitais 7 e 8, ligados ao módulo relé através de acoplador óptico, controlam o acionamento do canal para a minibomba peristáltica e do canal para o agitador magnético, respectivamente. O acoplador óptico impede a queima do Arduino por tensão reversa dos atuadores;

(g) chave gangorra. Possibilita o desligamento do módulo relé e apenas uso dos sensores para uma eventual determinação direta de pH;

(h) leds vermelho e verde. Ligados através de resistores de 220 Ω aos pinos digitais 12 e 13, respectivamente;

(i) módulo de pH DIY MORE PH-4502C e eletrodo de pH E-201C. Está ligado diretamente na porta analógica A0 do Arduino;

(j) display LCD 20x4 com módulo adaptador I2C. As ligações dos pinos SDA e SCL são feitas através das portas analógicas A4 e A5, respectivamente.

O custo total para construção do equipamento é de cerca de R\$425,00. Após montagem e testes de todos os componentes, instalou-se o sistema de titulação num gabinete de computador já obsoleto contendo uma fonte de 12 V, finalizando a construção do Titulador Automático Microcontrolado por Arduino com transmissão de dados via Bluetooth (Figura 3).

Figura 3: Sistema proposto de titulação potenciométrica automatizada.



Fonte: Elaboração própria, 2019.

PROGRAMAÇÃO DA PLATAFORMA ARDUINO

De um modo geral, não é preciso ser um programador para compreender como funciona o Arduino (ARDUINO, 2019). Por possuir um microcontrolador de código aberto, a comunidade Arduino compartilha seus códigos em pastas compactadas, para os mais variados dispositivos (sensores e atuadores) ou funções comumente utilizadas. A pasta contendo códigos compartilhados é denominada biblioteca e possui a extensão (.h).

Nesse projeto, por exemplo, usaram-se bibliotecas para: interfacear TWI/I2C entre dispositivos e sensores (Wire.h), controlar displays de cristal líquido, LCD (LiquidCrystal_I2C.h), realizar a comunicação serial usando pinos digitais (SoftwareSerial.h), realizar a comunicação serial do módulo Bluetooth (VirtuinoBluetooth.h) e realizar a comunicação serial do sensor de temperatura DS18B20 (OneWire.h e DallasTemperature.h). Com resolução fixa em 10 bits ou 1024 unidades e tensão de 5 V, ou seja, $5/1024 = 4,88$ mV, o valor lido é convertido pela biblioteca

diretamente em °C e enviado para o microcontrolador usando um barramento de apenas um fio (protocolo de comunicação Onewire). O microprocessador, através da biblioteca do sensor de temperatura, realiza a seguinte operação: **Temperatura (°C) = valor lido * 4,88 mV.**

Para a programação da plataforma de prototipagem eletrônica Arduino foi utilizada a seguinte lógica: o microprogramador Arduino carrega os dados dessas bibliotecas no sistema, lê as variáveis declaradas para os dispositivos e define os pinos relacionados a cada um destes. Nesse momento, é estabelecido a comunicação de dados e são tomados 100 valores num intervalo de 10 ms. Esses valores são colocados em ordem crescente e 20 valores de cada extremo são excluídos, totalizando 40 valores. O microprocessador realiza a conversão dos 60 valores centrais na tensão média e desconta o ganho do amplificador analógico através da Equação 1:

$$E(mV) = (\text{float}) \left(\frac{828,24}{1024} \right) * \left(\frac{adc0}{60} \right) - 414,12 \text{Equação 1}$$

Para converter a tensão média num valor de pH, é necessário avaliar a sensibilidade de resposta do eletrodo de vidro combinado através de regressão linear. Esse módulo de pH trabalha com nível de sinal de 5,0 V, potência mínima de 15 mW, resistência interna $R_1 = 250 \text{ M}\Omega$ e $R_2 = 50 \text{ M}\Omega$, com ganho 6 vezes do circuito Amplificador Não-Inversor ($V_{OUT}/V_{IN} = 1 + R_2/R_1 = 1 + (250 \text{ M}\Omega/50 \text{ M}\Omega) = 6$) sobre a tensão de entrada variando entre -414,12 mV à 414,12mV, permitindo valores de pH entre 0 e 14 com uma precisão garantida entre -40°C e 85°C e tempo de resposta de 5 s. O coeficiente angular (slope ou inclinação da reta) depende da sensibilidade do eletrodo de vidro e deve ser definido experimentalmente. Por essa razão, não há uma biblioteca para esse módulo de pH, o que equivale a dizer que quando ligado à porta analógica do Arduino, o valor lido precisa ser convertido pelo microcontrolador através do código definido mediante o processo de calibração.

Utilizou-se os tampões pH 6,86 (OFFSET; $E = 8,50 \text{ mV}$), pH 4,00 (STEP 1; $E = 85,4 \text{ mV}$) e pH 9,18 (STEP 2; $E = -55,5 \text{ mV}$) obtendo-se um coeficiente angular (B) de - 0,0367 e um coeficiente linear (A) de 7,1507, com um coeficiente de determinação R^2 de 0,9999. Dessa forma, o valor de pH é obtido através da Equação 2:

$$pH = (\text{float}) A + (B * E) \text{Equação 2}$$

COMUNICAÇÃO DE DADOS

A comunicação de dados entre o Arduino e periféricos ocorre de três maneiras diferentes: pelo display LCD via módulo I2C, através da interface de controle do software PLX-DAQ ver 1.0.0 (PLX-DAQ, 2018) diretamente para a planilha da Microsoft Excel (Windows 10, 32 bits) via cabo USB e pelo smartphone (Android 8) via transmissão por Bluetooth para o aplicativo Virtuino ver 4.2.2 (<<https://virtuino.com/>>).

Para coletar os dados do experimento, deve-se abrir a planilha PLX-DAQ, que contém uma macro que nos permite salvar os dados do USB no Excel, escolher a porta USB à qual o Arduino está conectado e clicar no botão Connect. Além da coleta de dados, o gráfico é plotado em tempo real.

O Virtuino é uma plataforma IHM para servidores IoT, Arduino ESP e placas similares, brokers MQTT, PLCs e servidores Modbus. Através dele é possível criar telas virtuais no smartphone ou tablet para controlar todos os sistemas de automação via Bluetooth, WiFi ou Web (VIRTUINO, 2019).

VALIDAÇÃO DO INSTRUMENTO ANALÍTICO

Estudo da vazão

A vazão expressa a quantidade em massa de um fluido que escoar através de certa seção em um intervalo de tempo considerado.

Para medir a vazão da válvula peristáltica é preciso definir o tempo de injeção da mesma, bem como o intervalo de leitura. Para tanto, foi montado um sistema composto pelo titulador automático construído e uma balança analítica.

A densidade relativa da solução diluída, medida com um picnômetro, aproximou-se de $1,0 \text{ g/cm}^3$ que é a densidade da água pura.

Tempo de injeção

As massas dispersas pela válvula foram determinadas a partir das médias de cinco medidas para os tempos 85, 90, 95 e 100 ms.

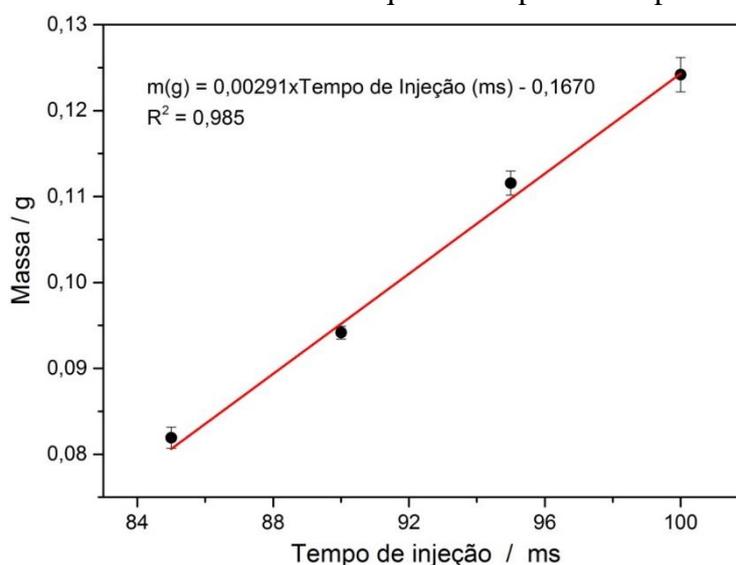
Determinou-se a média das massas para cada tempo de injeção e construiu-se uma curva analítica do tempo de injeção através do método dos mínimos quadrados usando o software OriginPro 8 (Figura 4).

A análise de regressão linear dos mínimos quadrados apresentou um coeficiente de determinação R^2 de 0,985, indicando linearidade dentro dos intervalos de tempo estudados, obtendo-se uma Equação 3:

$$\text{Massa(g)} = 0,00291 * \text{Tempo de Injeção(ms)} - 0,1670 \quad \text{Equação 3}$$

O datasheet do módulo de pH especifica um intervalo (delay) mínimo de 5s para estabilização de leitura. Considerou-se um intervalo de leitura de 6s (6000 ms) sendo subdividido em tempo de injeção (95ms), intervalo de injeção (5000 ms) e tempo de pausa (905 ms).

Figura 4: Curva analítica mínimos quadrados para o tempo de injeção.



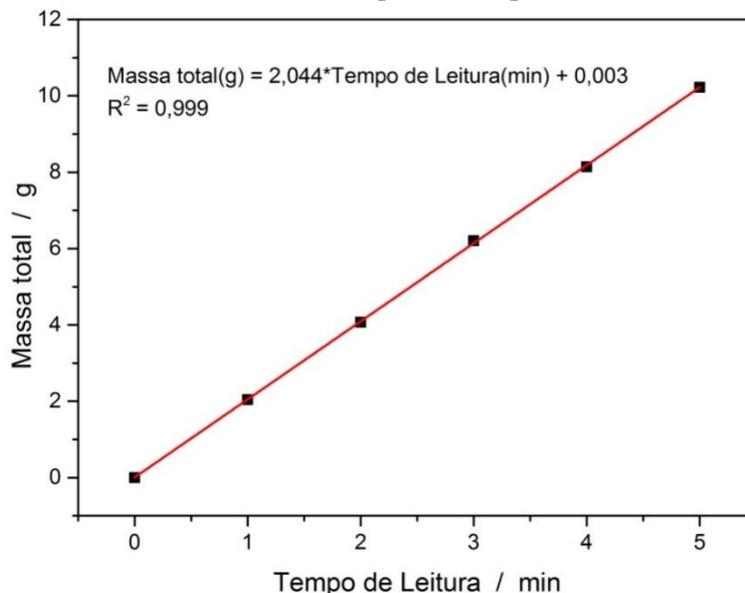
Fonte: Elaboração própria, 2019.

Intervalo de leitura

Avaliou-se a vazão cumulativa, para o intervalo de leitura estimado, tomando-se a média de 10 medidas para cada intervalo de leitura em um período total de 5 minutos.

Construiu-se uma curva de calibração do intervalo de leitura através do método dos mínimos quadrados usando o software OriginPro 8 (Figura 5).

Figura 5: Curva analítica mínimos quadrados para o intervalo de leitura.



Fonte: Elaboração própria, 2019.

A análise de regressão linear dos mínimos quadrados apresentou um coeficiente de determinação R^2 de 0,999, indicando linearidade dentro dos intervalos de tempo estudados, obtendo-se uma equação da reta:

$$\text{Massa(g)} = 2,044 * \text{Intervalo(min.)} + 0,003 \quad \text{Equação 4}$$

Padronização de hidróxido de sódio

A avaliação da eficiência entre os dois equipamentos (comercial e o titulador automático proposto) foi realizada a partir da comparação de médias pelo teste t de Student pareada sobre os resultados obtidos na padronização de NaOH com biftalato de potássio ($\text{KH}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$).

Pipetou-se uma alíquota de 10,0 mL da solução padrão de biftalato de potássio $\text{KH}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$ $2,0 \cdot 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ para béquer de forma alta. Adicionaram-se 2 gotas de fenolftaleína. Titulou-se com solução de NaOH e anotou-se o volume. Todos os reagentes empregados são de grau analítico.

Curva de Titulação Potenciométrica de NaOH

A curva de titulação obtida remotamente pelo Smartphone é apresentada para a padronização de NaOH (Figura 6).

Figura 6: Curva de titulação potenciométrica para padronização de NaOH



Fonte: Elaboração própria, 2019.

Desejou-se verificar se os dois equipamentos apresentam resultados estatisticamente semelhantes. Para tanto, utilizou-se amostras pareadas e se construiu com um intervalo de confiança de 95% a Tabela 1 sobre a padronização de NaOH com biftalato de potássio ($\text{KH}(\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4)$) para cinco replicatas.

Tabela 1: Dados obtidos sobre a padronização de NaOH

| REPLICATA | pHmetro Tecnopon, Modelo210 | | Titulador desenvolvido | |
|-----------|-----------------------------|---|--------------------------|---|
| | V_{HCl} (mL) | $[\text{NaOH}]$, (molL^{-1}) | V_{HCl} (mL) | $[\text{NaOH}]$ (molL^{-1}) |
| 1 | 10,01 | $1,998 \cdot 10^{-2}$ | 10,61 | $1,885 \cdot 10^{-2}$ |
| 2 | 10,05 | $1,990 \cdot 10^{-2}$ | 11,00 | $1,818 \cdot 10^{-2}$ |
| 3 | 10,24 | $1,953 \cdot 10^{-2}$ | 11,06 | $1,808 \cdot 10^{-2}$ |
| 4 | 10,15 | $1,970 \cdot 10^{-2}$ | 10,28 | $1,945 \cdot 10^{-2}$ |
| 5 | 10,32 | $1,937 \cdot 10^{-2}$ | 10,26 | $1,949 \cdot 10^{-2}$ |
| MÉDIA | 10,15 | $1,970 \cdot 10^{-2}$ | 10,64 | $1,879 \cdot 10^{-2}$ |

Fonte: Elaboração própria, 2019.

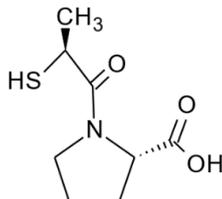
A diferença de concentração obtida entre o equipamento comercial (Tecnopon, Modelo 210) e o titulador automático desenvolvido é definida como d_i . A média d é calculada pelo quociente entre somatório de d_i por n replicatas. Estes valores têm $d_i = 4,43 \cdot 10^{-3}$, média $d = 8,86 \cdot 10^{-4}$, desvio padrão $sd = 1,8656 \cdot 10^{-3}$ e $n=5$. O valor calculado de t é igual a 2,5111 e valor crítico t_c é 2,7764 ($P = 0,05$). Portanto, como o valor calculado de t é menor que t_c , a hipótese nula não é rejeitada: os métodos não fornecem resultados significativamente diferentes para a concentração de NaOH. Também, considerando que

$P (t > 2,5111)$ é igual a 0,0660 e, portanto, maior que 0,05, chega-se à mesma conclusão: os dois métodos não diferem significativamente em $P = 0,05$.

Curva de Titulação Potenciométrica de Captopril

O captopril, que corresponde ao ácido 1-[(2s)-2-metil-3-sulfonilpropanoil]-pirrolidina-2-carboxílico, possui fórmula química $C_9H_{15}NO_3S$ e peso molecular de $217,29 \text{ g mol}^{-1}$ (Figura 7), é um agente anti-hipertensivo ativo oralmente e atua através da inibição competitiva da enzima conversora de angiotensina (ECA). Este fármaco demonstra excelente efetividade no tratamento da hipertensão arterial, sendo considerado o medicamento de primeira escolha.

Figura 7: Fórmula estrutural do captopril.



Fonte: Elaboração própria, 2019.

As propriedades físico-químicas dos fármacos interferem diretamente nos parâmetros farmacocinéticos (absorção, distribuição, metabolismo e excreção) e na interação com o receptor. Entre essas propriedades, estão a lipofilicidade e a ionização, que influenciam a absorção e a biodisponibilidade dos fármacos. O pH do fluido biológico e a ionização do fármaco exercem um papel importante na absorção, uma vez que seus efeitos regulam a lipofilicidade e a solubilidade (PEREIRA *et al.*, 2011, p. 1656).

O captopril é um ácido dibásico, tendo constantes de dissociação $pK_{a1} = 3,7$ (grupo carboxilo) e $pK_{a2} = 9,8$ (grupo tiol). Observando os valores de pK_{a1} e pK_{a2} de captopril, pode-se prever que a curva de titulação apresenta uma inflexão clara para o primeiro ponto de equivalência, já que $K_{a1} = 2 \times 10^{-4}$ e a relação de $K_1/K_2 = 10^6$ ($pK_{a2} - pK_{a1} = 6$). No entanto, o captopril é um ácido muito fraco em relação ao seu segundo hidrogênio ionizável ($K_{a2} = 10^{-10}$) e assim sua curva de titulação não é perceptível (RIBEIRO *et al.*, 2003, p. 41).

A determinação potenciométrica do pK_a do captopril baseia-se na determinação das mudanças do pH com a adição do titulante para se obter remotamente pelo

smartphone uma curva de titulação (Figura 8). Uma vez determinado o ponto final, calcula-se pK_a pela equação de Henderson-Hasselbalch. Quando o volume da solução de NaOH neutraliza a metade dos grupos carboxílicos do captopril, considera-se que $pH = pK_{a1}$, pois $\log ([A^-] / [HA]) = 0$ (PEREIRA *et al.*, 2011, p. 1656).

Figura 8: Curva de titulação potenciométrica de captopril.



Fonte: Elaboração própria, 2019.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O Arduino é uma excelente ferramenta educacional para facilitar a aprendizagem e o ensino de química, tanto na Educação Básica, quanto em cursos de formação a nível de graduação e pós-graduação. Combinado com sensores de pH e de temperatura e atuadores como um sistema de agitação magnética construído com um cooler reaproveitado de um computador obsoleto e uma válvula peristáltica, podemos construir um titulador automatizado sem maiores dificuldades e a baixo custo.

A titulação potenciométrica de captopril é apresentada como proposta de ensino por investigação, todavia esse sistema poderá ser empregado em quaisquer outras determinações potenciométricas envolvendo titulações de neutralização.

Vale destacar o papel mediador em diferentes situações de ensino e aprendizado com o uso da robótica educacional. Ressaltando-se, ainda, a possibilidade de desenvolvimento de novas competências para o professor de química, tais como: eletrônica básica, linguagem e lógica de programação.

O código fonte utilizado no sistema de titulação, o esquema eletrônico e toda a configuração para a comunicação de dados, estão disponíveis na página oficial do PROFQUI UFV, com acesso livre.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEXANDER, D. J. **PH Regulator/Meter – Arduino**. 2018. Disponível em: <https://www.instructables.com/id/PH-RegulatorMeter-Arduino/>. Acessado em Jul. de 2019.

ARDUINO. **Arduino**. 2019. Disponível em: <http://www.arduino.cc/>. Acessado em Jul. de 2019.

BENITE, C.R.M.; BENITE, A.M.C.; MORAIS, W.C.S. e YOSHENO, F.H. Estudos sobre o uso de tecnologia assistiva no ensino de química. Em foco: a experimentação. **Revista Itinerarius Reflectionis**, v.12, n.1, p.1-12, 2016.

BENITE, C.R.M.; BENITE, AM.C.; BONOMO, F.A.F.; VARGAS, G.N.; ARAÚJO, R.J.S.; ALVES, D.R. A experimentação no Ensino de Química para deficientes visuais com o uso de tecnologia assistiva: o termômetro vocalizado. **QNEsc.**, v.39, n.3, 245-249, 2017.

BERSCH, R. **Introdução à Tecnologia Assistiva**. Porto Alegre, 2013.

CACHICHI, R.C. **UmanovapropostaparaexperimentosremotosdeFísico-Químicautilizando microcontroladores e plataforma Moodle®**. Tese (Doutorado em Ciências). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2018.

COSTA, S.C. e FERNANDES, J.C.B. Listening to pH. **J. Chem. Educ.** v. 2, n.96, 372-376, 2019.

FAMULARO, N.; KHOLOD, Y.; KOSENKOV, D. Integrating Chemistry Laboratory Instrumentation into the Industrial Internet: Building, Programming, and Experimenting with an Automatic Titrator. **J. Chem. Educ.** v. 1, n.93, 175- 181, 2016.

FRANÇA, F.A.; BENITE, C.R.M.; OLIVEIRA, M.S.G.; VARGAS, G.N.; CANDIDO, A.C. Tecnologia Assistiva no Ensino de Química: o uso do pHmetro vocalizado. In: **Anais do 57º Congresso Brasileiro de Química (CBQ)**. Gramado, RS, 2017.

GEDDES, M. **Manual de projetos do Arduino: 25 Projetos Práticos para começar**. 1.ed. - São Paulo: Editora Novatec, 2017.

GOMES, V.V.; CAVACO, S.C.F.; MORGADO, C.P.; AIRES-DE-SOUSA, J.; FERNANDES, J.C.B. An Arduino-Based Talking Calorimeter for Inclusive Lab Activities. **J. Chem. Educ.** v. 6, n.97, 1677-1681, 2020.

GRINIAS, J.P.; WHITFIELD, J.T.; GUETSCHOW, E.D. e KENNEDY, R.T. An Inexpensive, Open-Source USB Arduino Data Acquisition Device for Chemical Instrumentation. **J. Chem. Educ.**, v. 7, n.93, p. 1316-1319, 2016.

HILL, D.A.; ANDERSON, L.E.; HILL, C.J.; MOSTAGHIM, A.; RODGERS, V.G.J.; GROVER, W.H. MECs: "Building Blocks" for Creating Biological and Chemical Instruments. **PLOS ONE**. v.11, n.7, 1-15, 2016.

HIRDES, A. R. **Projeto construção e avaliação de um termômetro eletrônico com aquisição automática de dados e aplicações no ensino de físico-química experimental**. Dissertação (Mestrado em Ensino de Ciências), Universidade Federal do Pampa, Bagé, 2015.

JIN, H.; QIN, Y; PAN, S.; ALAM, A.U.; DONG, S.; GHOSH, R.; DEEN, M.J. Open-Source Low-Cost Wireless Potentiometric Instrument for pH Determination Experiments. **J. Chem. Educ.** v.2, n.95, 326-330, 2018.

KUBÍNOVA, S. e SLEGR, J. ChemDuino: Adapting Arduino for Low-Cost Chemical Measurements in Lecture and Laboratory. **J. Chem. Educ.** v.10, n.92, 1751-1753, 2015.

LI, Y.C.; MELENBRINK, E.L.; CORDONIER, G.J.; BOGGS, C.; KHAN, A.; ISSAC, M.K.; NKHONJERA, L.K.; BAHATI, D.; BILLINGE, S.J.; HAILE, S.M.; KREUTER, R.A.; CRABLE, R.M.; MALLOUK, T.E. An Easily Fabricated Low-Cost Potentiostat Coupled with User-Friendly Software for Introducing Students to Electrochemical Reactions and Electroanalytical Techniques. **J. Chem. Educ.** v.9, n.95, 1658-1661, 2018.

MAISONNETTE, R.; A utilização dos recursos informatizados a partir de uma relação inventiva com a máquina: **a robótica educativa**. In. Proinfo - Programa Nacional de Informática na Educação – Paraná. 2002.

McCLAIN, R.L. Construction of a Photometer as an Instructional Tool for Electronics and Instrumentation. **J. Chem. Educ.** v. 5, n.91, 747-750, 2014.

MELONI, G.N. Building a Microcontroller Based Potentiostat: A Inexpensive and Versatile Platform for Teaching Electrochemistry and Instrumentation. **J. Chem. Educ.** v. 7, n.93, 1320-1322, 2016.

MOTA, A. Vida de Silício. **O que é Arduino e como funciona?** 2017. Disponível em: <http://twixar.me/IX1T>. Acesso em: jul. de 2019.

PINO, H.; PASTOR, V.; GRIMALT-ÁLVARO, C.; LÓPEZ, V. Measuring CO₂ with an Arduino: Creating a Low-Cost, Pocket-Sized Device with Flexible Applications That Yields Benefits for Students and Schools. **J. Chem. Educ.** v. 2, n.96, 377-381, 2019.

PLX-DAQ. **Download Summary**. 2019. Disponível em: <https://www.parallax.com/downloads/plx-daq>. Acesso em Jul. de 2019.

PONTES, A.S. **Desenvolvimento de um fotômetro LED-Vis portátil e microcontrolado por Arduino**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal da Paraíba, Joao Pessoa, 2014.

PRADO, J.P.A.; MORCELI, G. Robótica educacional: do conceito de robótica aplicada à concepção dos kits. In: PERALTA, D.A. (Orgs.) **Robótica e Processos Formativos: da epistemologia aos kits**. PortoAlegre, RS: Editora Fi, 2019. cap. 2, p. 31-57.

PROFQUI UFV. **Pós-Graduação Stricto Sensu em Química – Mestrado Profissional**. 2019. Disponível em: <http://www.profqui.ufv.br/>. Acesso em Jul. de 2019.

QUTIESHAT, A.; AOUIDIDI, R.; ARFAOUI, R. Design and Construction of a Low-Cost Arduino-Based pH Sensor for the Visually Impaired Using Universal pH Paper. **J. Chem. Educ.** v. 10, n.96, 2333-2338, 2019.

RODRIGUEZ-VASQUEZ, K.A.; COLE, A.M.; YORDANOVA, D.; SMITH, R.; KIDWELL, N.M. AIRduino: On-Demand Atmospheric Secondary Organic Aerosol Measurements with a Mobile ArduinoMultisensor. **J. Chem. Educ.** v. 3, n.97, 838-844, 2020.

SADEGH-CHERI, M. SeparateDuino: Design and Fabrication of a Low-Cost Arduino-Based Microcentrifuge Using the Recycled Parts of a Computer DVD Drive. **J. Chem. Educ.** No Prelo.

SOONG, R.; AGMATA, K.; DOYLE, T.; JENNE, A.; ADAMO, T.; SIMPSON, A. Combining the Maker Movement with Accessibility Needs in an Undergraduate Laboratory: A Cost-Effective Text-to-Speech Multipurpose, Universal Chemistry Sensor Hub (MUCSH) for Students with Disabilities. **J. Chem. Educ.** v. 12, n.95, 2268-2272, 2018.

SOONG, R.; AGMATA, K.; DOYLE, T.; JENNE, A.; ADAMO, T.; SIMPSON, A. Rethinking a Timeless Titration Experimental Setup through Automation and Open-Source Robotic Technology: Making Titration Accessible for Students of All Abilities. **J. Chem. Educ.** v. 7, n.96, 1497-1501, 2019.

SUBRATTI, A.; LALGEE, L.J.; JALSA, N.K. Robust, Efficient, and Economical Magnetic Stirrer: A Device Based on Pulsed Width Modulation, Built Using Mainly Recycled Parts. **J. Chem. Educ.** v. 1, n.97, 305-307, 2020.

VIRTUINO. **Start with Virtuino NOW!** Disponível em: <https://virtuino.com/>. Acesso em Jul. de 2019.

VITORIANO, F.A.; TELES, V.L.G.; RIZZATTI, I.M.; LIMA, R.C.P. Promoting Inclusive Chemistry Teaching by Developing an Accessible Thermometer for Students with Visual Disabilities. **J. Chem. Educ.** v. 12, n.93, 2046-2051, 2016.

ZARANTONELLO, F.; MANCIN, F.; BONOMI, R. Working in a Team: Development of a Device for Water Hardness Sensing Based on an Arduino–Nanoparticle System. **J. Chem. Educ.** v. 7, n.97, 2025-2032, 2020.