

**Universidade Federal de Uberlândia**  
**Instituto de Química**  
**Programa de Pós-Graduação em Química – PPGQUI**

**ALINE DIAS ASSUNÇÃO**

**Avaliação do desempenho de um sistema automático de análise construído  
empregando as facilidades da impressão 3D**

Uberlândia  
2026

ALINE DIAS ASSUNÇÃO

**Avaliação do desempenho de um sistema automático de análise construído  
empregando as facilidades da impressão 3D**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Uberlândia (PPGQUI – UFU) como pré-requisito para obtenção do título de Mestre em Química

Área de concentração: Química Analítica

Orientador: Eduardo Mathias Richter

Uberlândia  
Julho de 2026

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU  
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

|              |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|--------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| A851<br>2026 | <p>Assunção, Aline Dias, 2000-<br/>Avaliação do desempenho de um sistema automático de análise<br/>construído empregando as facilidades da impressão 3D [recurso<br/>eletrônico] / Aline Dias Assunção. - 2026.</p> <p>Orientador: Eduardo Mathias Richter.<br/>Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,<br/>Pós-graduação em Química.<br/>Modo de acesso: Internet.<br/>DOI <a href="http://doi.org/10.14393/ufu.di.2026.423">http://doi.org/10.14393/ufu.di.2026.423</a><br/>Inclui bibliografia.</p> <p>1. Química. I. Richter, Eduardo Mathias, 1965-, (Orient.). II.<br/>Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Química.<br/>III. Título.</p> <p>CDU: 54</p> |
|--------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:  
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091  
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA**  
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química  
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 51 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP 38400-902  
 Telefone: (34) 3239-4385 - www.cpgquimica.ufu.br - cpgquimica@ufu.br



## ATA

|                                    |                                                                                                                                                               |                 |    |                       |  |
|------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|----|-----------------------|--|
| Programa de Pós-Graduação em:      | Química                                                                                                                                                       |                 |    |                       |  |
| Defesa de:                         | Dissertação de Mestrado Acadêmico, 426, PPGQUI                                                                                                                |                 |    |                       |  |
| Data:                              | Vinte e um de julho de dois mil e vinte e seis                                                                                                                | Hora de início: | 8h | Hora de encerramento: |  |
| Matrícula do Discente:             | 12422QMI001                                                                                                                                                   |                 |    |                       |  |
| Nome do Discente:                  | Aline Dias Assunção                                                                                                                                           |                 |    |                       |  |
| Título do Trabalho:                | "Avaliação do desempenho de um sistema automático de análise construído empregando as facilidades da impressão 3D."                                           |                 |    |                       |  |
| Área de concentração:              | Química                                                                                                                                                       |                 |    |                       |  |
| Linha de pesquisa:                 | Eletroquímica aplicada                                                                                                                                        |                 |    |                       |  |
| Projeto de Pesquisa de vinculação: | "Construção de um sistema automático de análise utilizando as facilidades da tecnologia de impressão 3D"                                                      |                 |    |                       |  |
| <a href="#">ODS 9</a>              | ODS 9 - Indústria, inovação e infraestrutura: construir infraestrutura resiliente, promover a industrialização inclusiva e sustentável, e fomentar a inovação |                 |    |                       |  |

Reuniu-se, por webconferência, link: <https://meet.google.com/xto-jbjv-ebz>, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta pelos professores doutores: João Flávio da Silveira Petrucí, da Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Química-IQ/Araraquara; Lucas Franco Ferreira, da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri/UFVJM; e Eduardo Mathias Richter, orientador(a) do(a) candidato(a).

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. Eduardo Mathias Richter, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O discente compromete-se a acatar as sugestões de correção da banca examinadora e depositar a versão final da dissertação no repositório da UFU em até 30 (trinta) dias.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.



Documento assinado eletronicamente por Eduardo Mathias Richter, Professor(a) do Magistério Superior, em 21/07/2026, às 10:41, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por João Flávio da Silveira Petrucci, Usuário Externo, em 21/07/2026, às 10:41, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por LUCAS FRANCO FERREIRA, Usuário Externo, em 21/07/2026, às 10:43, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://www.sei.ufu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador 7371997 e o código CRC 50914423.

Dedico este trabalho à minha família, pelo amor, apoio e incentivo constantes em todas as etapas da minha vida.

A todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização desta conquista.

## AGRADECIMENTOS

A conclusão desta dissertação representa muito mais do que o encerramento de uma etapa acadêmica. Ela simboliza anos de aprendizado, desafios, amadurecimento e dedicação, que só foram possíveis graças ao apoio e à contribuição de diversas pessoas e instituições.

Primeiramente, agradeço a Deus, por me conceder força, sabedoria e perseverança ao longo desta caminhada. Nos momentos de incerteza, dificuldade e cansaço, encontrei a motivação necessária para continuar avançando e acreditando que este objetivo seria alcançado.

À minha família, expresso minha mais profunda gratidão. Obrigada por todo o amor, incentivo, compreensão e apoio incondicional ao longo de toda a minha trajetória. Vocês estiveram ao meu lado em cada conquista e também nos momentos mais difíceis, oferecendo palavras de conforto, confiança e encorajamento. Esta conquista é resultado não apenas do meu esforço, mas também de tudo o que vocês fizeram para que eu pudesse chegar até aqui.

Ao meu orientador, agradeço pela confiança depositada em meu trabalho, pela orientação cuidadosa, pelos ensinamentos científicos e pela oportunidade de desenvolver esta pesquisa. Sua dedicação à ciência, seu compromisso com a formação de pesquisadores e suas contribuições foram fundamentais para o meu crescimento acadêmico e profissional. Agradeço também pela paciência diante das dificuldades encontradas durante o desenvolvimento do projeto e pelo incentivo constante para buscar soluções e superar desafios.

Aos professores que fizeram parte da minha formação, agradeço pelos conhecimentos compartilhados, pelas discussões enriquecedoras e por contribuírem para a construção do pensamento crítico e científico que levo comigo. Cada disciplina, orientação e conversa contribuíram para minha evolução como pesquisadora.

Aos colegas de laboratório, agradeço pela convivência, pelo companheirismo e pela troca constante de experiências. Os desafios da pesquisa tornam-se mais leves quando compartilhados com pessoas que compreendem as dificuldades do trabalho científico. Obrigada pela ajuda nos experimentos, pelas sugestões, pelas conversas e pelos momentos de descontração que tornaram essa jornada mais agradável.

Agradeço à instituição e ao programa de pós-graduação pela oportunidade de realizar esta pesquisa, bem como pela infraestrutura, pelos recursos e pelo ambiente acadêmico que possibilitaram o desenvolvimento deste trabalho.

Meu agradecimento também se estende a todos os pesquisadores, técnicos e colaboradores que, direta ou indiretamente, contribuíram para a execução deste projeto. Muitas

vezes, pequenas contribuições e gestos de apoio fazem uma grande diferença ao longo da trajetória acadêmica.

Às agências de fomento e às instituições que apoiam a pesquisa científica no Brasil, agradeço pelo incentivo ao desenvolvimento da ciência e pela formação de recursos humanos qualificados. O investimento em pesquisa é essencial para a construção do conhecimento e para o avanço da sociedade. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Agradeço também à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), pelo apoio financeiro concedido ao longo da minha trajetória no mestrado. Esse incentivo foi fundamental para a realização desta pesquisa, possibilitando meu desenvolvimento acadêmico e contribuindo de forma decisiva para a concretização deste trabalho.

Por fim, agradeço a todas as pessoas que fizeram parte desta caminhada. Àquelas que celebraram minhas conquistas, compreenderam minhas ausências, ofereceram apoio nos momentos difíceis e acreditaram em mim mesmo quando os resultados pareciam distantes. Cada palavra de incentivo, cada gesto de apoio e cada contribuição foram importantes para que este trabalho se tornasse realidade.

Concluir esta dissertação representa não apenas uma conquista acadêmica, mas também uma etapa de crescimento pessoal e profissional. Levo comigo os aprendizados, as experiências e a gratidão por todos que contribuíram para esta jornada. Muito obrigada.

“O futuro pertence àqueles que acreditam na beleza de seus sonhos.”

(ROOSEVELT, 1961, p. 143)

## RESUMO

Regiões em desenvolvimento frequentemente enfrentam desafios no acesso a tecnologias analíticas avançadas devido a limitações financeiras e de infraestrutura. No entanto, os avanços recentes na acessibilidade e adaptabilidade das tecnologias de impressão 3D têm contribuído significativamente para a superação dessas barreiras. Neste contexto, este trabalho apresenta a avaliação do desempenho de um sistema automatizado de manipulação de líquidos denominado NuPE-Robot, caracterizado por sua versatilidade, compacidade, robustez e facilidade de operação. O sistema foi construído com componentes de baixo custo, incluindo peças padronizadas amplamente empregadas em impressoras 3D e componentes personalizados produzidos por manufatura aditiva. Sua operação é controlada por um software de código aberto desenvolvido em linguagem Python, permitindo a execução automatizada de protocolos analíticos sem a necessidade de intervenção humana. Uma vez ativado, o sistema é capaz de realizar automaticamente o preparo de soluções padrão, a construção de curvas analíticas e a análise de amostras por meio de plataformas de detecção desenvolvidas por impressão 3D. Foram empregadas células de análise por injeção em batelada (Batch Injection Analysis – BIA) acopladas a diferentes estratégias de detecção, incluindo espectrofotometria baseada em sensor multiespectral, amperometria e potenciometria. Além disso, foram investigadas abordagens alternativas de detecção colorimétrica utilizando microvolumes de solução diretamente em gotas suspensas e em ponteiros de micropipeta, visando à redução do consumo de reagentes e à ampliação da flexibilidade operacional do sistema. Para demonstrar a aplicabilidade da plataforma desenvolvida, foram implementados procedimentos automáticos de calibração e determinação para seis analitos: Fe(III), fosfato, nitrito e glicose por detecção colorimétrica; paracetamol por detecção amperométrica; e cloreto por detecção potenciométrica. Em todos os casos, foram obtidas curvas analíticas com adequada linearidade, precisão e exatidão, evidenciando a capacidade do sistema de executar diferentes métodos analíticos utilizando uma única plataforma integrada. As adaptações necessárias restringiram-se aos módulos de detecção e às configurações experimentais específicas de cada método, demonstrando a elevada modularidade da instrumentação proposta. Os resultados obtidos evidenciam que o NuPE-Robot constitui uma alternativa viável para a automação de análises químicas em laboratórios com recursos limitados, combinando baixo custo, facilidade de reprodução e ampla versatilidade analítica. Dessa forma, a plataforma apresenta elevado potencial para democratizar o acesso à automação laboratorial, contribuindo para a disseminação de

tecnologias analíticas modernas em instituições de ensino, pesquisa e controle de qualidade, especialmente em regiões em desenvolvimento.

**Palavras-chave:** automação, detecção colorimétrica, sistema robótico compacto, detecção eletroquímica, código aberto, Python.

## ABSTRACT

Developing regions often face challenges in accessing advanced analytical technologies due to financial and infrastructural limitations. However, recent advances in the accessibility and adaptability of 3D printing technologies have significantly contributed to overcoming these barriers. In this context, this work presents an evaluation of the performance of an automated liquid handling system named NuPE-Robot, characterized by its versatility, compactness, robustness, and ease of operation. The system was built using low-cost components, including standardized parts widely used in 3D printers and custom components produced by additive manufacturing. Its operation is controlled by open-source software developed in Python, enabling the automated execution of analytical protocols without the need for operator intervention. Once activated, the system is capable of automatically performing standard solution preparation, constructing calibration curves, and analyzing samples using 3D-printed detection platforms. Batch Injection Analysis (BIA) cells coupled with different detection strategies were employed, including multispectral sensor-based spectrophotometry, amperometry, and potentiometry. In addition, alternative colorimetric detection approaches using microvolumes of solution directly in hanging drops and micropipette tips were investigated, aiming to reduce reagent consumption and increase operational flexibility. To demonstrate the broad applicability of the developed platform, automatic calibration and determination procedures were implemented for six analytes: Fe(III), phosphate, nitrite, and glucose by colorimetric detection; paracetamol by amperometric detection; and chloride by potentiometric detection. In all cases, calibration curves with adequate linearity, precision, and accuracy were obtained, demonstrating the system's ability to perform different analytical methodologies using a single integrated platform. The necessary adaptations were limited to the detection modules and experimental configurations specific to each method, highlighting the high modularity of the proposed instrumentation. The results obtained demonstrate that the NuPE-Robot is a viable alternative for automating chemical analyses in resource-limited laboratories, combining low cost, ease of reproducibility, and broad analytical versatility. Thus, the platform shows strong potential to democratize access to laboratory automation, contributing to the dissemination of modern analytical technologies in teaching, research, and quality control institutions, especially in developing regions.

**Keywords:** automation, colorimetric detection, compact robotic system, electrochemical detection, open-source, Python.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1.** Fotografia do robô compacto (NuPE-Robot) de manipulação de líquidos fabricado por impressão 3D..... 23
- Figura 2.** (A) Vista geral do sistema proposto completamente montado; (B) Plataforma modular e configurável em formato de grade; (C) Componentes do sistema de movimentação (D) Componentes adicionais. .... 25
- Figura 3.** (A) Componentes do sistema de deslizamento linear; (B) Conjunto de tensionamento da correia; (C) Sistema cartesiano XY; (D) Módulo da bomba de seringa; (E) Carcaça protetora impressa em PLA para a placa-mãe BTT SKR v1.4. .... 26
- Figura 4.** Diagrama esquemático dos componentes da célula BIA impressa em 3D com detecção eletroquímica: (A) Tampa da célula, mostrando os orifícios para o procedimento de injeção via ponteira de seringa; (B) Corpo da célula (6,7 cm de diâmetro e 5,2 cm de altura), mostrando três orifícios na parede; (C) Base da célula com um encaixe para posicionamento de uma placa de aço utilizada como contato elétrico para o eletrodo de trabalho ou para o eletrodo indicador. .... 29
- Figura 5.** Vista seccional da célula BIA eletroquímica impressa em 3D, mostrando a posição da ponteira de seringa próxima à superfície do eletrodo durante o processo de injeção e a entrada da solução proveniente da mini-bomba peristáltica de aquário. .... 30
- Figura 6.** Diagrama esquemático dos componentes da célula BIA impressa em 3D com detecção colorimétrica. .... 32
- Figura 7.** (A) Interface principal do software de controle, permitindo conexão com a placa-mãe BTT SKR v1.4, carregamento e envio de rotinas em GCODE, além da criação de sequências de aplicação, coleta, mistura e pausas. (B) GUI para ajuste dos parâmetros de movimento, como

velocidade e aceleração dos eixos **(a)**, e seleção da ponteira adequada conforme a capacidade volumétrica **(b)**. **(C)** Interface de controle manual para ajuste fino dos movimentos da máquina, habilitando posicionamento e testes operacionais. **(D)** Interface para configuração e armazenamento das coordenadas cartesianas dos componentes- como frascos, células de detecção ou béqueres- possibilitando o desenvolvimento de rotinas automatizadas..... 35

**Figura 8.** **(A)** Interface de configuração do ciclo de aplicação. **(B)** Interface de configuração do ciclo de coleta. **(C)** Interface para criação de protocolos detalhados de mistura automatizada de líquidos. .... 36

**Figura 9.** Imagens da célula óptica desenvolvida por impressão 3D para detecção colorimétrica. **(A)** Vista da célula em configuração fechada; **(B)** vista superior do dispositivo, evidenciando a região de posicionamento da amostra; **(C)** Ponteira de micropipeta pintada de preto para a detecção colorimétrica das gotas e **(D)** célula óptica na configuração aberta, mostrando a região interna onde é realizada a detecção..... 38

**Figura 10.** Imagens da célula de análise óptica fabricada por impressão 3D, projetada para leitura de soluções diretamente na ponteira, utilizando o sensor multiespectral AS7343. As imagens **(A)** e **(B)** mostram a célula em configuração fechada, com e sem a inserção da ponta da seringa, respectivamente; **(C)** e **(D)** apresentam a célula aberta, demonstrando o modo de análise, também com e sem a ponta da seringa; e **(E)** exibe a vista superior da célula, destacando o orifício com diâmetro compatível com o da ponta da seringa, projetado para minimizar a entrada de luz externa. **(F)** Adaptação desenvolvida para a realização de análises diretamente na ponteira, consistindo na acoplagem de uma seringa (Combitip de 2,5 mL) a uma ponteira de micropipeta de 10 µL..... 41

**Figura 11.** Imagens mostrando os pontos formados em uma folha de papel sulfite após a deposição e secagem de 2,0  $\mu\text{L}$  de uma solução de corante amarelo.

..... 44

**Figura 12. (a)** BIA-amperograma registrado a partir de injeções sucessivas de soluções de paracetamol com concentrações crescentes (2,5–25,2  $\text{mg L}^{-1}$ ;  $n = 3$ ), utilizando diamante dopado com boro como eletrodo de trabalho. **(b)** BIA-potenciograma registrado a partir de injeções sucessivas de soluções de cloreto com concentrações crescentes (1,0–10,0  $\text{mg L}^{-1}$ ;  $n = 3$ ), utilizando  $\text{Ag|AgCl}$  como eletrodo indicador e  $\text{Ag|AgCl|KCl(sat.)}$  como eletrodo de referência. .... 47

**Figura 13.** Três amperogramas independentes e sequenciais obtidos por BIA a partir de injeções sucessivas de soluções de paracetamol em concentrações crescentes (2,5–25,2  $\text{mg L}^{-1}$ ). .... 48

**Figura 14.** BIAgramas (reflectância em função do tempo) obtidos a partir de análises realizadas sem otimização dos parâmetros do sistema, empregando célula BIA com detecção colorimétrica utilizando sensor multicanal AS7341. **(a)**  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\lambda = 480 \text{ nm}$ , faixa linear: 1,0 a 10,0  $\text{mg L}^{-1}$ ; **(b)** fosfato,  $\lambda = 630 \text{ nm}$ , faixa linear: 0,26 a 1,18  $\text{mg L}^{-1}$ ; **(c)** nitrito,  $\lambda = 515 \text{ nm}$ , faixa linear: 0,05 a 0,50  $\text{mg L}^{-1}$ ; **(d)** glicose,  $\lambda = 515 \text{ nm}$ , faixa linear: 2,0 a 20,0  $\text{mg L}^{-1}$ . .... 52

**Figura 15.** Parâmetros avaliados durante o processo de otimização do sistema BIA com detecção colorimétrica. **(a)** Efeito do volume de injeção sobre a resposta analítica; **(b)** influência da velocidade de injeção na magnitude do sinal; **(c)** impacto do tempo de parada da minibomba peristáltica na estabilização e definição do pico; **(d)** distância entre a ponteira e o sensor colorimétrico e sua repercussão na sensibilidade do método. .... 53

**Figura 16.** BIAgramas (reflectância vs. tempo) para injeções em triplicata, realizadas com valores operacionais otimizados, utilizando uma célula BIA com detecção colorimétrica (AS7341, sensor de 8 canais). **(a)**  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\lambda = 480 \text{ nm}$ , faixa linear de 1,0 a 7,5  $\text{mg L}^{-1}$ ; **(b)** fosfato,

$\lambda = 630$  nm, faixa linear de 0,13 a 1,05 mg L<sup>-1</sup>; **(c) nitrito**,  $\lambda = 515$  nm, faixa linear de 0,05 a 0,40 mg L<sup>-1</sup>; **(d) glicose**,  $\lambda = 515$  nm, faixa linear de 1,0 a 10,0 mg L<sup>-1</sup>..... 56

**Figura 17.** BIAgrama (refletância vs. tempo) obtido a partir de injeções sucessivas de quinze soluções de Fe(III) independentes, todas preparadas na mesma concentração (4,0 mg L<sup>-1</sup>), utilizando o sistema de manipulação de líquidos proposto (RSD = 2,7%; n = 15)..... 58

**Figura 18.** Curvas de calibração obtidas para a detecção colorimétrica de nitrito (a 515 nm) em diferentes tempos de reação (4, 15 e 28 min) utilizando o sistema automatizado de manipulação de líquidos proposto. .... 59

**Figura 19.** Estudos de otimização da análise colorimétrica baseada na formação de gotas: influência da posição da ponteira no eixo z **(A)**, do volume da gota **(B)** e da velocidade de formação da gota **(C)** sobre a intensidade do sinal analítico. .... 64

**Figura 20.** Influência da posição da ponteira no eixo z **(A)** e do volume de solução no interior da ponteira **(B)** sobre o sinal analítico obtido na detecção colorimétrica direta..... 66

**Figura 21.** Sinais analíticos obtidos na estratégia de análise em gotas **(A)** e na leitura direta na ponteira **(B)**, evidenciando resposta linear ao azul de metileno e maior estabilidade na configuração confinada. **(C)** Esquema do cálculo do sinal analítico correspondente a cada gota. .... 69

**Figura 22.** Resultados obtidos para a otimização dos parâmetros experimentais do sistema colorimétrico utilizando uma solução de azul de metileno a 2,4 mg L<sup>-1</sup> monitorada em 630 nm. **(A)** Influência da altura da ponteira de pipeta no interior da célula de detecção, sendo a maior resposta analítica observada na posição de 70 mm. **(B)** Influência do volume de análise sobre o desempenho analítico do sistema, com o volume de 50 µL selecionado por proporcionar a maior intensidade de sinal associada à melhor estabilidade analítica. .... 72

**Figura 23.** Resposta analítica obtida para o azul de metileno no sistema automatizado. **(A)** Variação do sinal analítico em função do tempo. **(B)** Curva analítica obtida a partir da relação entre a refletância e a concentração de azul de metileno..... 74

## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tabela 1.</b> Lista dos materiais e componentes utilizados na montagem do robô compacto de manipulação de líquidos. ....                                                                                                                                           | 24 |
| <b>Tabela 2.</b> Comparação do desempenho entre a seringa impressa em 3D proposta e uma pipeta eletrônica comercial (Combitip® 2,5 mL) para diferentes volumes dispensados ( $n = 5$ ). ....                                                                          | 42 |
| <b>Tabela 3.</b> Características analíticas dos métodos colorimétricos ( $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{NO}_2^-$ e $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) e eletroquímicos (PAR e $\text{Cl}^-$ ), sem a realização de otimização dos parâmetros. .... | 57 |
| <b>Tabela 4.</b> Características analíticas dos métodos colorimétricos ( $\text{Fe}^{3+}$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{NO}_2^-$ e $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ), com os parâmetros otimizados. ....                                                          | 57 |
| <b>Tabela 5.</b> Dados obtidos a partir das curvas de calibração para nitrito (Figura 6) em diferentes tempos de reação (4, 15 e 28 min). ....                                                                                                                        | 60 |
| <b>Tabela 6.</b> Condições experimentais avaliadas e parâmetros otimizados para as configurações de análise em gotas e leitura colorimétrica direta na ponteira.....                                                                                                  | 68 |
| <b>Tabela 7.</b> Comparação dos parâmetros analíticos obtidos por espectrofotometria convencional e pelo sistema automatizado proposto, incluindo os coeficientes de determinação ( $R^2$ ), os limites de detecção (LOD) e os limites de quantificação (LOQ).....    | 75 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

3D – Tridimensional

ABS – Acrilonitrila Butadieno Estireno (do inglês “*acrylonitrile butadiene styrene*”)

Ag/AgCl – Eletrodo Prata/Cloreto de Prata

AS7341 – Sensor colorimétrico multicanal AS7341

AS7343 – Sensor colorimétrico multicanal AS7343

BDD – Diamante Dopado com Boro (do inglês “*boron-doped electrode*”)

BIA – Análise por Injeção em Batelada (do inglês “*Batch Injection Analysis*”)

FIA – Análise por Injeção em Fluxo (do inglês “*Flow Injection Analysis*”)

GUI – Interface Gráfica de Usuário (do inglês “*Graphical User Interface*”)

HEPA – Filtro de Ar Particulado de Alta Eficiência ( do inglês “*High-Efficiency Particulate Air*”)

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

InGaN – Índio-Gálio-Nitreto

LED – Diodo Emissor de Luz ( do inglês “*Light Emitting Diode*”)

LM8UU – Rolamento linear modelo LM8UU

LOD – Limite de Detecção (do inglês “*Limit of Detection*”)

LOQ – Limite de Quantificação (do inglês “*Limit of Quantification*”)

NEMA – padrão de motores de passo ( do inglês “*National Electrical Manufacturers Association*”)

NuPE – Núcleo de Pesquisa em Eletroanalítica

OMS – Organização Mundial da Saúde

OT-2 – Robô de manipulação de líquidos OT-2 (Opentrons)

PAR – Paracetamol

PETG – Polietileno Tereftalato Glicol ( do inglês “*Polyethylene Terephthalate Glycol*”)

PLA – Ácido Polilático (do inglês “*Polylactic Acid*”)

PSTrace – Software PSTrace para aquisição de dados eletroquímicos

PySide – Biblioteca Python para desenvolvimento de interfaces gráficas

R<sup>2</sup> – Coeficiente de Determinação

RGB – Vermelho, Verde e Azul (do inglês “*Red, Green and Blue*”)

RSD – Desvio Padrão Relativo (do inglês “*Relative Standard Deviation*”)

SKR – Placa controladora SKR

T6 – Fuso trapezoidal de passo T6

T8 – Fuso trapezoidal de passo T8

USD – Dólar dos Estados Unidos

UV-Vis – Ultravioleta-Visível

XYZ – Sistema cartesiano de três eixos (X, Y e Z)

## SUMÁRIO

|                                                                                   |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. Introdução.....</b>                                                         | <b>12</b> |
| 1.1. Métodos de detecção em sistemas automatizados de manipulação de líquidos.... | 16        |
| <b>2. Objetivos.....</b>                                                          | <b>19</b> |
| 2.1 Objetivo geral.....                                                           | 19        |
| 2.2 Objetivos específicos.....                                                    | 19        |
| <b>3. Materiais e métodos.....</b>                                                | <b>20</b> |
| 3.1 Reagentes e soluções .....                                                    | 20        |
| 3.2 Instrumentação para detecção eletroquímica e colorimétrica .....              | 21        |
| 3.3 Desenvolvimento do sistema automático (robô) de manipulação de líquidos.....  | 22        |
| 3.4 Célula BIA impressa em 3D com detecção eletroquímica.....                     | 28        |
| 3.5 Célula BIA impressa em 3D com detecção colorimétrica.....                     | 30        |
| 3.6 Software.....                                                                 | 32        |
| 3.7 Desenvolvimento de células colorimétricas para análises miniaturizadas .....  | 36        |
| <b>4. Resultados e discussão .....</b>                                            | <b>42</b> |
| 4.1 Desempenho da seringa impressa em 3D.....                                     | 42        |
| 4.2 Desempenho analítico do sistema de manipulação de líquidos (NuPE-Robot).....  | 44        |
| 4.3 Desempenho analítico das células de análise miniaturizadas.....               | 61        |
| <b>5. Conclusões .....</b>                                                        | <b>75</b> |
| <b>6. Referências .....</b>                                                       | <b>80</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

A química analítica tem priorizado cada vez mais a reprodutibilidade e a repetibilidade dos métodos, impulsionada pela compreensão de que a credibilidade e a integridade dos resultados científicos dependem significativamente da capacidade de replicar experimentos e validar dados obtidos. No entanto, alcançar resultados reprodutíveis ainda constitui um desafio persistente (LEINS et al., 2023; BERGMAN; DANHEISER, 2016). A literatura científica frequentemente descreve procedimentos que exigem ampla intervenção manual, tornando-os altamente dependentes do operador (LEINS et al., 2023; MEDINA; MACIEL; LANÇAS, 2023). Além disso, a geração de dados experimentais é, em geral, trabalhosa e demorada, o que limita o número de pontos de dados disponíveis para garantir precisão e robustez estatística nas conclusões científicas (DUKE et al., 2023).

Nesse contexto, a automação na química analítica tem se mostrado uma estratégia eficiente para aprimorar a precisão, a exatidão e a reprodutibilidade, ao otimizar etapas como o preparo de soluções padrão e amostras, a análise e o processamento de dados. Entre as soluções disponíveis, destacam-se os sistemas comerciais de automação de manipulação de líquidos, como o OT-2, que oferecem elevada repetibilidade operacional, rastreabilidade completa dos procedimentos e redução significativa de erros humanos (MEDINA; MACIEL; LANÇAS, 2023; OPENTRONS, 2019). Além disso, essas plataformas possibilitam a padronização de processos, a execução de tarefas repetitivas com alta confiabilidade e a liberação do operador para atividades analíticas de maior relevância. De acordo com o guia de automação da Opentrons, sistemas desse tipo foram desenvolvidos para oferecer fluxos de trabalho mais eficientes e seguros, especialmente em laboratórios que lidam com rotinas de alto volume (OPENTRONS, 2019).

Apesar de suas vantagens, a adoção dessas tecnologias ainda enfrenta limitações importantes, sobretudo em laboratórios de regiões com restrições orçamentárias. Mesmo dispositivos considerados de baixo custo no mercado internacional apresentam valores de aquisição geralmente entre USD 10.000 e USD 20.000 (OPENTRONS, 2019), podendo ultrapassar esse intervalo quando módulos complementares, como unidades de temperatura, agitação ou filtração HEPA (“High-Efficiency Particulate Air” - relacionada ao controle da qualidade do ar ao redor da área de trabalho do robô), são necessários. Assim, embora apresentem excelente desempenho, precisão e confiabilidade, tais sistemas nem sempre se mostram economicamente viáveis para grupos de pesquisa ou laboratórios de prestação de serviços com recursos limitados, reforçando a necessidade de alternativas mais acessíveis e adaptáveis.

Em resposta a esse cenário, a acessibilidade e a versatilidade da tecnologia de impressão 3D, aliadas ao uso de plataformas de código aberto, como Arduino e Raspberry Pi, e de linguagens de programação de código aberto, como Python, que facilitam a integração entre hardware e software, têm viabilizado o desenvolvimento de instrumentos analíticos personalizados e de baixo custo (BOOESHAGHI et al., 2021; INTARAKAMHANG et al., 2011; ALMEIDA JUNIOR; LIMA; ALMEIDA, 2021). A impressão 3D também simplifica o processo de prototipagem e construção de dispositivos diretamente em laboratório, permitindo que pesquisadores desenvolvam soluções sob medida que atendam às suas necessidades experimentais específicas.

Laboratórios automatizados têm sido amplamente empregados em diferentes áreas, especialmente na química, com o objetivo de aprimorar a eficiência experimental, a precisão e a reprodutibilidade dos dados. Esses sistemas vêm ganhando destaque no desenvolvimento e na otimização de equipamentos de manipulação de líquidos em fluxo contínuo voltados a

realização de análises automatizadas de alta produtividade (TORRES-ACOSTA; LYE; DIKICIOGLU, 2022; DONG; FANG, 2020; MIRÓ; FRENZEL, 2004; RAMSHANI et al., 2021; ANDERSON et al., 2022). Nesse contexto, a tecnologia de impressão 3D tem se consolidado como uma importante ferramenta para o desenvolvimento de sistemas automatizados, por possibilitar a fabricação rápida, personalizada e de baixo custo de componentes e dispositivos laboratoriais. Dessa forma, componentes usualmente empregados nessa tecnologia vêm sendo incorporados ao desenvolvimento de sistemas automatizados de manipulação de líquidos, devido ao baixo custo e à robustez dos materiais disponíveis. (ALMEIDA JUNIOR; LIMA; ALMEIDA, 2021; BARTHELIS et al., 2020; KOPYL et al., 2024)

Como exemplo, Barthels et al. (2020) propuseram um robô de manipulação de líquidos que incorpora componentes produzidos por impressão 3D, que foi aplicado com êxito em diferentes demonstrações nas áreas de biologia e química. Em outro estudo, Kopyl et al. (2024) desenvolveram um sistema automatizado de manipulação de líquidos por meio do acoplamento de uma pipeta manual a uma impressora 3D comercial destinada a aplicações de nível amador. Segundo os autores, esse sistema, caracterizado por seu baixo custo e facilidade de programação, demonstrou ser uma ferramenta de aprendizado altamente eficaz para estudantes em atividades laboratoriais. De forma semelhante, Almeida Jr. et al. (2021) descreveram um sistema robótico totalmente automatizado, no qual diversos componentes estruturais foram fabricados por impressão 3D, destinado à análise de amostras de água. Nesse estudo, diversos dispositivos produzidos por manufatura aditiva, incluindo um braço robótico, uma bomba de seringa, sensores de temperatura e condutividade, uma webcam empregada como detector colorimétrico e uma microplaca de 96 poços, foram integrados a uma plataforma também composta por componentes fabricado em 3D e utilizados na determinação de múltiplos

parâmetros em amostras de água, tais como condutividade, pH, alcalinidade total, dureza total, cloreto, nitrito, fósforo total dissolvido e ferro total. Os estudos referenciados (ALMEIDA JUNIOR; LIMA; ALMEIDA, 2021; BARTHELS et al., 2020; KOPYL et al., 2024) evidenciam o elevado potencial da tecnologia de impressão 3D para impulsionar o desenvolvimento de sistemas automatizados de manipulação de líquidos por meio da fabricação de componentes personalizados e de baixo custo.

Os estudos anteriormente mencionados demonstram o potencial da impressão 3D para o desenvolvimento de sistemas automatizados de manipulação de líquidos, evidenciando aplicações em diferentes áreas e a viabilidade da fabricação de componentes de baixo custo e personalizados. Entretanto, essas plataformas foram direcionadas a aplicações específicas e não contemplaram uma avaliação abrangente do desempenho analítico de um sistema automatizado capaz de integrar diferentes estratégias de detecção e diferentes modalidades de análise em uma única plataforma. Nesse contexto, torna-se relevante o desenvolvimento de sistemas automatizados versáteis, que aliem baixo custo, modularidade e facilidade de adaptação a diferentes metodologias analíticas, além de possibilitarem a avaliação de novos dispositivos de detecção adaptados no sistema com o auxílio da manufatura aditiva.

Recentemente, o método de análise por injeção em batelada (BIA) tem se destacado pelo seu potencial de integração em sistemas automatizados, visto que seu princípio de funcionamento baseia-se na injeção de soluções em uma célula estacionária por meio de uma pipeta eletrônica, operação análoga à realizada por seringas e outros dispositivos empregados em sistemas automatizados de manipulação de líquidos, além de apresentar simplicidade operacional e rapidez analítica (MENDONÇA et al., 2019). Introduzido por Wang e Taha (1991), o sistema de análise por injeção em batelada (BIA, do inglês “*batch injection analysis*”) baseia-se na injeção de um plugue de amostra diretamente sobre a superfície de um eletrodo

sólido detector, imerso em uma solução de eletrólito de suporte de grande volume, geralmente por meio de uma pipeta eletrônica, que atua de maneira semelhante a uma bomba de seringa. Esse modo de introdução da amostra favorece a integração do BIA a sistemas automatizados de manipulação de líquidos, uma vez que a aspiração e a dispensação realizadas pela pipeta eletrônica podem ser reproduzidas por dispositivos automatizados, como bombas de seringa. Essa técnica gera respostas em forma de picos transientes, semelhantes aos observados na análise por injeção em fluxo (FIA, do inglês “*flow injection analysis*”), à medida que o plugue da amostra se desloca sobre o detector. Esse procedimento oferece vantagens comparáveis às do sistema FIA, como alta frequência analítica, baixo consumo de amostra, excelente sensibilidade e elevada reprodutibilidade, além de simplicidade instrumental, o que reforça sua aplicabilidade em plataformas automatizadas (ROCHA et al., 2018). Embora o sistema FIA apresente como uma de suas principais vantagens a possibilidade de realizar, de forma reprodutível, etapas de mistura, diluição e reação entre amostra e reagentes durante o transporte da zona de amostra pelo percurso analítico, essas operações são mais limitadas no BIA convencional, uma vez que a amostra é injetada diretamente na célula eletroquímica. Entretanto, essa limitação pode ser significativamente reduzida quando o BIA é implementado em plataformas automatizadas de manipulação de líquidos. Nesses sistemas, o controle preciso dos volumes aspirados e dispensados, bem como dos tempos de mistura e de reação, pode ser realizado por meio de rotinas computacionais, possibilitando a execução automatizada de etapas de preparo de amostras e ampliando a versatilidade e o potencial analítico da técnica.

### **1.1. Métodos de detecção em sistemas automatizados de manipulação de líquidos**

Os sistemas automatizados de manipulação de líquidos foram inicialmente desenvolvidos para automatizar etapas repetitivas de aspiração, dispensação, diluição, mistura e transferência de soluções, aumentando a produtividade e reduzindo erros associados à

operação manual. Entretanto, a evolução dessas plataformas permitiu sua integração com diferentes módulos analíticos, transformando-as em sistemas capazes de executar desde o preparo de amostras até a aquisição automatizada dos sinais analíticos. Mais recentemente, a automação laboratorial passou a ser compreendida como uma estratégia para integrar, em uma única plataforma, dispositivos de manipulação de líquidos, instrumentação analítica, controle computacional e processamento de dados, permitindo a execução de protocolos experimentais com mínima intervenção do operador e elevada reprodutibilidade (PENCE et al., 2025). Nesse contexto, os detectores deixam de atuar como equipamentos independentes e passam a compor fluxos de trabalho totalmente automatizados, nos quais o preparo das soluções, a transferência das amostras e a aquisição dos dados são coordenados por um único software. Essa tendência é discutida na revisão clássica de Kong et al., que descreve a arquitetura de estações robóticas de manipulação de líquidos e destaca a integração dessas plataformas com diferentes dispositivos analíticos, incluindo leitores de microplacas, espectrofotômetros, sistemas cromatográficos e outros equipamentos laboratoriais (KONG et al., 2012).

Entre os procedimentos de detecção empregados em plataformas automatizadas, os métodos ópticos são os mais difundidos. Em particular, a espectrofotometria UV-Vis continua sendo uma das técnicas mais frequentemente integradas a sistemas robóticos, devido à sua simplicidade instrumental, elevada robustez e ampla aplicação em métodos colorimétricos. Em muitas configurações descritas na literatura, o sistema automatizado realiza todas as etapas de preparo da amostra, incluindo diluições, adição de reagentes, mistura e homogeneização, enquanto a leitura espectrofotométrica é realizada posteriormente em um equipamento convencional. Dependendo da configuração experimental, as soluções podem ser analisadas diretamente em microplacas ou transferidas para células de fluxo conectadas a espectrofotômetros convencionais ou detectores de arranjo de diodos por meio de bombas

peristálticas ou bombas de seringa. Essa arquitetura permite combinar a flexibilidade proporcionada pela automação do preparo de amostras com a robustez e a elevada sensibilidade dos detectores espectrofotométricos convencionais, estratégia frequentemente empregada em sistemas destinados a análises químicas e bioquímicas (KONG et al., 2012).

Outra estratégia amplamente empregada consiste na integração de sistemas automatizados de manipulação de líquidos com técnicas cromatográficas (VARGAS MEDINA et al., 2023; LI et al., 2026). Nesses arranjos, o sistema automatizado executa o preparo das amostras, incluindo diluições, extrações, derivatizações e transferência para frascos de injeção, enquanto a detecção é realizada por detectores UV-Vis, fluorescência ou espectrometria de massas acoplados aos sistemas cromatográficos. Essa abordagem é particularmente importante em laboratórios de alta produtividade, nos quais o preparo de amostras representa uma das etapas mais demoradas e suscetíveis à variabilidade experimental. Revisões recentes destacam que a integração entre robótica, manipulação automatizada de líquidos e técnicas cromatográficas tem contribuído significativamente para aumentar a repetibilidade experimental, reduzir erros operacionais e permitir a execução contínua de análises complexas com mínima intervenção humana.

Nos últimos anos, observa-se ainda uma tendência crescente de incorporação de detectores alternativos de baixo custo às plataformas automatizadas. Sensores colorimétricos miniaturizados, câmeras digitais, sensores RGB e dispositivos fotônicos compactos vêm sendo empregados como alternativas aos espectrofotômetros convencionais em aplicações que demandam baixo custo, elevada portabilidade e facilidade de integração. Paralelamente, o avanço de plataformas abertas (open-source), associado ao desenvolvimento de componentes eletrônicos de baixo custo, impressão 3D e softwares livres para controle instrumental, tem favorecido a construção de sistemas modulares e facilmente reconfiguráveis, nos quais

diferentes modalidades de detecção podem ser incorporadas conforme a aplicação desejada. Segundo Pence et al. (PENCE et al., 2025) e Cadeado et al. (CADEADO et al., 2022), essa convergência entre automação, hardware aberto, software livre e instrumentação analítica representa uma das principais tendências atuais da automação experimental, permitindo o desenvolvimento de plataformas mais flexíveis, acessíveis e adaptáveis às necessidades específicas de diferentes laboratórios.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Desenvolver e validar um sistema robótico automatizado de manipulação de líquidos, construído com componentes de baixo custo amplamente utilizados em impressoras 3D e peças produzidas por impressão 3D, integrado a diferentes modalidades de detecção, visando demonstrar sua viabilidade técnica, analítica e operacional no contexto da automação em química analítica.

### **2.2 Objetivos Específicos**

- (1) Avaliar o desempenho do sistema robótico automatizado na execução reprodutível e precisa das etapas de preparo, manipulação e análise de soluções e amostras líquidas..
- (2) Integrar e avaliar diferentes modalidades de detecção ao sistema robótico, incluindo detecção colorimétrica por sensor de baixo custo e detecções eletroquímicas (amperométrica e potenciométrica) utilizando células BIA produzidas por impressão 3D.
- (3) Validar o software de controle desenvolvido em Python quanto à execução automatizada das etapas analíticas e ao processamento dos dados obtidos.

- (4) Demonstrar o potencial do sistema como uma plataforma automatizada de baixo custo para análises químicas empregando diferentes modalidades de detecção, com potencial de utilização em laboratórios de ensino e pesquisa.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Reagentes e soluções

Todos os reagentes empregados apresentavam grau analítico e foram utilizados sem purificação adicional. As soluções aquosas foram preparadas com água deionizada de resistividade superior a  $18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ , obtida por meio de um sistema de purificação Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA).

Para a detecção colorimétrica de íons férricos ( $\text{FeIII}$ ) via complexação com tiocianato ( $\lambda = 480 \text{ nm}$ ) (ARAÚJO et al., 1997), foi preparada uma solução estoque de cloreto férrico (98% m/m, Êxodo Científica, Sumaré, SP, Brasil) na concentração de  $200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . O pH da solução estoque de  $\text{FeIII}$  foi ajustado para valores inferiores a 3 mediante adição de ácido clorídrico (37% m/v, Synth, Diadema, SP, Brasil). As soluções padrão do complexo  $\text{FeIII}$ /tiocianato foram preparadas utilizando uma solução contendo  $0,35 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de ácido nítrico (65% m/v, Vetec, Duque de Caxias, RJ, Brasil) e  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de tiocianato de amônio (99% m/m, Synth, Diadema, SP, Brasil).

Na detecção colorimétrica de fosfato, empregou-se o método do ácido ascórbico (Método 4500-P.E;  $\lambda = 630 \text{ nm}$ ) (BAIRD; EATON; RICE, 2017). A solução estoque foi preparada a partir de fosfato monobásico de potássio (99% m/m, Cinética, Jandira, SP, Brasil) a  $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . O reagente de determinação de fosfato foi obtido pela mistura de  $0,03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de ácido ascórbico (99% m/m, Synth, Diadema, SP, Brasil),  $0,0002 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de tartarato de

antimônio e potássio (98,5%, Êxodo Científica, Sumaré, SP, Brasil),  $0,0045 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de molibdato de amônio (99% m/m, Vetec, Duque de Caxias, RJ, Brasil) e  $1,25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de ácido sulfúrico (95% m/v, Êxodo Científica, Sumaré, SP, Brasil).

Para a determinação colorimétrica de nitrito (Método 4500-B;  $\lambda = 515 \text{ nm}$ ) (BAIRD; EATON; RICE, 2017), preparou-se uma solução estoque de nitrito de sódio (99% m/m, Neon Comercial, Suzano, SP, Brasil) na concentração de  $54 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . O reagente de Griess-Saltzman foi preparado com ácido fosfórico (85% m/v, Chemiflex, Diadema, SP, Brasil),  $0,06 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de sulfanilamida (98% m/m, Vetec, Duque de Caxias, RJ, Brasil) e  $0,004 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de N-(1-naftil)etilenodiamina dihidroclorato (98% m/m, Sigma-Aldrich, Darmstadt, Alemanha).

A detecção colorimétrica de glicose ( $\lambda = 515 \text{ nm}$ ) foi realizada utilizando o reagente enzimático comercial QuimiGli-OX (Ebram Produtos Laboratoriais Ltda, Belenzinho, São Paulo, SP, Brasil), composto por glicose oxidase ( $>15.000 \text{ U}\cdot\text{L}^{-1}$ ), peroxidase ( $>1.000 \text{ U}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 4-aminoantipirina ( $0,3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), fenol ( $0,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e tampão fosfato (pH 7,3), contendo azida de sódio (0,02%) como conservante. A solução estoque de glicose (99% m/m, Synth, Diadema, SP, Brasil) foi preparada na concentração de  $400 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  em água deionizada.

Na detecção amperométrica de paracetamol (98% m/m, Synth, Diadema, SP, Brasil), utilizou-se uma solução estoque de  $0,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , empregando tampão acetato ( $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; pH 4,7) como eletrólito suporte (SANTOS et al., 2009). Para a detecção potenciométrica de cloreto (SILVA et al, 2005), foi preparada uma solução estoque de cloreto de sódio (99,5% m/m, Synth, Diadema, SP, Brasil) na concentração de  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , sendo utilizado como eletrólito suporte uma solução contendo nitrato de potássio a  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (Química Moderna, São Paulo, SP, Brasil) e ácido nítrico ( $0,002 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; Vetec, Duque de Caxias, RJ, Brasil).

### **3.2 Instrumentação para detecção eletroquímica e colorimétrica**

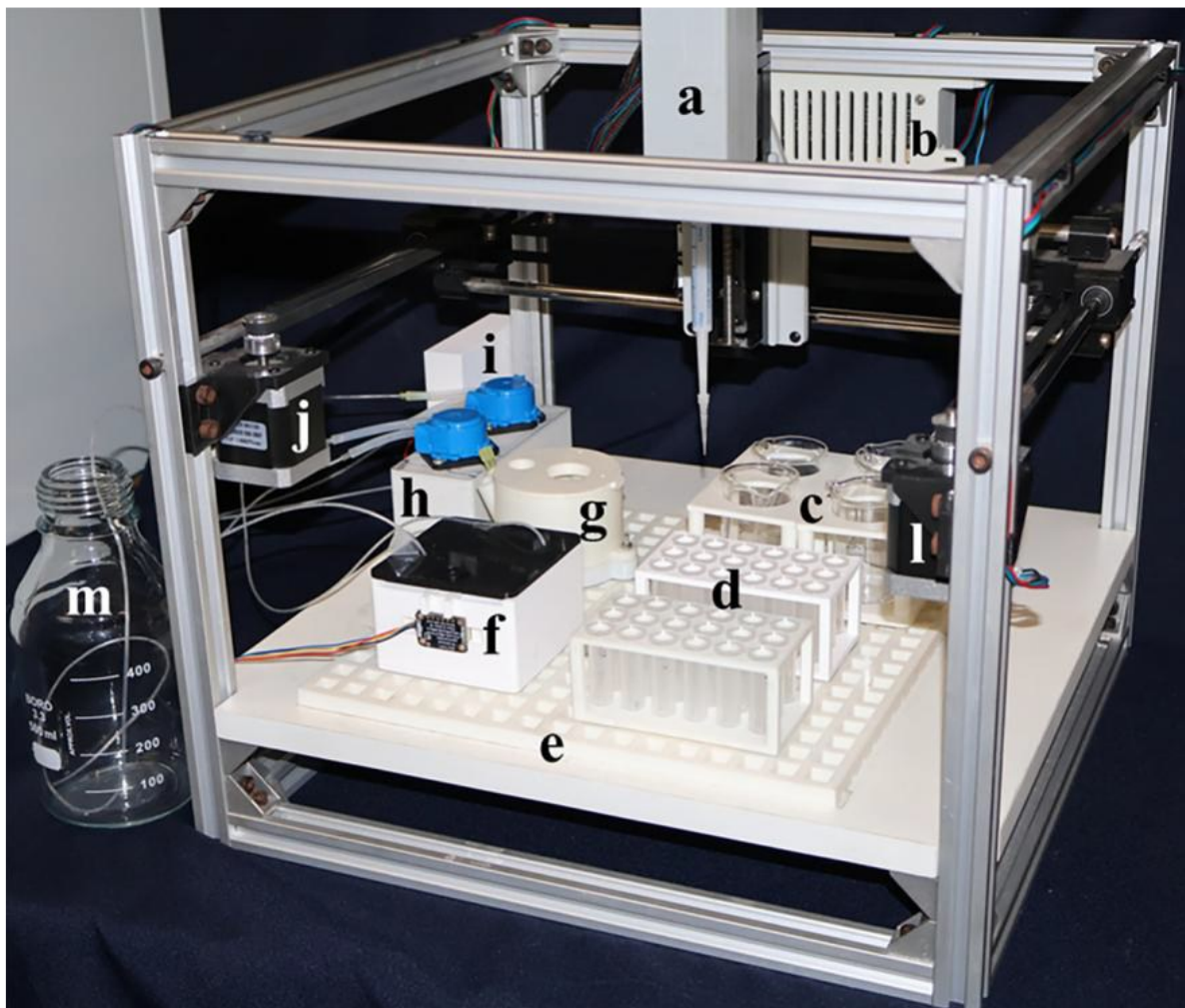
As detecções eletroquímicas (amperometria e potenciometria) foram conduzidas utilizando um potenciostato Sensit Smart (PalmSens BV, Houten, Países Baixos), operado por meio do software PSTrace versão 5.10 para Windows. Na detecção amperométrica de paracetamol, utilizou-se um conjunto de eletrodos constituído por uma placa de diamante dopada com boro (BDD) ( $1 \times 1$  cm) como eletrodo de trabalho, um fio de platina como eletrodo auxiliar e um eletrodo de referência de Ag|AgCl|KCl(sat.), preparado em laboratório (PEDROTTI; ANGNES; GUTZ, 1996). Para as detecções potenciométricas de cloreto, foi utilizada uma placa Ag|AgCl ( $1,5 \times 1,5$  cm) como eletrodo indicador e um eletrodo Ag|AgCl|KCl(sat.) como referência (PEDROTTI; ANGNES; GUTZ, 1996).

A detecção colorimétrica foi realizada com um sensor digital de cor (AS7341 Adafruit, Nova York, EUA), acoplado a um microcontrolador Arduino Uno (Arduino®, Itália) para controle e aquisição de dados (MACHADO et al., 2024). O sensor contém filtros ópticos integrados posicionados antes dos arranjos de fotodiodos, permitindo a detecção de faixas específicas de comprimento de onda (centradas em 415, 445, 480, 515, 555, 590, 630 e 680 nm), abrangendo o espectro visível. O dispositivo possui um diodo emissor de luz branca (LED) de alto brilho baseado em índio-gálio-nitreto (InGaN), capaz de emitir luz em todo o espectro visível. As conexões elétricas e as bibliotecas de software utilizadas para a operação do sensor foram obtidas junto ao fabricante (Adafruit) e implementadas conforme as instruções técnicas disponibilizadas. O processamento do sinal foi realizado por meio de uma transformação logarítmica, resultando em uma relação linear entre a concentração do analito e a resposta do sensor no respectivo canal de leitura. O sinal analítico (reflectância) foi expresso como  $-\log(I/I_0)$ , sendo  $I$  o sinal da amostra e  $I_0$  o sinal de linha de base medido em relação à água deionizada na célula BIA.

### **3.3 Desenvolvimento do sistema automático (robô) de manipulação de líquidos**

A Figura 1 apresenta o robô compacto de manipulação de líquidos (NuPE-Robot), desenvolvido por meio da integração de componentes comerciais, comumente empregados em impressoras 3D, e de peças personalizadas fabricadas por impressão 3D.

**Figura 1.** Fotografia do robô compacto (NuPE-Robot) de manipulação de líquidos desenvolvido neste trabalho.



Fonte: Autora

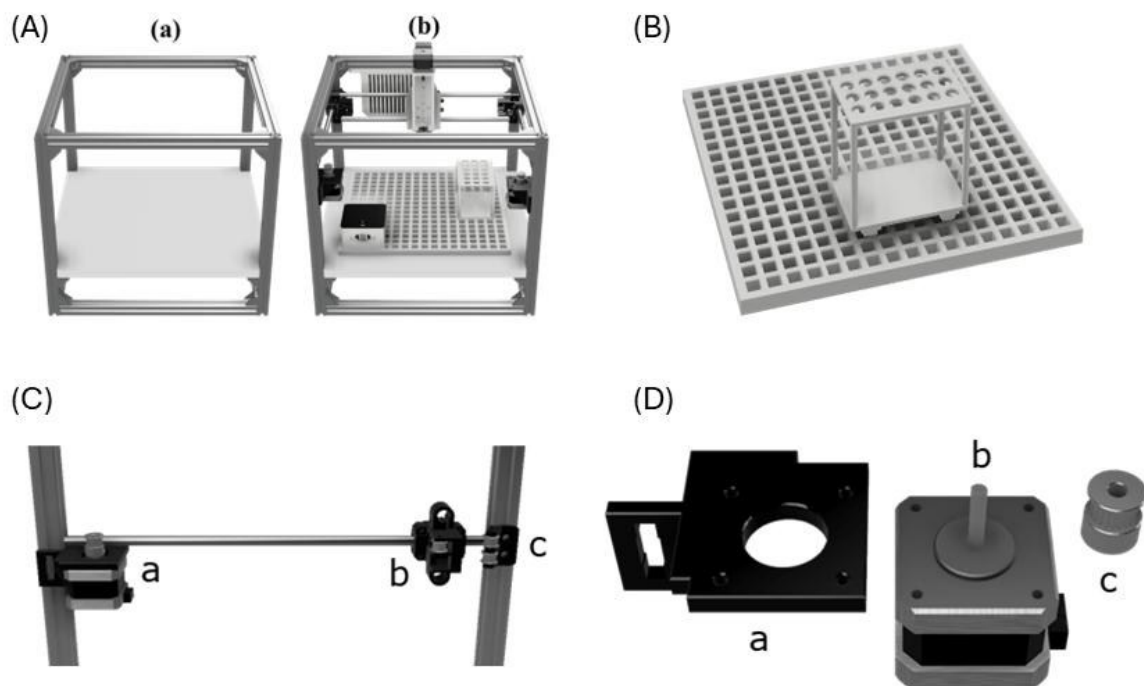
Uma lista completa dos materiais e componentes utilizados na montagem do robô compacto de manipulação de líquidos está disponível na Tabela 1, incluindo o custo estimado de cada item. O custo total do sistema não inclui mão de obra, consumo de energia nem o desenvolvimento do software de controle. Imagens detalhadas de cada componente do sistema também estão disponíveis nas Figuras 2 e 3.

**Tabela 1.** Materiais e componentes empregados na montagem do robô compacto para manipulação de líquidos, com os respectivos custos estimados.

| Nome do componente                           | Quantidade      | Preço (US\$) |
|----------------------------------------------|-----------------|--------------|
| Filamento ABS 1,75 mm                        | 1 Kg            | 13           |
| Filamento PETG 1,75 mm                       | 0.5 Kg          | 10           |
| Perfil de alumínio                           | 4500 mm         | 46           |
| Barra de aço de 8 mm                         | 2000 mm         | 5            |
| Rolamento linear LM8UU                       | 10 un.          | 11           |
| Correia dentada GT2 de 6 mm                  | 3500 mm         | 6            |
| Polia dentada GT2 de 6 mm com 20 dentes      | 2 un.           | 4            |
| Polia guia (idler) GT2 de 6 mm com rolamento | 8 un.           | 7            |
| Fusos de avanço (8 e 6 mm)                   | 600 mm          | 4            |
| Porcas para fusos T8 e T6                    | 2 un.           | 2            |
| Fonte de alimentação 12 V, 3 A               | 1 un.           | 6            |
| Placa-mãe BTT SKR v1.4                       | 1 un.           | 28           |
| Motor de passo NEMA 17 e acionador           | 3 un.           | 50           |
| Motor de passo NEMA 14 e acionador           | 1 un.           | 14           |
| Cabo para motor de passo (1 metro, 4 pinos)  | 4 un.           | 4            |
| Módulo de fim de curso mecânico (endstop)    | 4 un.           | 4            |
| Sensor de cor                                | 1 un.           | 16           |
| Microcontrolador Arduino Uno                 | 1 un.           | 10           |
| Bomba peristáltica mini para aquário, 12 V   | 2 un.           | 10           |
| Parafusos e porcas                           | 50 un.          | 4            |
| Outros materiais                             |                 | 11           |
| <b>Custo total</b>                           | <b>≈USD 270</b> |              |

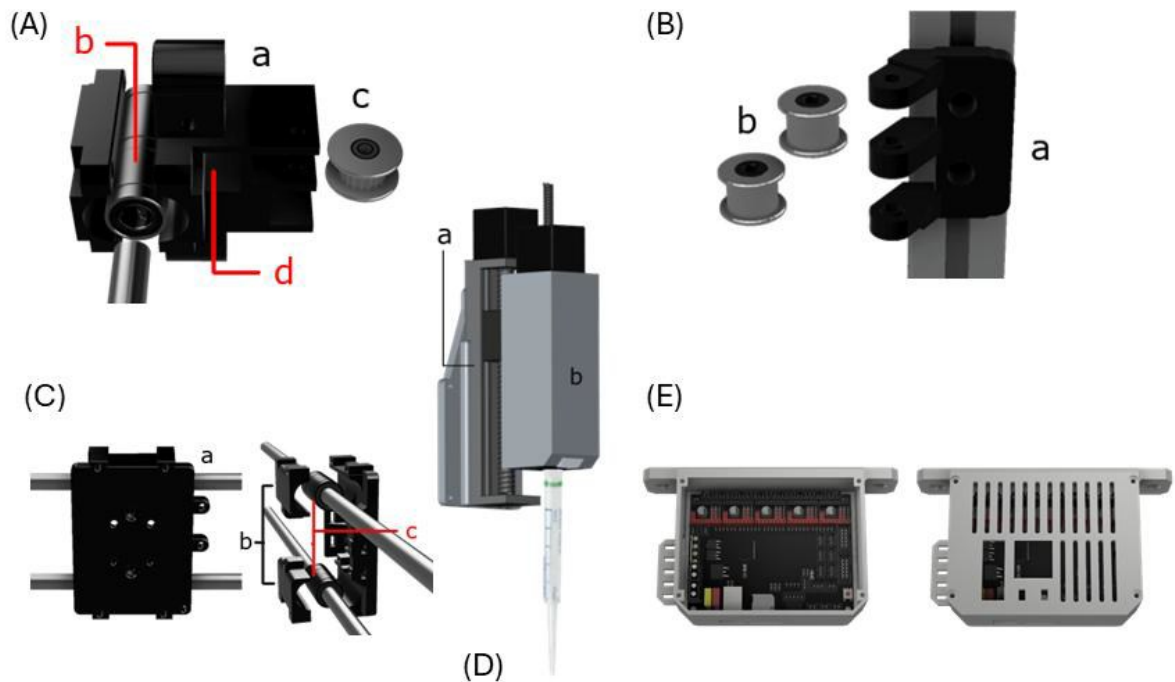
Fonte: Autora

**Figura 2.** (A) Vista geral do sistema proposto completamente montado. (B) Plataforma modular e configurável em formato de grade, permitindo a instalação de diferentes dispositivos. (C) Componentes do sistema de movimentação. (D) Componentes complementares do sistema.



Fonte: Autora

**Figura 3.** (A) Componentes do sistema de deslizamento linear. (B) Conjunto de tensionamento da correia. (C) Sistema cartesiano XY. (D) Módulo da bomba de seringa. (E) Carcaça protetora impressa em PLA para a placa-mãe BTT SKR v1.4.



Fonte: Autora

Uma plataforma modular, configurável e em grade foi montada na base da estrutura da impressora 3D (Figuras 2A e 2B). Essa plataforma consiste em uma estrutura sólida impressa em 3D, cobrindo toda a área utilizável do robô de manipulação de líquidos ( $200 \times 200$  mm). Suportes quadrados, também impressos em 3D, foram fixados com adesivo à base dos objetos ou componentes individuais. Esses suportes permitem o posicionamento seguro e flexível de diferentes elementos (mostrados na Figura 1), como células de detecção, sensores, suportes para frascos, porta-béqueres e bombas, em qualquer posição da grade, garantindo flexibilidade e precisão no arranjo dos componentes. Os suportes quadrados podem ser fixados a qualquer

objeto, tornando o sistema altamente adaptável a diferentes necessidades. Os usuários podem posicionar os componentes em qualquer quadrado da grade, permitindo uma organização personalizada do espaço de trabalho. Os suportes mantêm cada componente firmemente no lugar e corretamente alinhado, evitando erros de posicionamento. O sistema é intuitivo e de fácil utilização, pois os usuários simplesmente fixam o suporte à base do componente e o colocam na grade.

Diversas modificações foram realizadas na eletrônica de uma impressora 3D para convertê-la em um robô de manipulação de líquidos. O extrusor foi substituído por um sistema de bomba de seringa impresso em 3D, desenvolvida no próprio laboratório, e o firmware utilizado foi o Marlin versão 2.0. As funções de aquecimento da base e do extrusor foram desativadas e reconfiguradas no firmware para controlar bombas e relés. O sistema foi programado para responder a comandos G-code.

As especificações técnicas do robô proposto são: área de trabalho de  $200 \times 200$  mm; altura útil de 50 mm; movimentos dos eixos X e Y por correia, com resolução de 0,13 mm, acionados por motores de passo NEMA 17; movimento do eixo Z, com resolução de 0,01 mm, também acionado por motor de passo NEMA 17, guiado por uma estrutura linear e um fuso. A seringa impressa em 3D é acionada por um motor de passo NEMA 14, proporcionando resolução de 0,002 mm.

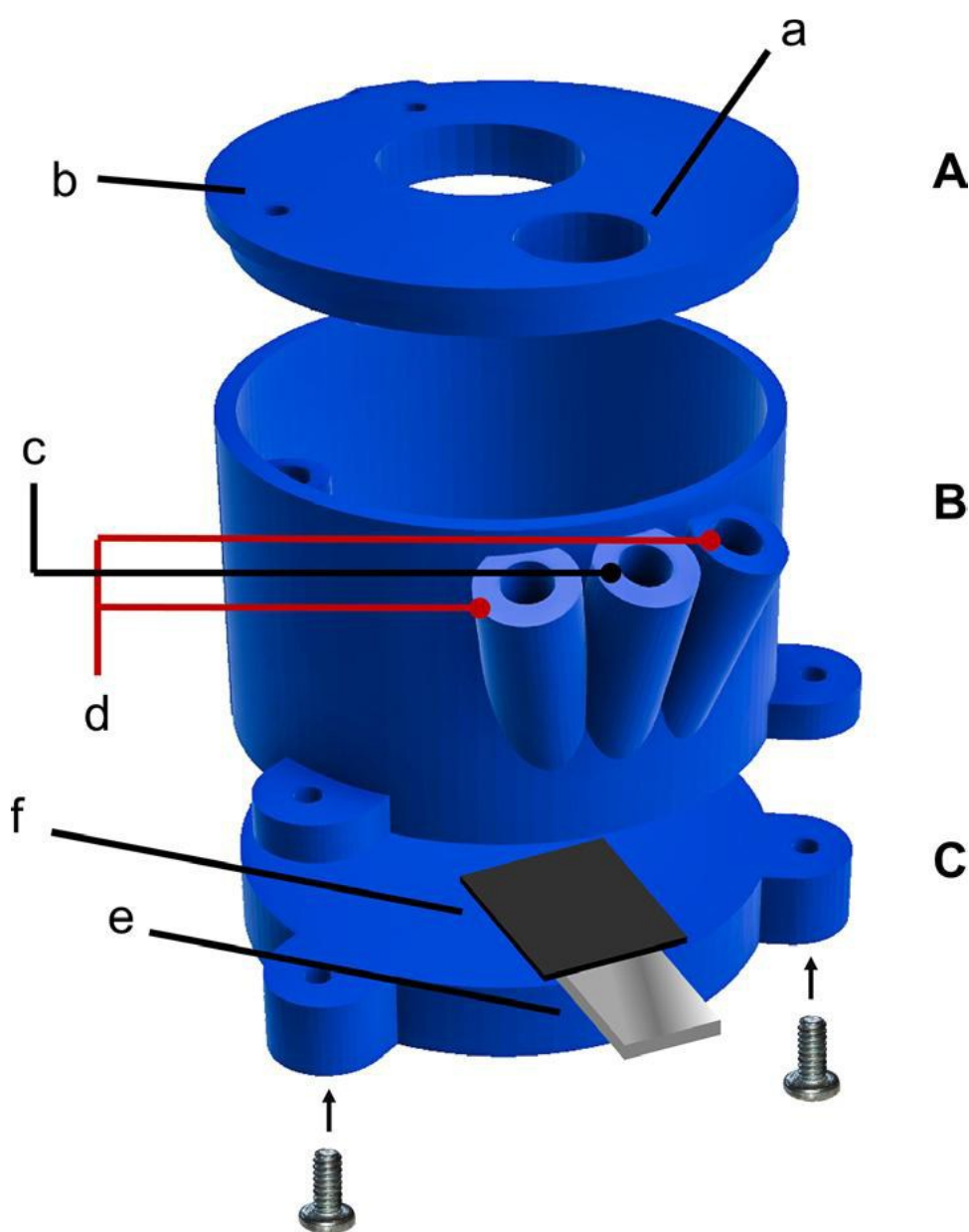
A seringa impressa em 3D (Figura 3D) foi projetada para acomodar ponteiros do tipo seringa, especificamente Combitips® (Eppendorf, Hamburgo, Alemanha). Nove modelos de Combitips® de volumes variados (0,1; 0,2; 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 25,0 e 50,0 mL) estão comercialmente disponíveis, todos compatíveis com a seringa impressa em 3D proposta neste trabalho. O sistema, portanto, oferece uma ampla faixa de volumes dispensáveis (0,1 µL a 50 mL), suportando até 5.000 configurações diferentes de volume, com incrementos mínimos de

100 nanolitros (0,1  $\mu\text{L}$ ). Quando a seringa (Combitip®) é substituída, o software deve ser atualizado com o volume correspondente, ajustando automaticamente o deslocamento do êmbolo, o que garante a dosagem precisa das soluções.

### **3.4 Célula BIA impressa em 3D com detecção eletroquímica**

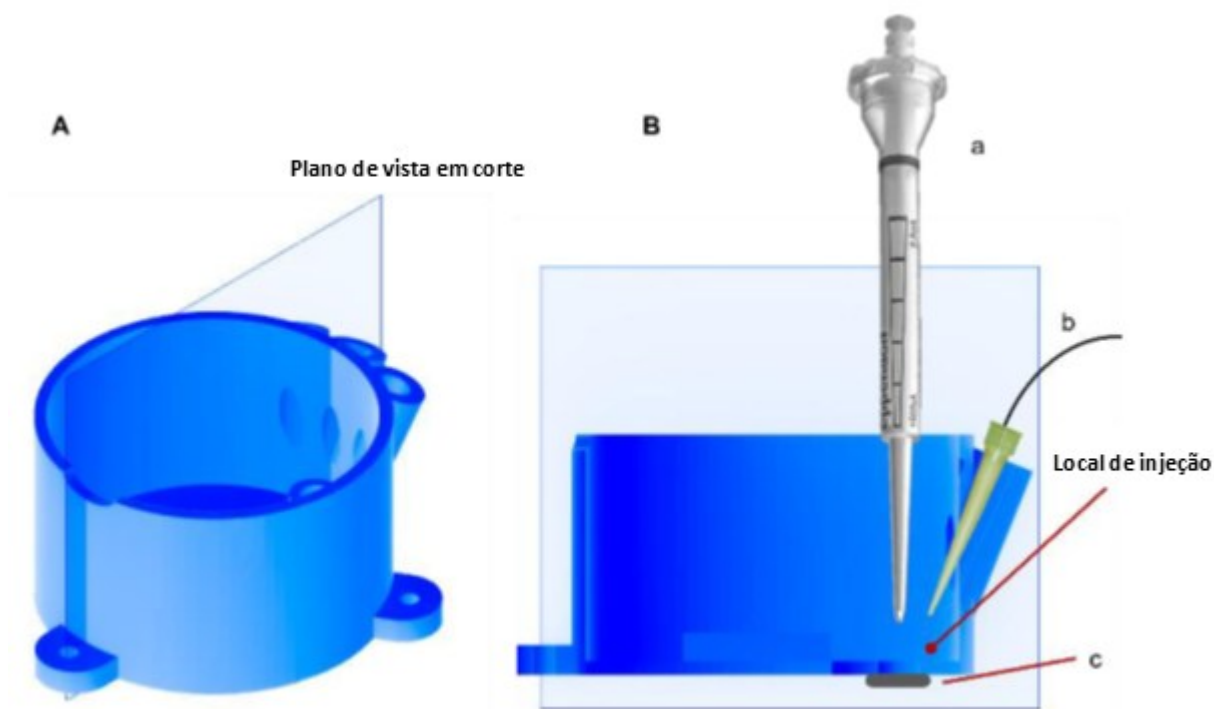
A célula BIA impressa em 3D para detecção eletroquímica (Figura 4) foi fabricada utilizando filamento de acrilonitrila butadieno estireno (ABS), com base em um projeto semelhante ao descrito em publicação anterior (CARDOSO et al., 2018). De acordo com esse projeto, o eletrodo de trabalho (placa de BDD de  $1 \times 1 \text{ cm}$ ) ou o eletrodo indicador (placa de Ag/AgCl de  $1 \times 1 \text{ cm}$ ) é fixado à célula BIA utilizando três parafusos metálicos. Esses eletrodos são montados sobre um anel de borracha (O-ring) preso à base da célula, que atua tanto como vedação para evitar o vazamento de solução quanto para na definição da área geométrica do eletrodo. Na versão anterior da célula BIA impressa em 3D, os eletrodos de trabalho e de referência estavam posicionados em furos localizados na tampa superior da célula. No entanto, para permitir o acesso desobstruído da seringa montada no sistema automático de movimento XYZ, os eletrodos auxiliar e de referência foram realocados para a parede lateral da célula BIA (Figuras 4C e 4D). Uma mini-bomba peristáltica de aquário, controlada automaticamente via software (incluindo temporização de liga/desliga e ajuste de vazão), foi utilizada para remover a solução da superfície do eletrodo imediatamente após o procedimento de injeção, recirculando o eletrólito de suporte do interior da célula BIA diretamente sobre a superfície do eletrodo de trabalho, restaurando rapidamente o sinal de fundo. A Figura 5 mostra a posição da ponteira da seringa (Combitip®) durante o processo de injeção, bem como o ponto de entrada da solução introduzida pela mini-bomba peristáltica, que auxilia na remoção rápida da solução injetada da proximidade da superfície do eletrodo.

**Figura 4.** Diagrama esquemático dos componentes da célula BIA impressa em 3D com detecção eletroquímica: **(A)** Tampa da célula, mostrando os orifícios para o procedimento de injeção (a) e inserção da tubulação da bomba de aquário (b). **(B)** Corpo da célula (6,7 cm de diâmetro e 5,2 cm de altura), mostrando três orifícios na parede para os eletrodos de referência e auxiliar (d) e entrada da solução via bomba peristáltica para remoção da solução da superfície do eletrodo (c). **(C)** Base da célula mostrando um encaixe para posicionamento de uma placa de aço (e - contato elétrico do eletrodo) e o posicionamento do eletrodo de trabalho (f).



Fonte: Autora

**Figura 5.** Vista superior (A) e lateral (B) da célula BIA eletroquímica impressa em 3D.



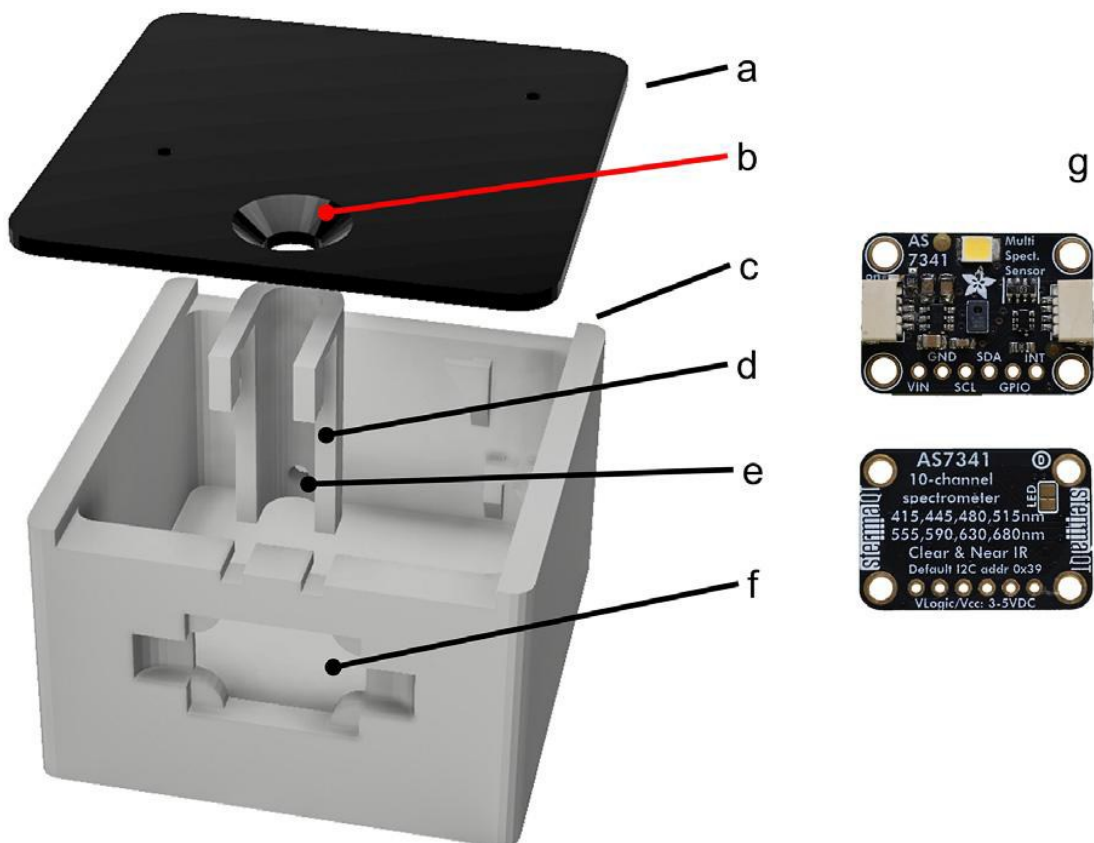
Fonte: Autora

### 3.5 Célula BIA impressa em 3D com detecção colorimétrica

A compatibilidade das células BIA com espectrofotometria foi inicialmente demonstrada por Wang e Angnes (1993). Nesse método, volumes de amostra precisamente controlados são injetados por meio de uma pipeta eletrônica em um compartimento modificado de um espectrofotômetro convencional. A Figura 6 apresenta um diagrama esquemático de uma célula BIA compacta impressa em 3D projetada para detecção colorimétrica. Essa configuração foi rapidamente prototipada, integrando um sensor de cor multicanal (MACHADO et al., 2024) em uma janela de vidro montada na parede lateral da célula BIA de formato quadrado (Figura 6f). A célula BIA compacta foi posicionada dentro da área operacional do robô de manipulação de líquidos, com soluções de teste introduzidas através de um canal de entrada alinhado

paralelamente ao sensor dentro da célula. Três segundos após a injeção da amostra, uma mini-bomba peristáltica de aquário foi ativada em modo de aspiração para remover eficientemente a solução da zona de detecção. Uma segunda mini-bomba peristáltica foi utilizada para restaurar o volume da solução na célula BIA, introduzindo água deionizada. Tanto o procedimento de injeção quanto a operação das mini-bombas peristálticas foram precisamente controlados por software, permitindo temporização e manipulação de fluidos com alta precisão. O sensor de cor AS7341 utilizado neste estudo mede simultaneamente oito canais discretos de luz visível (415, 445, 480, 515, 555, 590, 630 e 680 nm) em tempo real. Para a medição óptica, o canal ideal foi selecionado com base na proximidade do comprimento de onda de máxima reflectância do analito-alvo, garantindo medições precisas e confiáveis.

**Figura 6.** Diagrama esquemático dos componentes da célula BIA impressa em 3D com detecção colorimétrica. **(a)** Tampa da célula; **(b)** orifício de injeção; **(c)** corpo da célula; **(d)** canal interno; **(e)** conexão para bomba utilizada na remoção da solução próxima ao sensor de cor; **(f)** janela de vidro óptico para alinhamento preciso do sensor de cor; **(g)** vistas frontal e traseira do sensor colorimétrico AS7341.



Fonte: Autora

### 3.6 Software

O software utilizado para o controle do sistema foi desenvolvido em nosso grupo de pesquisa pelo engenheiro elétrico Teodoro Terra utilizando a linguagem de programação Python, de código aberto, com uma interface gráfica de usuário (GUI) que opera a máquina via comandos G-code. Atualmente, o software não está disponível para distribuição pública. A aplicação permite comunicação direta com a máquina por meio da transmissão de comandos

pela porta serial e fornece ferramentas para criar, editar e gerenciar rotinas de trabalho, mapas de componentes e configurações do sistema (incluindo ponteiras de seringa e parâmetros da máquina). Esta seção descreve as principais funcionalidades e componentes da implementação atual do software.

**Interface gráfica de usuário (GUI):** A interface gráfica foi desenvolvida utilizando a biblioteca PySide, que permite a criação de elementos interativos, como janelas, botões, listas, gráficos e widgets (componentes gráficos) dinâmicos. A janela principal possui múltiplas abas e controles, permitindo aos usuários interagir com a máquina, carregar arquivos G-code, projetar rotinas personalizadas e configurar parâmetros do sistema.

**Conexão serial:** A aplicação conecta-se à placa de controle via porta serial. Os usuários podem selecionar a porta desejada e configurar a taxa de transmissão (baud rate) para estabelecer a conexão. Os comandos G-code podem ser enviados manualmente ou automaticamente por meio de um arquivo carregado.

**Gerenciamento de rotinas:** Os usuários podem criar, editar e excluir rotinas de trabalho. Cada rotina pode incluir sequências de instruções, como loops de aplicação, coleta de amostras, mistura, pausas e scripts G-code personalizados. As rotinas são armazenadas em um banco de dados (usando o módulo Pickle) e podem ser vinculadas a um mapa de componentes específico.

**Mapas de componentes:** A aplicação permite a criação e edição de mapas de componentes, que definem o layout físico dos componentes na mesa de trabalho da máquina. Cada componente possui coordenadas (X, Y, Z) e dimensões específicas (largura, altura, etc.), utilizadas para gerar os comandos G-code correspondentes.

**Configuração de ponteiras para volumes variáveis e parâmetros:** Os usuários podem personalizar ponteiras em formato de seringa (Combitips®) com parâmetros operacionais, incluindo faixa de volume, fatores de calibração, margens de segurança, inversão de direção e protocolos de descarte de resíduos. Além disso, configurações gerais da máquina, como velocidades de movimento dos eixos X, Y, Z e da seringa, são configuráveis.

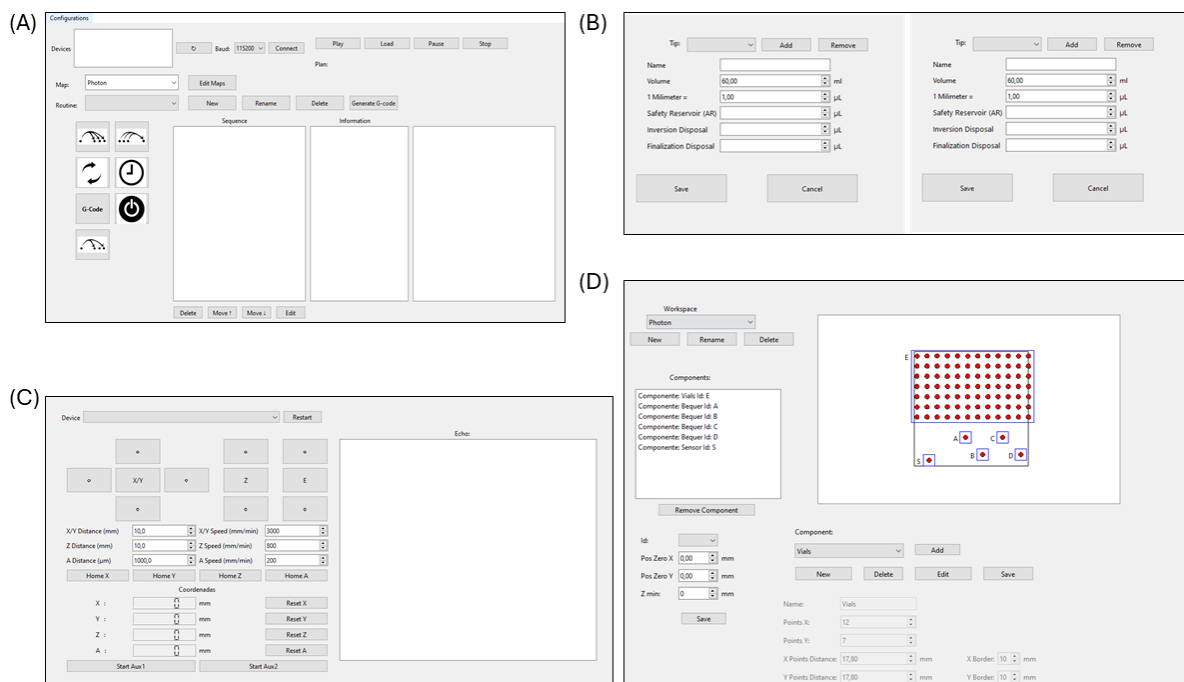
**Geração de G-code:** A aplicação converte rotinas e mapas de componentes em comandos G-code, que podem ser transmitidos à máquina. Esses comandos incluem movimentos dos eixos, extrusão de material, pausas e ativação de dispositivos auxiliares, como bombas e LEDs.

**Controle manual:** O módulo de controle manual permite a manipulação direta dos eixos da máquina (X, Y, Z e A), inicialização de posições e ativação de dispositivos periféricos (como bombas e sensores) por meio de um painel dedicado na interface gráfica.

**Limpeza automática das ponteiras:** O sistema automatiza a autolimpeza entre mudanças de solução, utilizando ponteiras do tipo seringa. O software executa um protocolo de limpeza que aspira uma solução de limpeza, descarta resíduos e aspira ar para eliminar bolhas ou contaminantes remanescentes. Esse ciclo pode ser repetido iterativamente para garantir a remoção completa de resíduos e prevenir contaminação cruzada entre soluções sucessivas.

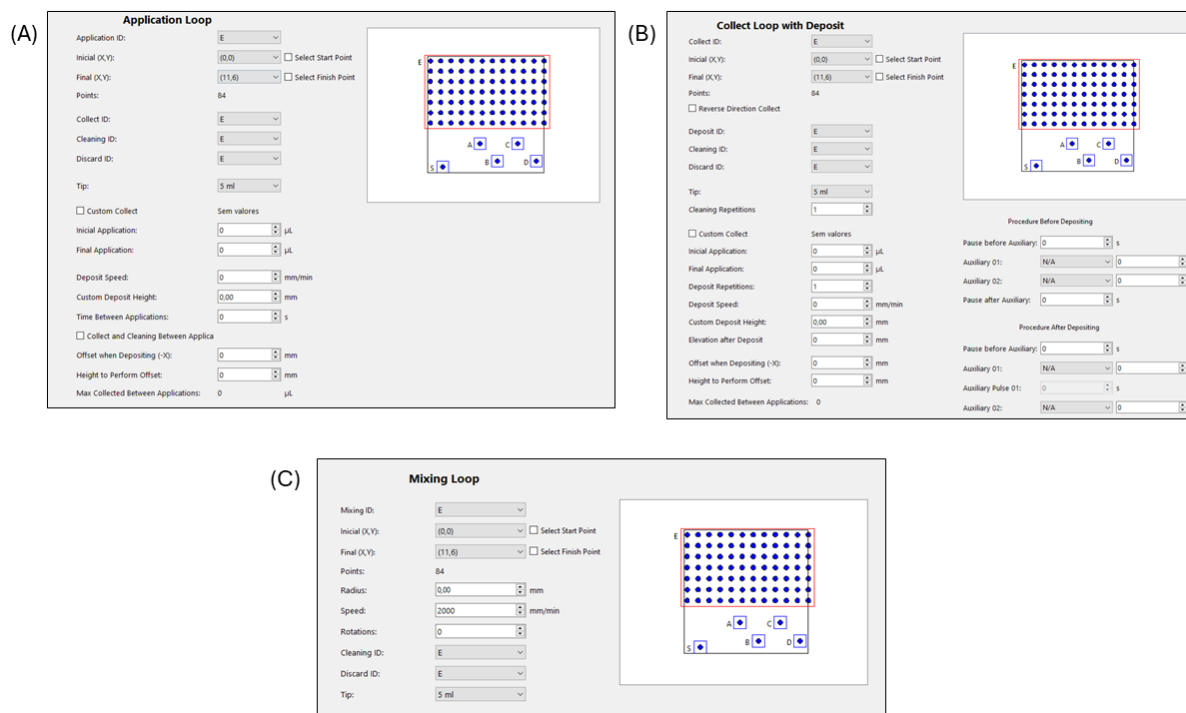
Capturas de tela do software de controle do robô de manipulação de líquidos, juntamente com informações de uso, são apresentadas nas Figuras 7 e 8.

**Figura 7.** (A) Interface principal do software de controle. (B) GUI para ajuste dos parâmetros de movimento. (C) Interface de controle manual para ajuste fino dos movimentos da máquina, permitindo o posicionamento e a realização de testes operacionais. (D) Interface para configuração e armazenamento das coordenadas cartesianas dos componentes.



Fonte: Autora

**Figura 8. (A)** Interface de configuração do ciclo de aplicação. **(B)** Interface de configuração do ciclo de coleta. **(C)** Interface para criação de protocolos detalhados de mistura automatizada de líquidos.



Fonte: Autora

### 3.7 Desenvolvimento de células colorimétricas para análise de soluções em gotas ou no interior da ponteira da seringa

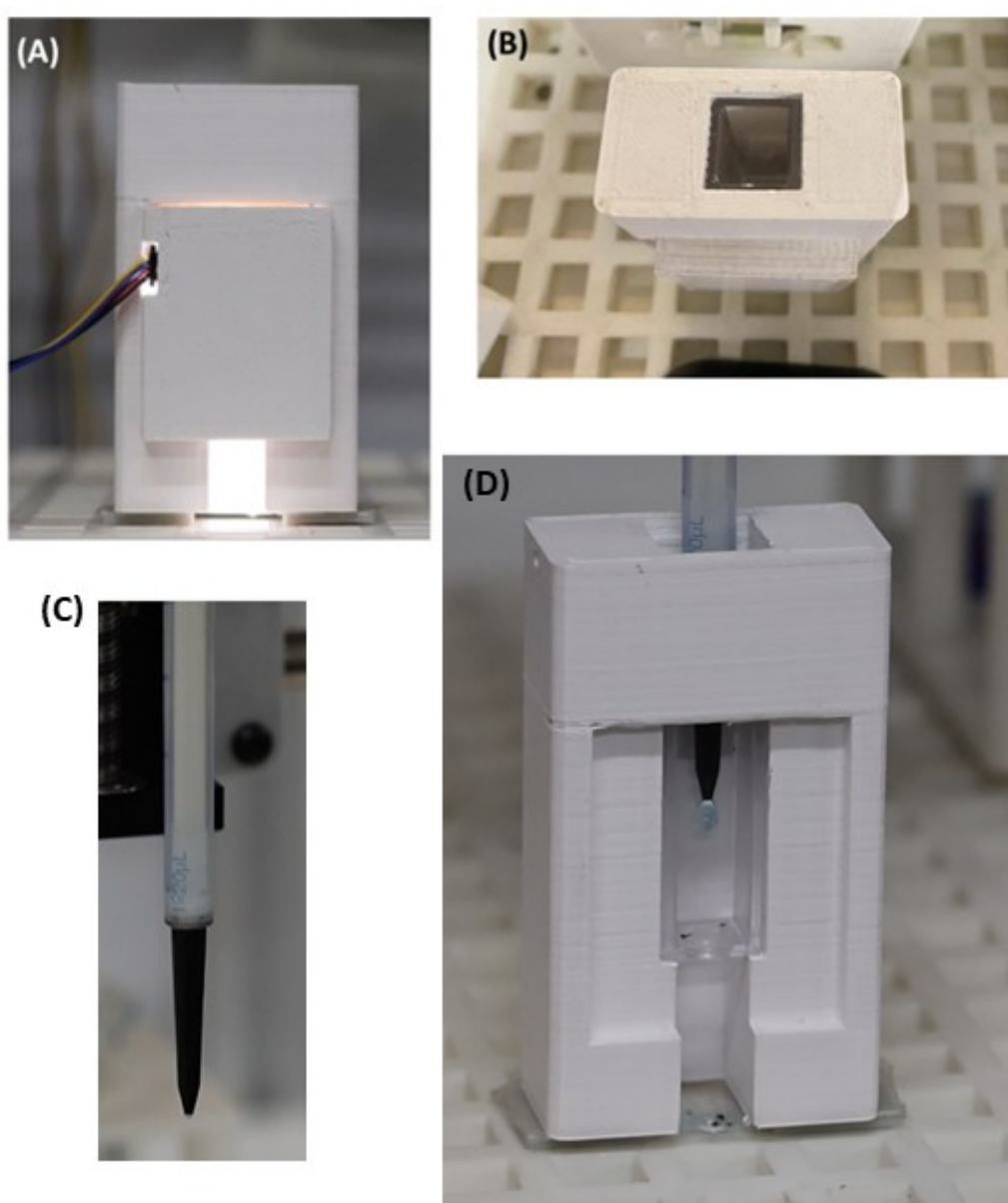
Com o objetivo de viabilizar análises colorimétricas miniaturizadas, empregando pequenos volumes de amostra, utilizando a plataforma automatizada de manipulação de líquidos, foram desenvolvidas duas diferentes configurações adicionais de células ópticas fabricadas por manufatura aditiva (impressão 3D). Essas configurações foram projetadas para avaliar diferentes estratégias de detecção óptica compatíveis com a plataforma automatizada. Os dispositivos foram projetados para utilização em conjunto com um sensor colorimétrico digital AS7343 (ams OSRAM, Premstätten, Áustria), integrado a um sistema de aquisição e processamento de dados baseado em Raspberry Pi, responsável pela aquisição e pelo processamento dos sinais analíticos.

O sensor AS7343 consiste em um detector multiespectral de 14 canais equipado com filtros ópticos de interferência, o que permite medições simultâneas nas regiões do ultravioleta próximo, do visível e do infravermelho próximo (aproximadamente 380–1000 nm). O dispositivo também possui canais auxiliares para medição de luz total (clear) e detecção de cintilação luminosa (flicker), possibilitando a obtenção de informações espectrais em diferentes faixas de comprimento de onda.

Inicialmente, foi desenvolvida uma célula óptica destinada à aquisição de sinais espectrais de gotas contendo a mistura reacional (Figura 9). Nessa configuração, as amostras e reagentes eram manipulados pela plataforma robótica e homogeneizados por ciclos sucessivos de aspiração e dispensação. Após o desenvolvimento da reação colorimétrica, uma alíquota da solução era dispensada na forma de gota sobre a região de leitura, posicionada acima do sensor colorimétrico, onde era realizada a aquisição o sinal analítico era adquirido.

Durante a utilização dessa configuração, observou-se que o sensor colorimétrico também era capaz de registrar sinais da solução presente no interior da própria ponteira utilizada pelo sistema de manipulação de líquidos. Dessa forma, a mesma célula óptica inicialmente desenvolvida para análise em gotas passou a ser empregada para medições diretamente na ponteira, dispensando a etapa de formação e posicionamento da gota para aquisição do sinal analítico.

**Figura 9.** Imagens da célula óptica desenvolvida por impressão 3D para detecção colorimétrica de gotas. **(A)** Célula óptica na configuração fechada; **(B)** vista superior, evidenciando a região de posicionamento da amostra; **(C)** ponteira de micropipeta pintada de preto para a detecção colorimétrica das gotas; e **(D)** célula óptica na configuração aberta, mostrando a região interna onde é realizada a detecção.



Fonte: Autora

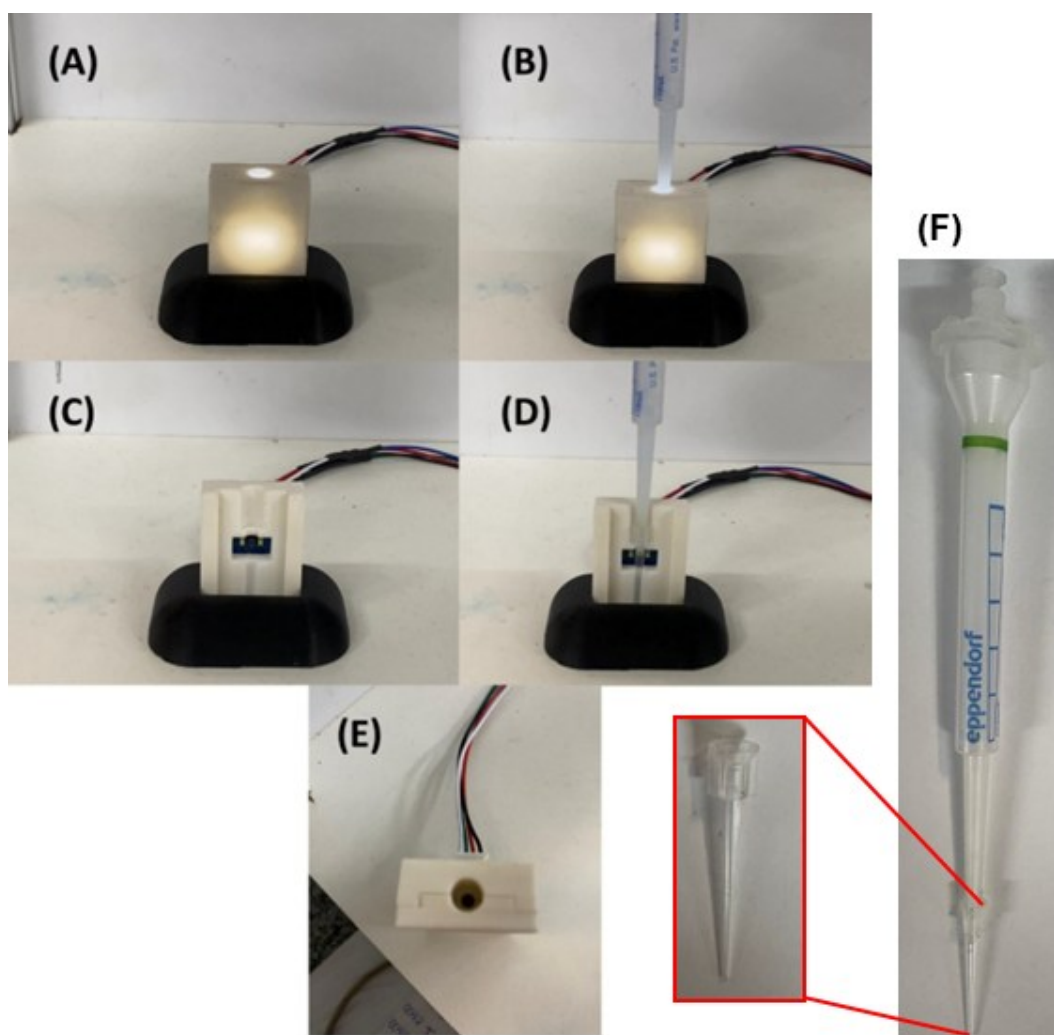
Posteriormente, foi desenvolvida uma nova célula óptica, fabricada por impressão 3D, es destinada às análises diretamente na ponteira. O dispositivo foi projetado para promover o posicionamento reprodutível da ponteira sobre a região ativa do sensor colorimétrico e reduzir a interferência da iluminação externa. Para isso, foram incorporados mecanismos de alinhamento e blindagem óptica, com o objetivo de minimizar a incidência de luz ambiente durante as medições e garantir maior estabilidade na aquisição dos sinais analíticos.

A configuração final consistiu em uma célula óptica compacta e projetada especificamente para acomodar a ponteira transparente utilizada pela plataforma automatizada (Figura 10). Nessa configuração, a ponteira atua simultaneamente como recipiente da solução e célula de análise, dispensando a transferência da amostra para cubetas ou outros recipientes. O dispositivo possui um sistema de encaixe que garante o posicionamento preciso da ponteira em frente ao sensor colorimétrico, assegurando condições reprodutíveis para a aquisição dos sinais de reflectância.

As Figuras 10A e 10B mostram o dispositivo em configuração fechada, sem e com a inserção da ponta da seringa (“combitip”), respectivamente. As Figuras 10C e 10D apresentam a célula aberta, evidenciando o posicionamento da ponteira e do sensor colorimétrico durante as medições. A Figura 10E mostra uma vista superior do dispositivo, destacando o orifício utilizado para o posicionamento da ponteira. Durante as análises, a solução permanecia confinada no interior da ponteira posicionada em frente ao sensor, permitindo a aquisição direta da resposta colorimétrica. O sinal analítico foi obtido por medidas de reflectância, expresso como  $-\log(I/I_0)$ , em que  $I$  corresponde ao sinal registrado para a amostra e  $I_0$  ao sinal obtido para o branco analítico preparado com água deionizada.

Paralelamente ao desenvolvimento das células ópticas, a arquitetura eletrônica da plataforma foi atualizada por meio da substituição do sistema originalmente baseado em Arduino por um sistema baseado em Raspberry Pi. Essa modificação permitiu a integração dos módulos de movimentação, detecção colorimétrica e processamento de dados em um único sistema de controle, possibilitando a operação automatizada das etapas de manipulação de líquidos e detecção colorimétrica.

**Figura 10.** Imagens da célula óptica fabricada por impressão 3D, projetada para leitura de soluções diretamente na ponteira. As imagens (A) e (B) mostram a célula em configuração fechada, com e sem a inserção da ponta da seringa, respectivamente; (C) e (D) apresentam a célula aberta, demonstrando o modo de análise, também com e sem a ponta da seringa; e (E) exibe a vista superior da célula, destacando o orifício com diâmetro compatível com o da ponta da seringa, projetado para minimizar a entrada de luz externa. (F) Adaptação desenvolvida para a realização de análises diretamente na ponteira, consistindo na acoplagem de uma seringa (Combitip de 2,5 mL) a uma ponteira de micropipeta de 10 µL.



Fonte: Autora

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Avaliação do desempenho do módulo da bomba de seringa

Inicialmente, o desempenho do módulo de bomba de seringa, fabricado em laboratório por impressa 3D foi avaliado em comparação com o de uma pipeta eletrônica comercial (Eppendorf Multipette® E3). Em ambos os sistemas, foi utilizada a mesma ponteira do tipo seringa(Combitip® Eppendorf). A Tabela 2 apresenta os resultados obtidos para diferentes volumes dispensados (50,0; 100,0; 150,0; 200,0; 500,0 e 1000,0  $\mu\text{L}$ ), utilizando a mesma ponteira (Combitip®, capacidade total de 2,5 mL) em ambos os sistemas. Conforme apresentado na Tabela 2, o módulo de bomba de seringa fabricado por impressão 3D demonstrou desempenho comparável ao da pipeta eletrônica comercial, exibindo erros inferiores a 1,7% em todos os volumes avaliados.

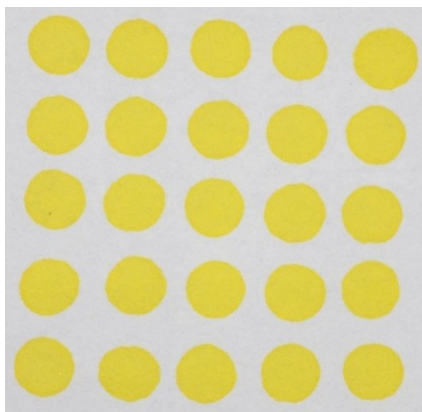
**Tabela 2.** Comparação do desempenho entre o módulo de bomba de seringa fabricado por impressão 3D e uma pipeta eletrônica comercial, utilizando ponteiras Combitip® de 2,5 mL, para diferentes volumes dispensados (n = 5).

| Volume<br>( $\mu\text{L}$ ) | Módulo de seringa |      | Pipeta comercial |      |
|-----------------------------|-------------------|------|------------------|------|
|                             | Massa             | Erro | Massa            | Erro |
|                             | (mg)              | %    | (mg)             | %    |
| 50                          | 49,61             | -0,8 | 48,91            | -2,1 |
| 100                         | 101,72            | +1,7 | 98,43            | -1,6 |
| 150                         | 152,33            | +1,6 | 148,68           | -0,9 |
| 200                         | 202,24            | +1,1 | 198,76           | -0,6 |
| 500                         | 501,01            | +0,2 | 497,90           | -0,4 |
| 1000                        | 1006,11           | +0,6 | 992,74           | -0,7 |

Além da precisão volumétrica, avaliou-se também a precisão de posicionamento ao longo dos eixos X, Y e Z na área operacional do sistema, definida pela área de impressão do modelo de impressora 3D utilizado, onde ocorre a dispensação do volume programado. A precisão do sistema automatizado é demonstrada no Vídeo 1 (IQ-UFU; NUPE, 2025a), no qual gotas de 5,0  $\mu\text{L}$  são dispensadas sucessivamente utilizando uma ponteira Combitip® de 2,5 mL (2.500,0  $\mu\text{L}$ ), formando a palavra “NuPE” por sobreposição de gotas (primeiro gotas azuis, depois gotas laranjas), resultando em um volume final de 10,0  $\mu\text{L}$  em cada posição. Como pode ser observado, o padrão visual de sobreposição das gotas apresenta elevada reprodutibilidade, evidenciando a elevada precisão de posicionamento do sistema.

A capacidade do sistema automatizado de manipular pequenos volumes de solução também é ilustrada na Figura 11, na qual 2,0  $\mu\text{L}$  de uma solução de corante amarelo foram dispensados sobre uma folha de papel utilizando uma ponteira Combitip® de volume total de 100,0  $\mu\text{L}$ . Após a secagem, o desvio padrão relativo dos diâmetros dos pontos foi de 2,8% ( $n = 25$ ). Esse resultado evidencia o elevado potencial do sistema automatizado proposto para a fabricação de dispositivos analíticos baseados em papel com alta reprodutibilidade.

**Figura 11.** Imagens dos pontos formados em uma folha de papel sulfite após a deposição e secagem de 2,0  $\mu\text{L}$  de uma solução de corante amarelo.



Fonte: Autora

#### 4.2 Desempenho analítico do sistema de manipulação de líquidos (NuPE-Robot)

Posteriormente, como prova de conceito, o desempenho analítico do sistema automatizado de manipulação de líquidos (NuPE-Robot) foi avaliado por meio da construção de curvas de calibração para seis analitos, empregando diferentes métodos de detecção, incluindo colorimetria, amperometria e potenciometria, todos integrados a células BIA impressas em 3D. Os analitos Fe (III), fosfato, nitrito e glicose foram quantificados por detecção colorimétrica; o paracetamol, por amperometria; e o cloreto, por potenciometria. As células BIA impressas em 3D foram selecionadas como plataforma de detecção devido à sua simplicidade construtiva, reprodutibilidade e compatibilidade com a arquitetura mecânica do sistema automatizado vertical. A seringa foi acoplada ao eixo Z da plataforma XYZ, permitindo a realização de injeções verticais sobre a célula, de maneira análoga ao princípio de funcionamento da análise por injeção em batelada (BIA).

A Figura 12 apresenta os sinais obtidos para as detecções eletroquímicas, resultantes de injeções sucessivas de soluções com concentrações crescentes, sem a realização de otimizações

de parâmetros como volume e velocidade de injeção, entre outros. Para a avaliação do desempenho analítico, foram considerados parâmetros fundamentais, incluindo a sensibilidade (definida como a inclinação da curva de calibração), a faixa linear, o limite de detecção (LOD) e o limite de quantificação (LOQ). Os valores de LOD e LOQ foram calculados conforme as diretrizes da IUPAC, utilizando a expressão  $3sd/s$  para o LOD e  $10sd/s$  para o LOQ, em que  $s$  representa a inclinação da curva de calibração e  $sd$  o desvio padrão do branco ( $n = 10$ ).

Nas análises eletroquímicas, o sistema apresentou elevada precisão e desempenho consistente na detecção de paracetamol por amperometria (Figura 12A) e de cloreto por potenciometria de circuito aberto (Figura 12B). O paracetamol, também denominado acetaminofeno, é o analgésico mais utilizado no mundo, sendo recomendado pela Organização Mundial da Saúde (OMS) como terapia de primeira linha para alívio da dor e redução da febre (ENNIS et al., 2015; VIEIRA et al., 2024). Dessa forma, o controle de qualidade de rotina na indústria farmacêutica é essencial para assegurar sua dosagem correta, garantindo a eficácia terapêutica e a segurança do consumidor.

O paracetamol foi detectado utilizando diamante dopado com boro (BDD) como eletrodo de trabalho, operando a um potencial aplicado de +1,0 V vs. Ag|AgCl|KCl(sat.), com um fio de platina como eletrodo auxiliar, em tampão acetato 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pH 4,7). A resposta obtida apresentou excelente linearidade na faixa de 2,5 a 25,0 mg L<sup>-1</sup> (coeficiente de determinação  $R^2 = 0,999$ ), com LOD de 0,22 mg L<sup>-1</sup> e LOQ de 0,73 mg L<sup>-1</sup> (Figura 12A). O Vídeo 2 (IQ-UFU; NUPE, 2025b) demonstra a operação do robô de manipulação de líquidos durante injeções em triplicata de soluções de paracetamol com concentrações crescentes, juntamente com o amperograma BIA correspondente registrado em função do tempo. Nesse experimento, utilizou-se uma plataforma fixa impressa em 3D, projetada para acomodar uma

placa de 96 vials (frascos) de 2 mL, quatro suportes para béqueres e uma célula BIA, esta última utilizada como sistema de detecção.

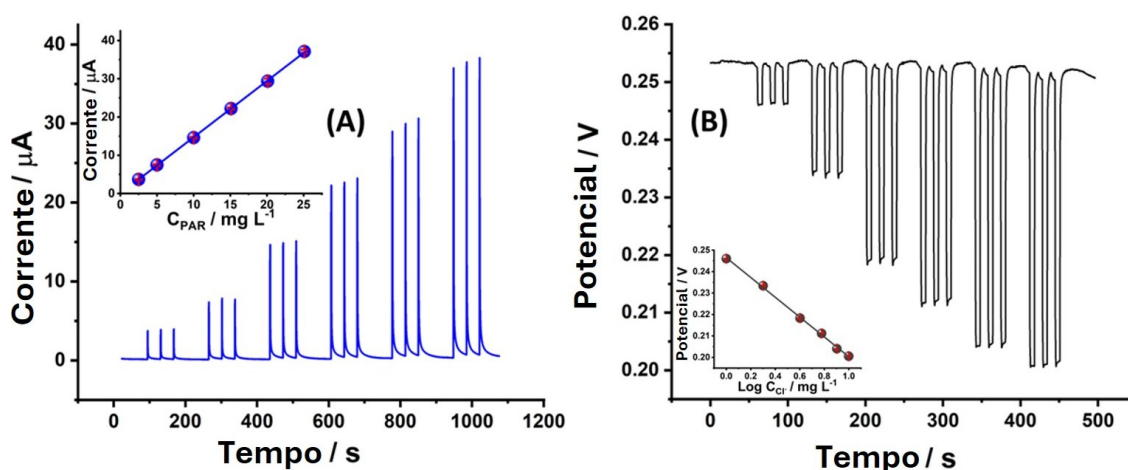
De forma análoga, os íons cloreto encontram-se naturalmente presentes em diversas matrizes, incluindo água, alimentos e solo (WU et al., 2021; SZKLAREK; GÓRECKA; WOJTAL-FRANKIEWICZ, 2022). Embora algumas águas naturais apresentem concentrações intrinsecamente elevadas de cloreto, atividades antrópicas e processos industriais, como a produção de sabão, sal, álcalis e alimentos conservados, têm contribuído para o aumento de seus níveis no ambiente, podendo causar impactos adversos à fauna e à flora (SZKLAREK; GÓRECKA; WOJTAL-FRANKIEWICZ, 2022; PROSSER et al., 2017). Assim, a determinação de cloreto é essencial tanto para o monitoramento rotineiro da qualidade da água quanto para a avaliação de potenciais impactos ambientais.

A determinação potenciométrica de cloreto utilizando o sistema proposto apresentou resposta linear na faixa de 1,0 a 10,0 mg L<sup>-1</sup> ( $R^2 = 0,999$ ), com LOD de 0,004 mg L<sup>-1</sup> e LOQ de 0,012 mg L<sup>-1</sup> (Figura 12B). Medidas potenciométricas em sistemas de fluxo apresentam desafios particulares, pois devem ser conduzidas em condições próximas ao equilíbrio para garantir a relação linear entre o logaritmo da concentração do analito e o potencial medido (DASILVA et al., 2005). Essa condição é especialmente crítica em baixas concentrações, quando é necessário um tempo de contato mais prolongado entre o eletrodo e a solução para estabilização do sinal.

Com o sistema hidrodinâmico automatizado desenvolvido, esse requisito pôde ser controlado com precisão, uma vez que o sistema permanecia em repouso por cinco segundos após cada injeção de uma alíquota pela bomba de seringa (resultando em picos retangulares observados na Figura 12B). Após esse intervalo, uma mini-bomba peristáltica de aquário era acionada pelo software, removendo a solução da interface eletrodo–solução. Caso um sistema

BIA manual tivesse sido utilizado, a execução reprodutível desse procedimento seria consideravelmente mais complexa. No entanto, com o sistema automatizado proposto, a operação foi realizada de maneira simples e reprodutível, por meio da placa de interface e do software desenvolvido em linguagem Python.

**Figura 12.** (A) BIA-amperograma registrado durante injeções sucessivas de soluções de paracetamol com concentrações crescentes. (B) BIA-potenciograma registrado durante injeções sucessivas de soluções de cloreto com concentrações crescentes.

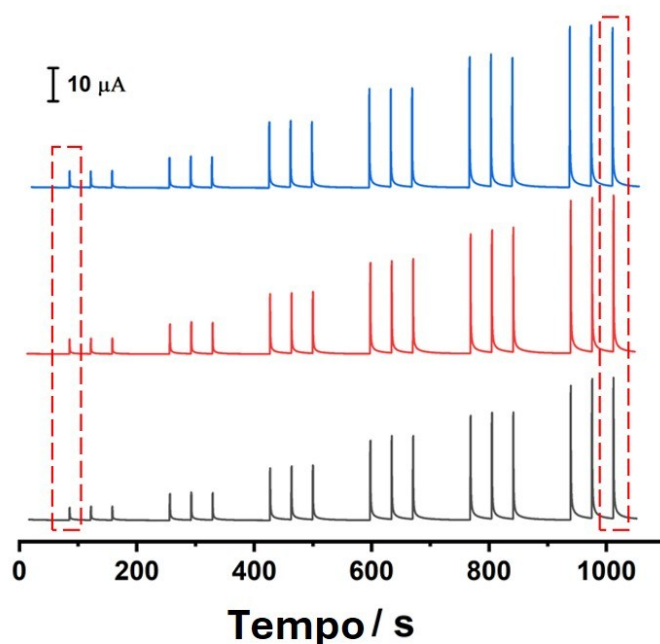


Fonte: Autora

Para avaliar adicionalmente a robustez do sistema de manipulação de líquidos com detecção eletroquímica, foi conduzido um experimento destinado a examinar simultaneamente parâmetros operacionais fundamentais, incluindo preparação da solução, volume de injeção, taxa de dispensação e reprodutibilidade do movimento nos eixos XYZ da ponteira da seringa entre as soluções de teste e o detector, com ênfase na consistência da distância entre a ponteira e a superfície do eletrodo em cada injeção.

A Figura 13 apresenta três BIA-amperogramas independentes e sequenciais obtidos a partir de injeções sucessivas de soluções de paracetamol com concentrações crescentes (2,5–25,2 mg L<sup>-1</sup>). A partir desses dados, foram construídas três curvas de calibração independentes, resultando em coeficiente de determinação médio de  $R^2 = 0,9993 \pm 0,0003$ , inclinação de  $1,453 \pm 0,132 \mu\text{A L mg}^{-1}$  e desvios padrão relativos entre 1,6 e 2,5% para nove replicatas de cada uma das seis soluções padrão (2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 e 25,0 mg L<sup>-1</sup>). Os amperogramas apresentados na Figura 13 demonstram também a elevada precisão temporal das injeções, evidenciada pela consistência dos tempos registrados nos três experimentos. Esses resultados demonstram a alta precisão, reprodutibilidade e confiabilidade do sistema de manipulação de líquidos automatizado proposto.

**Figura 13.** Três amperogramas sequenciais e independentes obtidos por BIA durante injeções sucessivas de soluções de paracetamol com concentrações crescentes.



Fonte: Autora

Os métodos colorimétricos são amplamente empregados na análise de diversos analitos devido à sua simplicidade operacional, baixo custo e adequada sensibilidade, características que os tornam especialmente apropriados para aplicações em matrizes ambientais, industriais e biomédicas (CHEN et al., 2023). No presente estudo, esses métodos foram implementados com êxito no sistema automatizado utilizando célula BIA impressa em 3D como plataforma de detecção, demonstrando desempenho analítico satisfatório, evidenciado pelas respostas obtidas dentro das faixas de concentração estabelecidas para cada analito.

Durante os ensaios colorimétricos, foram construídas curvas de calibração iniciais, sem otimização prévia de parâmetros como volume de injeção, velocidade de injeção, distância entre a ponteira e o sensor colorimétrico e tempo de parada da mini-bomba peristáltica de aquário no momento da injeção. Posteriormente, curvas de calibração obtidas após a otimização destes parâmetros operacionais também foram obtidas. Esta abordagem permitiu uma comparação objetiva do desempenho do sistema antes e depois da otimização dos parâmetros. A Figura 14 apresenta os resultados dos sinais registrados pelo sensor colorimétrico em função do tempo, obtidos com células BIA para os ensaios colorimétricos. A figura mostra as curvas registradas durante injeções sucessivas de soluções com concentrações crescentes, realizadas sem a otimização prévia.

A determinação de ferro em amostras de água é fundamental em função dos riscos ambientais e à saúde humana associados a concentrações elevadas desse elemento. O excesso de ferro pode causar desconforto gastrointestinal, danos a órgãos e aumento do risco de doenças crônicas. Além disso, águas com teores elevados de ferro podem obstruir sistemas de irrigação e comprometer o crescimento vegetal (ABED et al., 2024). A determinação de Fe(III) foi realizada após complexação com íons tiocianato em meio altamente ácido, com detecção da

reflectância em 480 nm. Nos ensaios conduzidos sem otimização dos parâmetros operacionais, a curva de calibração apresentou linearidade adequada na faixa de 1,0 a 10,0 mg L<sup>-1</sup>, com coeficiente de determinação  $R^2 = 0,999$  e valores de LOD e LOQ de 0,29 e 0,95 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente (Figura 14A).

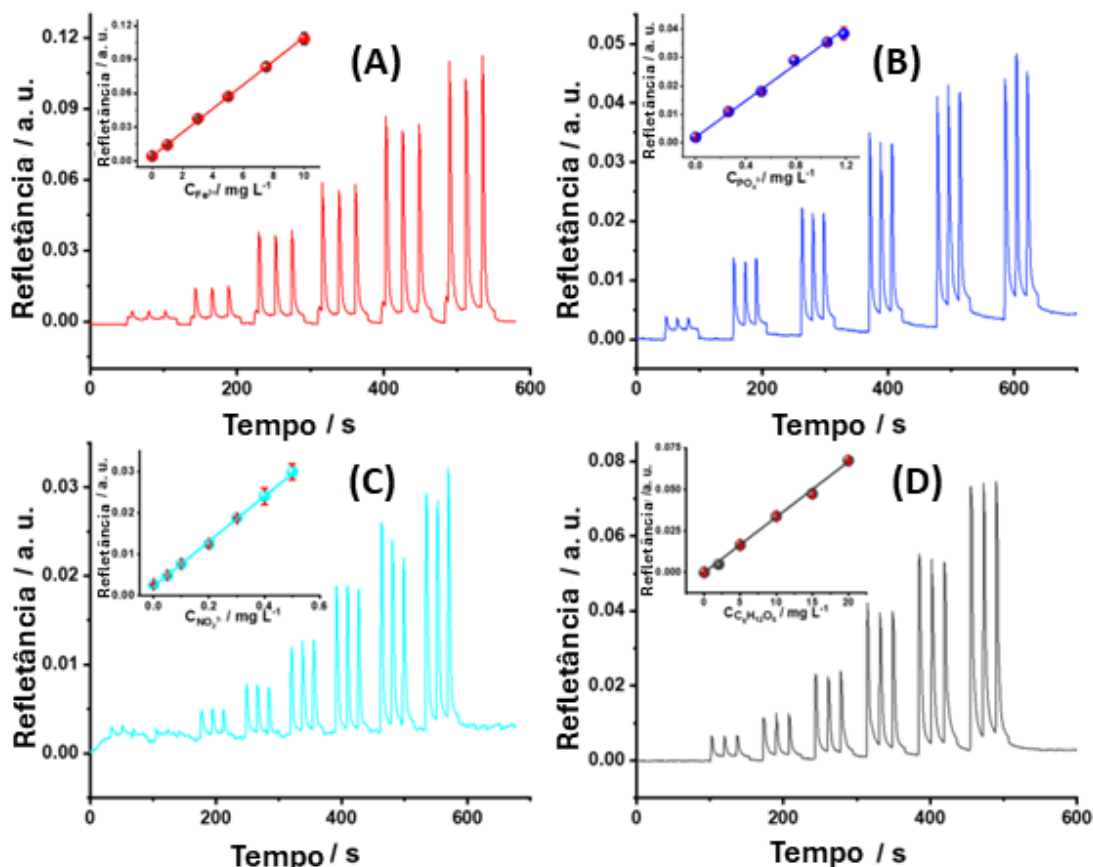
O fósforo, encontrado predominantemente na forma de fosfato, é um nutriente essencial para os ecossistemas aquáticos; contudo, níveis excessivos podem ocasionar eutrofização, crescimento descontrolado de algas e plantas aquáticas, resultando na redução do oxigênio dissolvido e em alterações na biomassa e na composição das espécies. Esse problema ambiental persistente é geralmente causado pelo escoamento de efluentes industriais, esgoto doméstico e águas provenientes de áreas agrícolas e urbanas (NGATIA; TAYLOR, 2019). O monitoramento dos níveis de fosfato é, portanto, crucial para prevenir a degradação da qualidade da água e a consequente perda de biodiversidade aquática. A determinação de fosfato foi conduzida utilizando o método do ácido ascórbico, no qual o fosfato reage com molibdato de amônio em meio ácido para formar um complexo fosfomolibdático, posteriormente reduzido ao denominado azul de molibdênio. A reflectância foi medida em 630 nm. Nos ensaios realizados sem otimização dos parâmetros operacionais, a curva de calibração apresentou linearidade adequada na faixa de 0,26 a 1,18 mg L<sup>-1</sup> ( $R^2 = 0,999$ ), com LOD de 0,07 mg L<sup>-1</sup> e LOQ de 0,24 mg L<sup>-1</sup> (Figura 14B).

Os ânions nitrito e nitrato estão entre as espécies inorgânicas mais comumente encontradas na água e no solo. O nitrito se origina da oxidação biológica do amônio, podendo ser subsequentemente convertido em nitrato. Concentrações elevadas de nitrito em solos, efluentes industriais e águas subterrâneas representam risco à saúde humana, uma vez que o nitrito pode reagir com aminas, originando N-nitrosaminas, o quais são compostos reconhecidamente carcinogênicos (FRAIHAT, 2016). Dessa forma, o monitoramento de nitrito

é essencial, pois sua ingestão em excesso está associada a distúrbios cardiovasculares e ao aumento do risco de câncer. A determinação de nitrito foi realizada pelo método de Griess–Saltzman, no qual o nitrito reage em meio ácido com sulfanilamida e N-(1-naftil)etilenodiamina, formando um corante azo de coloração rosada. A reflectância foi medida em 515 nm. Nos testes conduzidos sem otimização dos parâmetros operacionais, a curva de calibração apresentou linearidade adequada na faixa de 0,05 a 0,50 mg L<sup>-1</sup>, com R<sup>2</sup> = 0,999 e valores de LOD e LOQ de 0,012 e 0,039 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente (Figura 14C).

A glicose é um marcador clínico fundamental, amplamente monitorado para o diagnóstico e o manejo do diabetes mellitus. Além disso, constitui um parâmetro essencial em processos industriais de fermentação e no controle de qualidade de alimentos e bebidas açucaradas (EVANS et al., 2017; SCHEPER et al., 1984). Sua quantificação é, portanto, indispensável tanto para o controle glicêmico em pacientes diabéticos quanto para assegurar a qualidade e a segurança de produtos alimentícios de origem industrial. A determinação de glicose foi realizada com medição da reflectância em 515 nm, baseada na formação de um complexo quinonimina de coloração avermelhada por meio de reação colorimétrica enzimática. Nos testes realizados sem otimização dos parâmetros operacionais, a curva de calibração apresentou linearidade adequada na faixa de 2,0 a 20,0 mg L<sup>-1</sup>, com R<sup>2</sup> = 0,999 e LOD e LOQ de 0,15 e 0,45 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente (Figura 14D).

**Figura 14.** BIAgramas (reflectância em função do tempo) obtidos a partir de análises realizadas sem otimização dos parâmetros do sistema, empregando célula BIA com detecção colorimétrica utilizando sensor multicanal AS7341. **(A)**  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\lambda = 480 \text{ nm}$ , faixa linear: 1,0 a 10,0  $\text{mg L}^{-1}$ ; **(B)** fosfato,  $\lambda = 630 \text{ nm}$ , faixa linear: 0,26 a 1,18  $\text{mg L}^{-1}$ ; **(C)** nitrito,  $\lambda = 515 \text{ nm}$ , faixa linear: 0,05 a 0,50  $\text{mg L}^{-1}$ ; **(D)** glicose,  $\lambda = 515 \text{ nm}$ , faixa linear: 2,0 a 20,0  $\text{mg L}^{-1}$ .

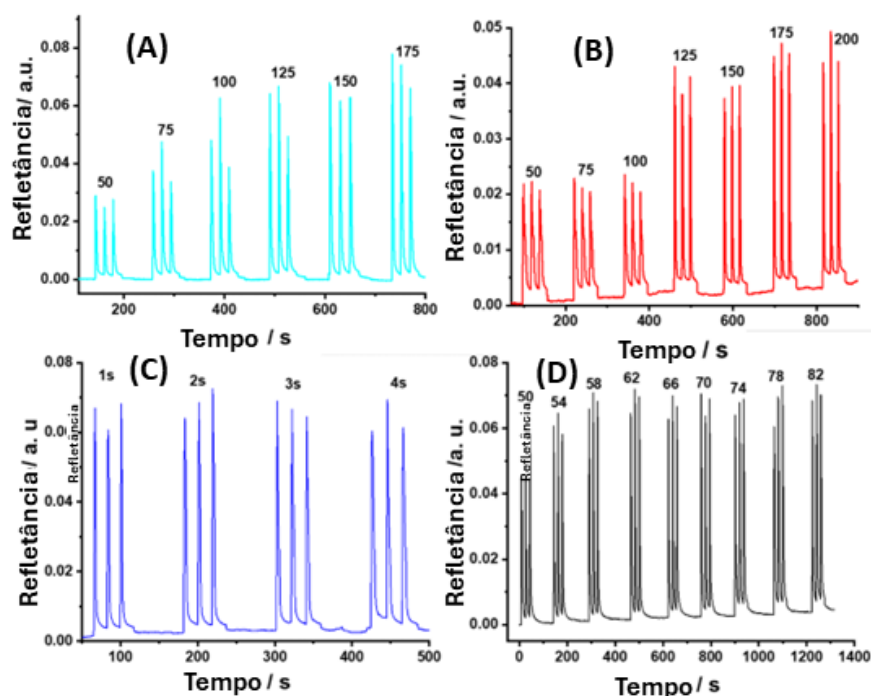


Fonte: Autora

Posteriormente, foi realizada uma avaliação sistemática dos parâmetros operacionais do sistema BIA com detecção colorimétrica, visando à definição das condições ótimas de operação. A Figura 15 apresenta os resultados obtidos para cada variável estudada (volume de injeção, velocidade de injeção, distância entre a ponteira e o sensor colorimétrico, e tempo de parada da mini-bomba peristáltica de aquário no momento da injeção), considerando injeções em

triplicata de soluções com a mesma concentração, de modo a isolar o efeito específico de cada parâmetro.

**Figura 15.** Parâmetros avaliados durante o processo de otimização do sistema BIA com detecção colorimétrica. **(A)** Efeito do volume de injeção sobre a resposta analítica; **(B)** influência da velocidade de injeção na magnitude do sinal; **(C)** impacto do tempo de parada da mini-bomba peristáltica na estabilização e definição do pico; **(D)** efeito da distância entre a ponteira e o sensor colorimétrico sobre a sensibilidade do método.



Fonte: Autora

Os volumes de injeção avaliados (Figura 15A) apresentaram diferenças tanto na intensidade do sinal quanto na sua reprodutibilidade. Embora o volume de 175  $\mu\text{L}$  tenha produzido o maior sinal de reflectância, observou-se que o volume de 150  $\mu\text{L}$  gerou respostas mais consistentes entre as triplicatas, evidenciando maior reprodutibilidade. Esse comportamento sugere que volumes maiores podem aumentar a dispersão da zona de amostra,

elevando a intensidade do sinal, mas também ampliando as variações entre injeções consecutivas. Assim, o volume de 150  $\mu\text{L}$  foi selecionado para os testes seguintes.

No estudo da velocidade de injeção (Figura 15B), a taxa de 175  $\mu\text{L s}^{-1}$  destacou-se tanto pela maior resposta analítica quanto pela menor variação entre as triplicatas. Valores acima ou abaixo dessa taxa mostraram sinais menos estáveis, possivelmente devido a alterações na dinâmica do fluxo, como turbulência excessiva ou preenchimento insuficiente da zona de amostra. Dessa forma, a velocidade de injeção de 175  $\mu\text{L s}^{-1}$  foi considerada a condição mais adequada.

De forma semelhante ao observado para a velocidade de injeção, o tempo de parada da mini-bomba peristáltica que apresentou o melhor desempenho foi o de 3 s, resultando nos sinais mais reproduzíveis entre as replicatas (Figura 15C). Embora o aumento da intensidade do sinal tenha sido discreto, a melhoria na estabilidade reforça a importância desse parâmetro para permitir a adequada acomodação da zona de amostra antes da leitura.

A avaliação da distância entre a ponteira e o sensor colorimétrico no momento da injeção (Figura 15D) indicou que a altura de 70 mm foi condição mais adequada: duas das três replicatas apresentaram excelente concordância, e o sinal obtido foi o maior entre todas as alturas avaliadas. Apesar de uma das replicatas ter apresentado uma variação ligeiramente maior, o desempenho geral desse ajuste indica que essa altura proporcionou melhor posicionamento da zona de amostra, aumentando a sensibilidade sem comprometer significativamente a repetibilidade.

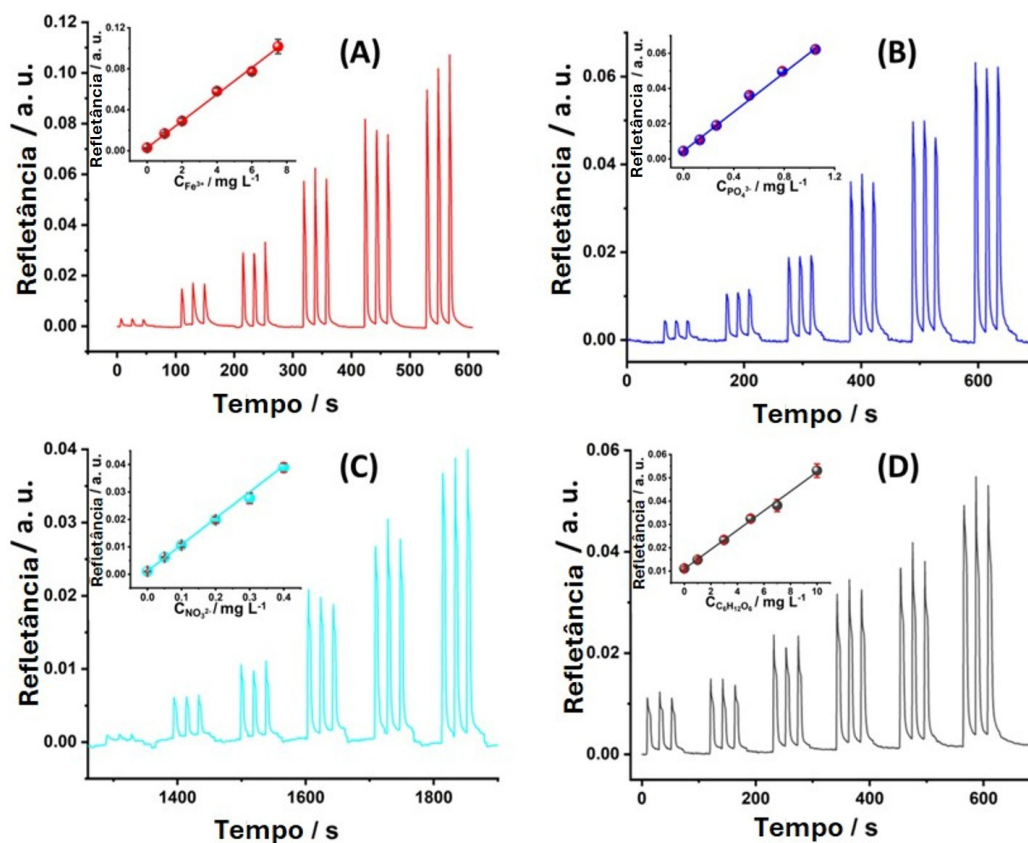
Em resumo, os resultados apontam que as condições de 150  $\mu\text{L}$  de volume de injeção, 175  $\mu\text{L s}^{-1}$  de velocidade de injeção, 3 s de tempo de parada da mini-bomba peristáltica e 70 mm de distância entre a ponteira e o sensor colorimétrico maximizam simultaneamente

sensibilidade, estabilidade do sinal e repetibilidade das medidas, sendo, portanto, adotadas como condições otimizadas para as análises subsequentes.

A Figura 16 apresenta os resultados obtidos nas detecções colorimétricas, resultantes a partir de injeções sucessivas de soluções com concentrações crescentes. Nestes ensaios, foram construídas curvas de calibração para os quatro analitos avaliados, utilizando-se os parâmetros operacionais previamente otimizados, conforme estabelecido nos experimentos anteriores.

Para a análise do ferro (Figura 16A), a curva de calibração exibiu excelente linearidade no intervalo de 1,0 a 7,5 mg L<sup>-1</sup>, com  $R^2 = 0,999$ , LOD de 0,17 mg L<sup>-1</sup> e LOQ de 0,5 mg L<sup>-1</sup>. No caso do fosfato (Figura 16B), foi observada linearidade entre 0,13 e 1,05 mg L<sup>-1</sup> ( $R^2 = 0,999$ ), com LOD de 0,04 mg L<sup>-1</sup> e LOQ de 0,13 mg L<sup>-1</sup>. Para nitrito (Figura 16C), a curva de calibração apresentou boa linearidade na faixa de 0,05 a 0,40 mg L<sup>-1</sup>, com  $R^2 = 0,997$ , LOD de 0,003 mg L<sup>-1</sup> e LOQ de 0,010 mg L<sup>-1</sup>. Por fim, a curva de calibração referente à glicose (Figura 16D) mostrou linearidade no intervalo de 1,0 a 10,0 mg L<sup>-1</sup>, com  $R^2 = 0,998$ , além de LOD de 0,51 mg L<sup>-1</sup> e LOQ de 1,70 mg L<sup>-1</sup>.

**Figura 16.** BIAgramas (reflectância vs. tempo) obtidos durante injeções em triplicata, realizadas sob condições operacionais otimizadas, utilizando uma célula BIA com detecção colorimétrica. **(A)**  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\lambda = 480 \text{ nm}$ ; **(B)** fosfato,  $\lambda = 630 \text{ nm}$ ; **(C)** nitrito,  $\lambda = 515 \text{ nm}$ ; **(D)** glicose,  $\lambda = 515 \text{ nm}$ .



Fonte: Autora

As Tabelas 3 e 4 apresentam um resumo das características analíticas dos métodos empregados, sem e com otimização dos parâmetros operacionais para os métodos com detecção colorimétrica, respectivamente, permitindo avaliar o desempenho do sistema automatizado de manipulação de líquidos.

**Tabela 3.** Características analíticas dos métodos colorimétricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ) e eletroquímicos (PAR e  $\text{Cl}^-$ ), obtidas sem a otimização dos parâmetros operacionais.

| Característica | $\text{Fe}^{3+}$ | $\text{PO}_4^{3-}$ | $\text{NO}_2^-$ | $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ | PAR       | $\text{Cl}^-$ |
|----------------|------------------|--------------------|-----------------|-------------------------------------|-----------|---------------|
| Faixa Linear   | 1.0 to 10.0      | 0.26 to 1.18       | 0.05 to 0.50    | 2.0 to 20.0                         | 2.5 to 25 | 1.0 to 10.0   |
| R              | 0.999            | 0.999              | 0.998           | 0.999                               | 0,999     | 0,999         |
| LOD            | 0.29             | 0.07               | 0.012           | 0.15                                | 0,22      | 0,004         |
| LOQ            | 0.95             | 0.24               | 0.039           | 0.45                                | 0,73      | 0,012         |

R: coeficiente de correlação, LOD: limite de detecção, LOQ: limite de quantificação,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ : glicose, PAR: paracetamol, unidade de concentração:  $\text{mg. L}^{-1}$ .

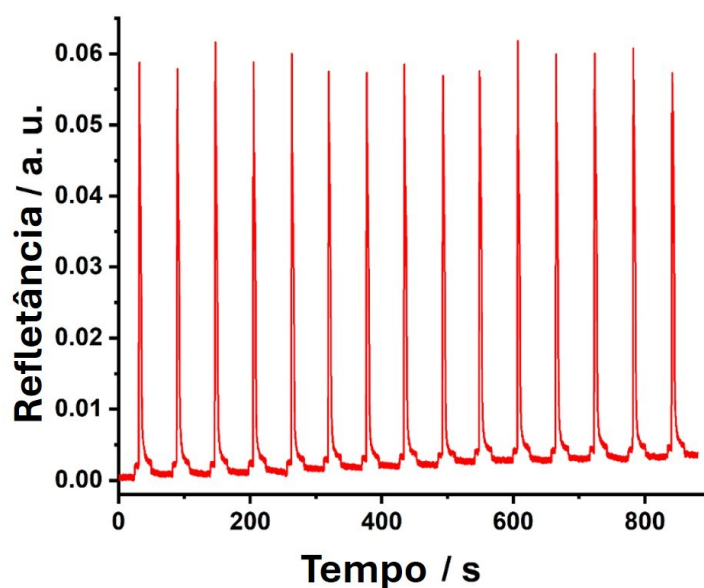
**Tabela 4.** Características analíticas dos métodos colorimétricos ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_2^-$  e  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ), btidas após a otimização dos parâmetros operacionais.

| Característica | $\text{Fe}^{3+}$ | $\text{PO}_4^{3-}$ | $\text{NO}_2^-$ | $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ |
|----------------|------------------|--------------------|-----------------|-------------------------------------|
| Faixa Linear   | 1,0 a 7,5        | 0.13 a 1.05        | 0.05 to 0.40    | 1.0 to 10.0                         |
| $R^2$          | 0,998            | 0,999              | 0,997           | 0,998                               |
| LOD            | 0,17             | 0,04               | 0,003           | 0,51                                |
| LOQ            | 0,50             | 0,13               | 0,010           | 1,70                                |

R: coeficiente de correlação, LOD: limite de detecção, LOQ: limite de quantificação,  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ : glicose, unidade de concentração:  $\text{mg. L}^{-1}$ .

A precisão do sistema automatizado de manipulação de líquidos acoplado à detecção colorimétrica foi avaliada com base em parâmetros operacionais fundamentais: preparação das soluções, volume de injeção, velocidade de injeção e reprodutibilidade do movimento da ponteira nos eixos X, Y e Z entre os frascos de amostra e o detector. A Figura 17 apresenta os resultados obtidos a partir de quinze injeções consecutivas de 15 soluções de Fe(III) preparadas independentemente ( $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ ), evidenciando um desvio padrão relativo de 2,7%. Esses dados confirmam a elevada reprodutibilidade e estabilidade operacional do sistema nas condições experimentais avaliadas.

**Figura 17.** BIAgrama (refletância em função do tempo) obtido durante injeções sucessivas de quinze soluções de Fe(III) independentes, todas preparadas com a mesma concentração ( $4,0 \text{ mg L}^{-1}$ ).



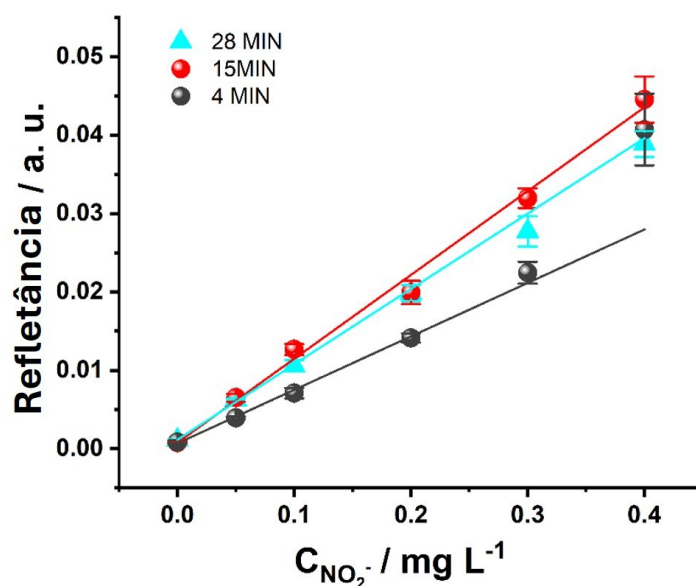
Fonte: Autora

É importante destacar que as reações cromogênicas utilizadas para a determinação de fosfato, nitrito e glicose são dependentes do tempo de reação, o que representa um desafio

significativo em análises conduzidas manualmente, devido à necessidade de um controle rigoroso do tempo de desenvolvimento da cor. Essa limitação, entretanto, foi superada pelo sistema automatizado, uma vez que cada amostra foi analisada em intervalos de tempo previamente programados e controlados pelo software.

As curvas de calibração obtidas em diferentes tempos de reação apresentaram, de maneira consistente, relação linear entre a concentração do analito e a reflectância para todos os compostos avaliados (fosfato, nitrito e glicose), resultando em desempenho analítico comparável ao observado em sistemas de análise por injeção em fluxo (FIA). Para ilustrar essa capacidade, a Figura 18 apresenta as curvas de calibração obtidas para a detecção colorimétrica de nitrito em diferentes tempos de reação, empregando os parâmetros anteriormente otimizados. Os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) e as respectivas equações de regressão encontram-se resumidos na Tabela 5.

**Figura 18.** Curvas de calibração obtidas para a detecção colorimétrica de nitrito (em 515 nm) em diferentes tempos de reação (4, 15 e 28 min).



Fonte: Autora

**Tabela 5.** Dados obtidos das curvas de calibração para nitrito (Figura 18) em diferentes tempos de reação (4, 15 e 28 min).

| Tempo / min | R <sup>2</sup> | Equação                   |
|-------------|----------------|---------------------------|
| 4           | 0.9958         | $y = 0.00109 + 0.05681 x$ |
| 15          | 0.9974         | $y = 0.0012 + 0.04986 x$  |
| 28          | 0.9985         | $y = 0.00227 + 0.0544 x$  |

É importante enfatizar que, em métodos que envolvem tempos de reação relativamente longos entre o analito e os reagentes (por exemplo, 15 minutos), o tempo de reação não constitui um fator limitante para o robô de manipulação de líquidos proposto. O sistema é capaz de preparar múltiplas soluções sequencialmente em aproximadamente 14 minutos, permitindo que cada uma seja analisada exatamente no tempo de reação predefinido, conforme programado no software. Esse procedimento pode ser repetido quantas vezes forem necessárias, sem prejuízo da precisão ou do desempenho analítico. Os resultados obtidos para todos os analitos demonstram que o sistema representa uma alternativa prática e economicamente viável para análises automatizadas. Sua versatilidade também é evidenciada pela facilidade com que alterna entre diferentes métodos de detecção, sem necessidade de modificações estruturais significativas.

### **4.3 Desempenho analítico das células colorimétricas para análise de soluções em gotas ou no interior da ponteira da seringa**

A investigação de estratégias alternativas de detecção teve origem nas limitações observadas durante a utilização contínua da célula BIA colorimétrica desenvolvida anteriormente. Embora o dispositivo tenha apresentado desempenho analítico satisfatório ( $R^2 \geq 0,98$  e  $RSDs < 3 \%$ ) para diferentes determinações automatizadas, verificou-se que a remoção da alíquota de amostra da região de detecção óptica era menos eficiente do que na célula BIA empregada para detecção eletroquímica. Além disso, o sinal de fundo associado à solução remanescente no interior da célula BIA aumentava progressivamente após duas a três dezenas de injeções, tornando necessária a realização de procedimentos periódicos de limpeza das superfícies internas da célula e a troca da solução. . Dessa forma, buscou-se desenvolver uma estratégia de detecção que preservasse as vantagens da automação, ao mesmo tempo em que reduzisse o consumo de reagentes, minimizasse a geração de resíduos, dispensasse o uso contínuo de solução transportadora e eliminasse as etapas de manutenção associadas ao sistema de detecção. Com esse objetivo, novas configurações de células ópticas foram desenvolvidas e avaliadas.

A primeira abordagem avaliada consistiu na detecção colorimétrica de gotas individuais contendo a mistura reacional. Nessa estratégia, as etapas de mistura dos reagentes e desenvolvimento da reação colorimétrica eram realizadas previamente em frascos (vials), sob controle do sistema robótico de manipulação de líquidos. Após a formação da solução reacional, uma alíquota era aspirada pela seringa e transportada pelo sistema até a região de detecção óptica (célula óptica impressa em 3D com cubeta de plástico posicionada – Figura 9). Nessa região, uma gota era formada na extremidade da ponteira, e a resposta óptica por reflectância era adquirida por um sensor colorimétrico multicanal instalado na região de medição. Em

seguida, a gota era aspirada de volta para a seringa (sem contato físico com a região de detecção), e a amostra era encaminhada para descarte, seguindo-se para uma etapa de limpeza e processamento da amostra seguinte. Para facilitar a compreensão da sequência operacional e da dinâmica de formação e detecção da gota, um vídeo ilustrativo do procedimento experimental pode ser acessado, no qual são apresentadas as etapas do ciclo analítico, no Vídeo 3 (NUPE IQ-UFU, 2026).

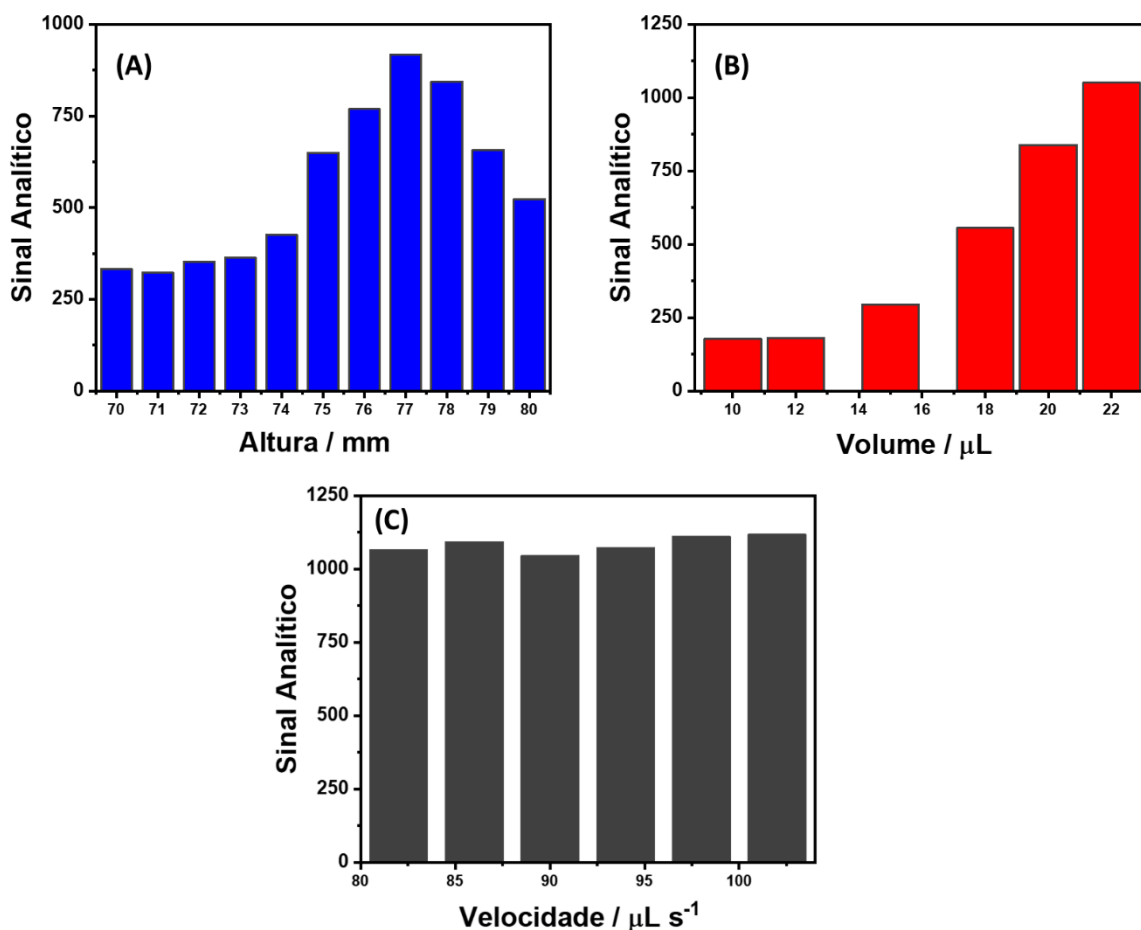
A estratégia baseada na detecção colorimétrica de gotas individuais apresentou, do ponto de vista conceitual, vantagens relevantes, especialmente pela eliminação da necessidade de uma célula de fluxo e pela significativa redução do volume de solução empregado em cada determinação. No entanto, os estudos experimentais evidenciaram que o desempenho analítico do sistema era fortemente dependente das condições de formação da gota e do posicionamento da ponteira na região de detecção e da precisão de posicionamento da ponteira na região de detecção, uma vez que esses fatores determinavam a geometria final da gota.

Nesse contexto, foram realizados estudos de otimização com o objetivo de avaliar a influência de parâmetros operacionais críticos sobre a resposta colorimétrica obtida, incluindo o volume da gota (10 a 30  $\mu\text{L}$ ), a posição da ponteira no eixo z (70 a 80 mm), cujo os valores correspondem às posições programadas para o deslocamento da seringa ao longo desse eixo, na região próxima ao sensor óptico, e a velocidade de formação da gota (82-115  $\mu\text{L s}^{-1}$ ). Os resultados obtidos para cada condição investigada encontram-se resumidos na Tabela 6, sendo apresentados graficamente na Figura 19. Os valores estudados que não aparecem na Figura 18 correspondem às condições em que ocorreu o desprendimento da gota durante sua formação, impossibilitando a aquisição do sinal colorimétrico e, conseqüentemente, sua inclusão nos gráficos.

Verificou-se que todos os parâmetros avaliados exerciam influência significativa sobre a formação e a estabilidade da gota, impactando diretamente a qualidade dos sinais analíticos obtidos. O volume da gota (Figura 19B) determinava seu crescimento e dimensões finais, sendo crítico para evitar condições em que a gota atingisse volume excessivo e acabasse se desprendendo da região de formação, inviabilizando a aquisição do sinal. A velocidade de formação da gota (Figura 19C) mostrou-se essencial para garantir sua estabilidade durante o crescimento, evitando desprendimento prematuro antes da estabilização da geometria necessária para a leitura colorimétrica. Por sua vez, a posição da ponteira no eixo z (Figura 19A) foi determinante para o posicionamento da gota no sistema de detecção por reflectância, assegurando maior eficiência na coleta da radiação refletida e, conseqüentemente, melhor qualidade do sinal analítico..

Com base nos resultados apresentados na Tabela 6, foram selecionadas as condições correspondentes a 22  $\mu\text{L}$  de volume, 77 mm de altura do sensor (posição da ponteira no eixo z) e 103  $\mu\text{L s}^{-1}$  de velocidade de formação, por apresentarem a melhor combinação entre intensidade de sinal e repetibilidade das medições. A Figura 21 apresenta uma curva de calibração feita, a partir da análise de gotas, com os parâmetros otimizados e comparada com a leitura na ponteira.

**Figura 19.** Estudos de otimização da análise colorimétrica baseada na formação de gotas: (A) influência da posição da ponteira no eixo z, (B) do volume da gota, e (C) da velocidade de formação da gota sobre a intensidade do sinal analítico.



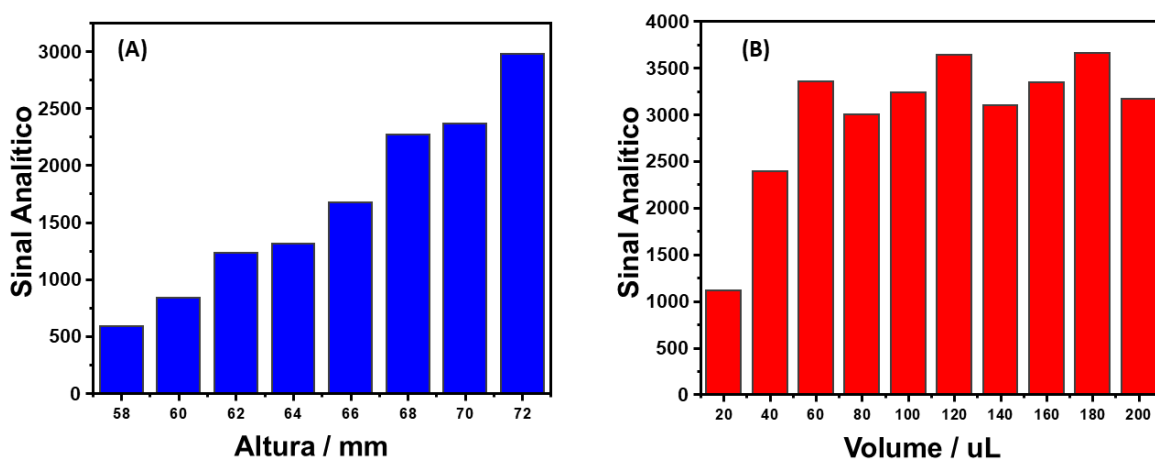
Durante a realização dos experimentos, observou-se que, mesmo após a otimização dos parâmetros operacionais, a reprodutibilidade das medições permaneceu limitada (principalmente entre dias diferentes). Essa limitação esteve associada tanto ao desprendimento prematuro da gota durante sua formação, em determinadas condições, o que levava à perda do sinal, quanto à variabilidade geométrica das gotas formadas na região de análise. Mesmo sob condições controladas, pequenas variações na formação e no espalhamento da gota resultavam em alterações de sua altura e de seu diâmetro da gota, afetando diretamente a intensidade dos sinais registrados.

Durante esses estudos, verificou-se que o sensor colorimétrico era capaz de detectar a reflectância da solução diretamente através da parede da ponteira utilizada pelo sistema robótico. Para evitar que esse sinal interferisse nas medições realizadas na gota formada na extremidade da ponteira, sua superfície externa foi pintada de preto minimizando a contribuição óptica proveniente da solução contida em seu interior. Essa observação revelou que a própria ponteira poderia atuar como compartimento óptico para a aquisição do sinal, permitindo que a análise fosse realizada diretamente sobre a solução contida em seu interior, em substituição à estratégia baseada na leitura da gota suspensa. Com base nessa observação, foi desenvolvida uma primeira configuração experimental na qual a leitura colorimétrica era realizada diretamente através da ponteira originalmente utilizada nos experimentos de análise em gotas (ponteira em formato de seringa - Combitip® de volume de 2,5 mL), com o acoplamento de uma ponteira para pipeta manual de 10  $\mu$ L em sua extremidade, formando uma região de leitura mais confinada para a detecção colorimétrica. Nessa abordagem, após a mistura dos reagentes e o desenvolvimento da reação colorimétrica, a solução permanecia confinada no interior da ponteira durante a aquisição do sinal, eliminando as variações geométricas associadas à formação da gota e proporcionando condições mais reprodutíveis para a interação da radiação com a solução durante a medida por reflectância.

Após a constatação da viabilidade da detecção colorimétrica diretamente através da ponteira, também foram realizados estudos de otimização visando maximizar o desempenho analítico dessa configuração. Nessa etapa, foram investigados exclusivamente dois parâmetros principais: a posição da região de leitura ao longo da ponteira (Figura 20A), ajustada por meio do deslocamento da seringa no eixo z (58 a 72 mm) e o volume de solução (Figura 20B) presente no interior da ponteira (20 a 100  $\mu$ L). Os resultados obtidos encontram-se apresentados na Tabela 6.

Os estudos demonstraram que a utilização de uma geometria confinada proporcionou maior estabilidade experimental em comparação com a análise em gotas, reduzindo significativamente os efeitos associados às variações da formação da gota. Além disso, observou-se que a combinação entre volume e posicionamento vertical da região de leitura influencia diretamente a intensidade e a reprodutibilidade dos sinais obtidos. Com base nos resultados apresentados na Tabela 6, foram selecionadas as condições correspondentes a 80  $\mu\text{L}$  de volume de solução e 72 mm de posição da ponteira no eixo z, por proporcionarem a melhor combinação entre intensidade de sinal e repetibilidade das medições. Essas condições foram empregadas nos estudos de avaliação de desempenho e comparação de desempenho apresentados a seguir.

**Figura 20.** Influência da posição da ponteira no eixo z **(A)** e do volume de solução no interior da ponteira **(B)** sobre o sinal analítico obtido na detecção colorimétrica diretamente na ponteira.



A Figura 21A apresenta os sinais obtidos para diferentes concentrações do analito utilizando a estratégia de análise em gotas. Observou-se um aumento progressivo da resposta colorimétrica com o incremento da concentração, evidenciando a capacidade do sistema de discriminar diferentes níveis do analito. A curva analítica construída apresentou coeficiente de determinação ( $R^2$ ) igual a 0,9994, indicando uma relação linear satisfatória dentro da faixa de

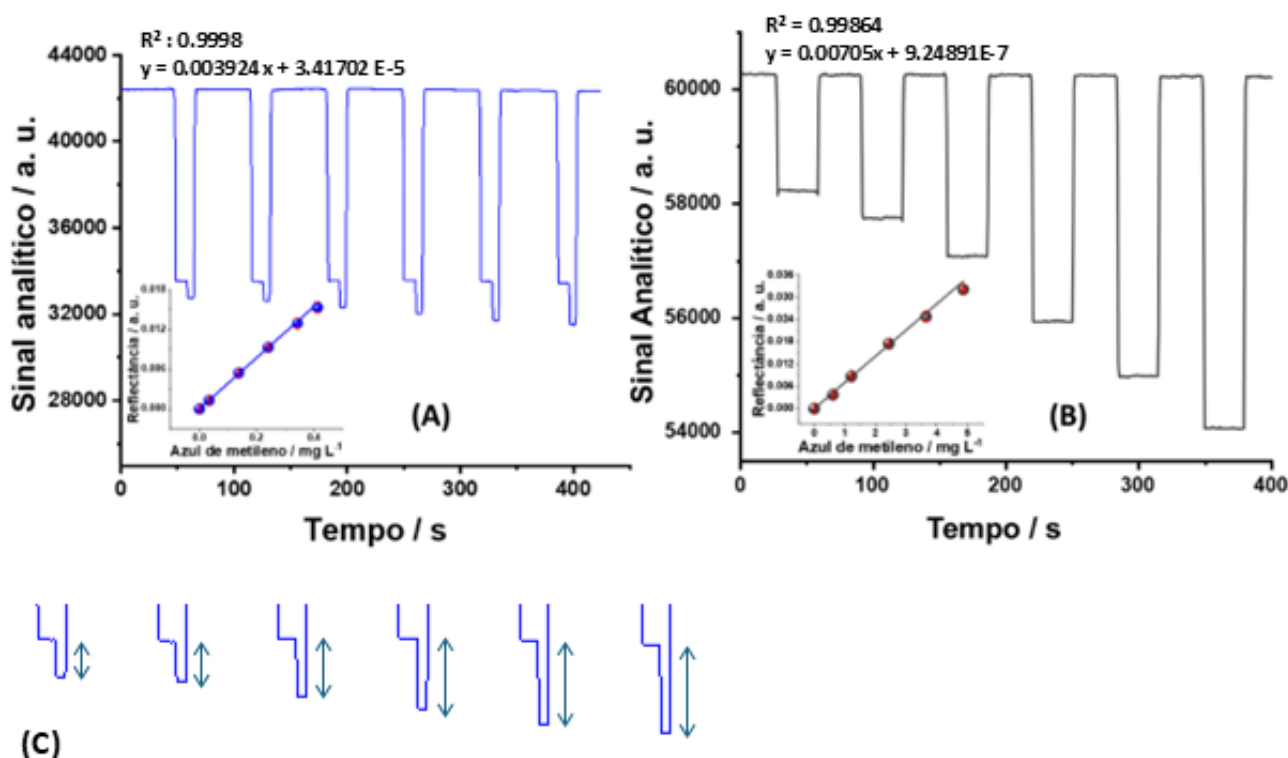
concentração estudada. Os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) foram estimados em 0,16 e 0,52 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. A curva analítica construída utilizando a configuração baseada na leitura direta no interior da ponteira apresentou coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) de 0,9987 (Figura 21B). Os limites de detecção e quantificação foram estimados em 0,10 mg L<sup>-1</sup> e 0,33 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

A Figura 21 apresenta a comparação entre as duas abordagens. Embora ambas tenham apresentado excelente linearidade, a estratégia baseada na leitura direta no interior da ponteira apresentou maior sensibilidade analítica, evidenciada pelo maior valor de slope da curva analítica (0,00705) em comparação com o obtido para a estratégia de análise em gotas (0,00392). Além disso, a configuração baseada na ponteira proporcionou menores limites de detecção e quantificação, indicando maior capacidade de detectar baixas concentrações do analito. Em comparação com a estratégia de análise em gotas, esses resultados demonstram que a leitura direta no interior da ponteira manteve a elevada linearidade da resposta analítica e proporcionou maior sensibilidade para a determinação do analito.

**Tabela 6.** Condições experimentais investigadas e parâmetros otimizados para as configurações de análise de gotas e de leitura colorimétrica direta na ponteira.

| Configuração        | Parâmetro                                       | Faixa investigada | Valor otimizado |
|---------------------|-------------------------------------------------|-------------------|-----------------|
| Análise em gotas    | Volume da gota ( $\mu\text{L}$ )                | 10 – 30           | 22              |
|                     | Altura de leitura no eixo z (mm)                | 70 – 80           | 77              |
|                     | Velocidade de formação ( $\mu\text{L s}^{-1}$ ) | 82 – 115          | 103             |
| Leitura na ponteira | Volume na ponteira ( $\mu\text{L}$ )            | 20 – 100          | 80              |
|                     | Altura de leitura no eixo z (mm)                | 58 – 72           | 72              |

**Figura 21.** Sinais analíticos obtidos por meio da análise em gotas (A) e da leitura direta na ponteira (B), evidenciando resposta linear em função da concentração de azul de metileno e maior estabilidade na configuração com confinamento da amostra em ponteira. (C) Esquema do cálculo do sinal analítico correspondente a cada gota.



Fonte: Autora

Apesar dos resultados promissores, verificou-se que a geometria cônica da ponteira comercial ainda impunha algumas limitações à reprodutibilidade do sistema. Pequenas variações na posição vertical da solução dentro da ponteira produziam alterações na intensidade dos sinais de reflexão. Além disso, a geometria da célula de detecção, projetada para a utilização de uma cubeta, resultava em um espaço livre ao redor da ponteira, permitindo pequenas variações em seu posicionamento, o que limitava parcialmente o desempenho analítico do sistema. Essas observações motivaram o desenvolvimento de células ópticas

dedicadas para leitura na ponteira, produzidas por fabricação por manufatura aditiva (impressão 3D) e projetadas especificamente para garantir alinhamento óptico reprodutível entre a fonte de iluminação, a ponteira e o detector colorimétrico.

Com o objetivo de possibilitar análises miniaturizadas com reduzido consumo de amostras e reagentes, foram desenvolvidos diferentes protótipos de células ópticas por manufatura aditiva (impressão 3D). Durante o processo de desenvolvimento foram avaliadas diferentes geometrias internas, sistemas de acoplamento da ponteira e configurações de blindagem contra iluminação externa.

A configuração final consistiu em uma célula óptica compacta projetada especificamente para realizar medições diretamente no interior da ponteira de pipeta utilizada pela plataforma automatizada. Nessa configuração, a ponteira atua simultaneamente como recipiente da solução e como microcélula analítica, eliminando a necessidade de uso de cubetas convencionais ou câmaras de detecção dedicadas. O dispositivo foi desenvolvido de forma que a extremidade da ponteira contendo a amostra permanecesse posicionada diretamente sobre a região ativa do sensor colorimétrico, garantindo alinhamento preciso e reprodutível entre a amostra e o detector, além de minimizar perdas ópticas durante a aquisição dos sinais. O procedimento de detecção colorimétrica utilizando essa configuração pode ser visualizado no Vídeo 4 (NUPE IQ-UFU, 2026).

Após a definição da configuração construtiva da célula, foram realizados estudos de otimização com o objetivo de estabelecer as condições experimentais que proporcionassem o melhor desempenho analítico para o sistema de detecção baseado em leitura direta na ponteira. Entre os parâmetros investigados, foi avaliada a influência da posição vertical da ponteira no interior da célula de detecção, definida pela coordenada do eixo z do sistema automatizado. Nesse contexto, valores mais elevados de z correspondem a menores distâncias entre a

extremidade da ponteira e a região óptica do detector, uma vez que a ponteira permanece inserida mais profundamente no interior da célula.

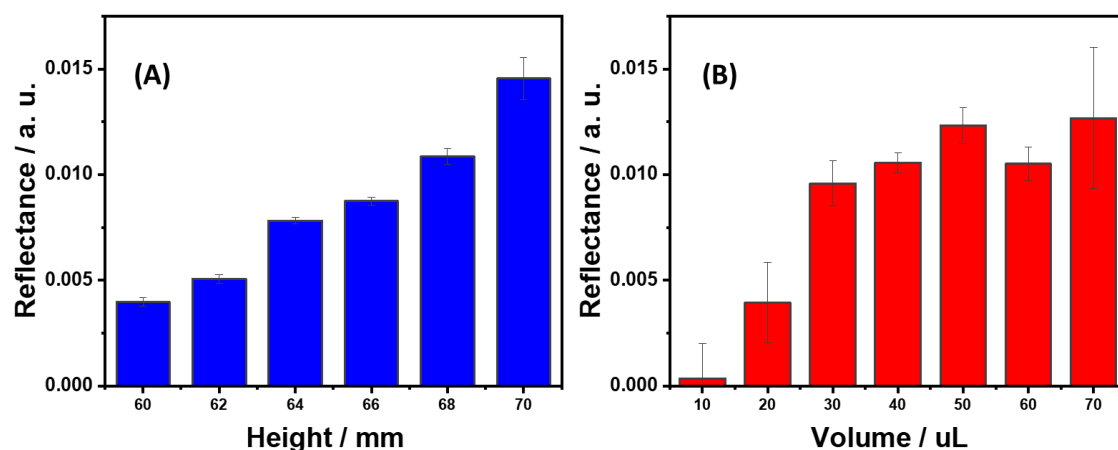
Os experimentos de otimização foram realizados utilizando uma solução de azul de metileno na concentração de  $2,4 \text{ mg L}^{-1}$ . Os resultados demonstraram que a condição correspondente à altura de 70 mm, definida como a posição no eixo  $z$  em que a seringa se encontra completamente encaixada na célula de detecção, proporcionou a maior intensidade de resposta analítica e a melhor estabilidade do sinal (Figura 22A). Esse comportamento pode ser atribuído ao alinhamento mais eficiente entre a região da ponteira contendo a solução e o sistema óptico do detector, maximizando a interação da radiação incidente com a amostra e aumentando a sensibilidade das medições espectrais.

Além da posição vertical da ponteira, também foi investigada a influência do volume de análise sobre o desempenho analítico do sistema. Para essa avaliação foram estudados volumes variando entre 10 e 70  $\mu\text{L}$ , buscando determinar a condição que proporcionasse maior intensidade de sinal, melhor repetibilidade e preenchimento adequado da região óptica da célula colorimétrica. Os resultados obtidos demonstraram um aumento da resposta analítica com o incremento do volume até 50  $\mu\text{L}$ , condição que apresentou a maior intensidade de sinal associada à menor variabilidade experimental (Figura 22B). Embora o volume de 70  $\mu\text{L}$  tenha produzido resposta analítica de magnitude semelhante, observou-se aumento significativo do desvio padrão, indicando menor estabilidade e repetibilidade do sistema nessa condição. Dessa forma, o volume de 50  $\mu\text{L}$  foi selecionado para os experimentos subsequentes, por representar a condição de melhor desempenho analítico, proporcionando simultaneamente elevada sensibilidade e maior estabilidade instrumental.

Paralelamente ao desenvolvimento da célula óptica, foi incorporado à plataforma um sensor colorimétrico digital AS7343 (ams OSRAM, Premstätten, Áustria), integrado a uma

plataforma de aquisição e processamento baseada em Raspberry Pi. O dispositivo consiste em um detector multiespectral de 14 canais equipado com filtros ópticos de interferência, permitindo medições simultâneas nas regiões do ultravioleta próximo, visível e infravermelho próximo (aproximadamente 380–1000 nm). Essa alteração proporcionou aumento significativo da capacidade computacional do sistema, permitindo a implementação de rotinas avançadas de detecção colorimétrica, processamento de dados em tempo real, armazenamento automatizado das informações analíticas e integração entre os diferentes módulos do equipamento. Como resultado, foi obtida uma plataforma compacta, de baixo custo, com reduzido consumo de reagentes e adequada para análises colorimétricas totalmente automatizadas em microescala.

**Figura 22.** Resultados obtidos para a otimização dos parâmetros experimentais do sistema colorimétrico utilizando uma solução de azul de metileno. **(A)** Influência da altura da ponteira de pipeta no interior da célula de detecção. **(B)** Influência do volume de análise sobre o desempenho analítico do sistema.



Fonte: Autora

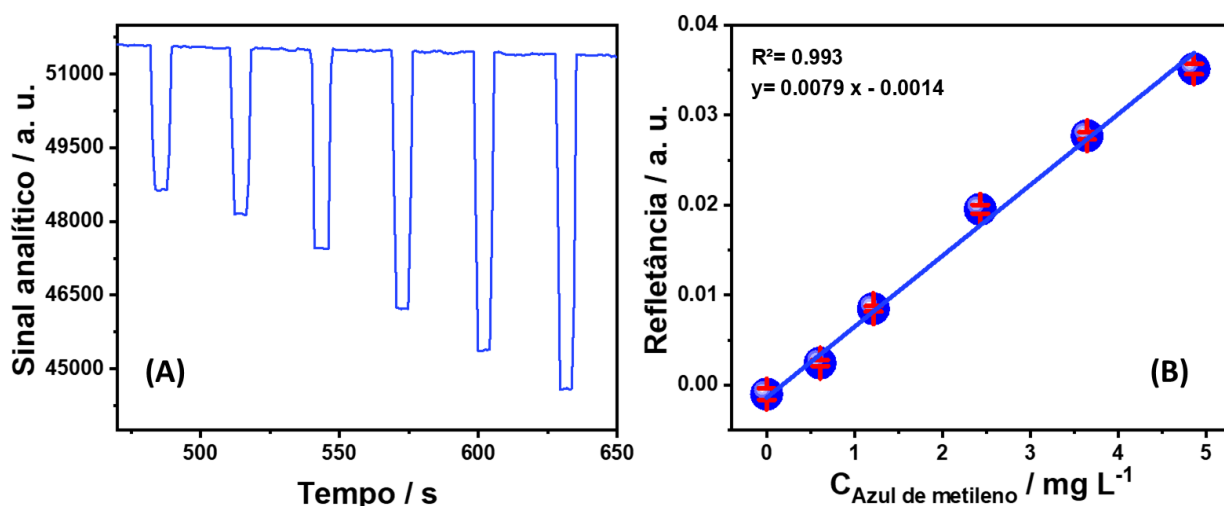
Inicialmente, foram realizados experimentos com o objetivo de avaliar o desempenho analítico da célula de detecção baseada em leitura direta na ponteira e do sensor colorimétrico

AS7343 empregado no sistema proposto. Para essa finalidade, o azul de metileno foi selecionado como composto modelo devido à sua elevada absorção na região visível do espectro eletromagnético e à sua ampla utilização em estudos de validação espectrofotométrica. As medições foram realizadas em 630 nm, comprimento de onda correspondente ao máximo de absorção do corante. Os resultados obtidos utilizando o sistema automatizado foram comparados com aqueles adquiridos por espectrofotometria convencional, sendo os dados comparativos apresentados na Tabela 7, permitindo avaliar a viabilidade da plataforma proposta para aplicações analíticas colorimétricas.

A curva analítica foi construída utilizando soluções de azul de metileno com concentrações variando entre 0,6 e 4,9 mg L<sup>-1</sup>. As análises realizadas por meio do sistema automatizado apresentaram resposta linear satisfatória, com coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) de 0,993. Os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) obtidos foram de 0,24 e 0,80 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. A curva analítica obtida utilizando o sistema proposto é apresentada na Figura 23B.

Posteriormente, as mesmas soluções preparadas automaticamente pelo sistema foram analisadas utilizando um espectrofotômetro convencional, possibilitando uma comparação direta entre as duas abordagens analíticas. Nesse caso, foi observada excelente linearidade da curva analítica, com coeficiente de determinação (R<sup>2</sup>) de 0,999, além de menores limites de detecção e quantificação, correspondentes a 0,10 e 0,29 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente.

**Figura 23.** Resposta analítica obtida para o azul de metileno no sistema automatizado. **(A)** Variação do sinal analítico em função do tempo. **(B)** Curva analítica obtida a partir da relação entre a refletância e a concentração de azul de metileno. As medições foram realizadas em 630 nm utilizando soluções com concentrações entre 0,6 e 4,9 mg L<sup>-1</sup>.



Fonte: Autora

Os parâmetros analíticos obtidos para o sistema automatizado e para a espectrofotometria convencional encontram-se resumidos na Tabela 7. Embora o espectrofotômetro convencional tenha apresentado maior sensibilidade analítica, os resultados obtidos com o sistema proposto demonstraram desempenho satisfatório para aplicações colorimétricas em plataformas automatizadas de baixo custo. A elevada linearidade observada, associada aos valores adequados de LOD e LOQ, evidencia o potencial da abordagem desenvolvida para análises rápidas e portáteis, especialmente em aplicações que demandam miniaturização, automação e redução do consumo de reagentes e amostras.

Além disso, a utilização da célula de detecção baseada na leitura direta na ponteira, sem a necessidade de deposição da solução em compartimentos externos de medição, contribui para a simplificação do sistema analítico, redução dos riscos de contaminação cruzada e diminuição

da geração de resíduos analíticos. Essas características reforçam a viabilidade da plataforma proposta como uma alternativa promissora para o desenvolvimento de métodos colorimétricos automatizados, portáteis e de baixo custo.

**Tabela 7.** Comparação dos parâmetros analíticos obtidos por espectrofotometria convencional e pelo sistema automatizado proposto, incluindo os coeficientes de determinação ( $R^2$ ), os limites de detecção (LOD) e os limites de quantificação (LOQ).

| Parâmetro                   | Espectrofotômetro | Sistema Automatizado |
|-----------------------------|-------------------|----------------------|
| $R^2$                       | 0.999             | 0.993                |
| LOD / (mg L <sup>-1</sup> ) | 0.10              | 0.24                 |
| LOQ / (mg L <sup>-1</sup> ) | 0.29              | 0.80                 |

Assim, os resultados obtidos corroboram a viabilidade do NuPE-Robot como uma plataforma analítica versátil, capaz de integrar automação, baixo custo e diferentes estratégias de detecção em um único sistema. Além disso, a combinação entre os diferentes modos de detecção e a arquitetura automatizada reforça o potencial da proposta para aplicações em ambientes com infraestrutura limitada, contribuindo para a descentralização e democratização de técnicas analíticas automatizadas em química analítica moderna.

## 5 CONCLUSÕES

O presente estudo demonstrou, com sucesso, o desenvolvimento e a implementação de um robô de manipulação de líquidos, compacto, totalmente automatizado e de baixo custo, denominado NuPE-Robot, projetado para a execução de diferentes procedimentos analíticos. Ao empregar componentes acessíveis, obtidos a partir de impressoras 3D comerciais ou fabricados por impressão 3D, combinados com um software de código aberto, o sistema preenche uma lacuna crítica quanto ao acesso à automação laboratorial em ambientes com

recursos limitados. Sua arquitetura modular, aliada à precisão programável e à adaptabilidade do projeto, permite a integração eficiente de múltiplos métodos de detecção, incluindo técnicas colorimétricas, amperométricas e potenciométricas.

O desempenho analítico do sistema foi amplamente avaliado por meio da determinação de seis analitos modelo, Fe (III), fosfato, nitrito, glicose, paracetamol e cloreto, utilizando células BIA impressas em 3D, particularmente adequadas para sistemas de injeção baseados em seringa. Todas as análises apresentaram excelente linearidade, baixos limites de detecção e elevada reprodutibilidade. O robô demonstrou capacidade de manipular uma ampla faixa de volumes, executando protocolos precisos e totalmente automatizados, com mínima intervenção do usuário, evidenciando sua robustez, confiabilidade e versatilidade operacional.

Uma vantagem notável do NuPE-Robot reside em sua capacidade de gerenciar reações sensíveis ao tempo com elevado grau de precisão. Essa característica foi alcançada por meio do controle baseado em comandos G-code, aliado a uma interface de software intuitiva, que possibilita a coordenação em tempo real das etapas de injeção, mistura e detecção. Esse nível de automação aprimora significativamente a repetibilidade e a exatidão das análises, atributos essenciais para a execução de procedimentos analíticos consistentes e reprodutíveis.

Em síntese, o NuPE-Robot exemplifica o potencial das tecnologias de código aberto e da impressão 3D na democratização do acesso a sistemas analíticos automatizados. Seu baixo custo, design modular e software flexível fazem do sistema uma solução escalável e personalizável para diversas aplicações analíticas, especialmente em laboratórios com restrições financeiras ou estruturais.

Adicionalmente, o presente trabalho evidenciou a viabilidade de diferentes configurações de detecção integradas à própria arquitetura do NuPE-Robot, destacando duas

abordagens principais: a detecção em gota e a detecção na ponteira. A configuração baseada em gotas mostrou-se particularmente sensível aos parâmetros operacionais, uma vez que o volume da gota, sua estabilidade e o modo de formação influenciam diretamente a reprodutibilidade do sinal analítico. Nesse contexto, observou-se que o controle preciso do crescimento da gota é essencial para evitar instabilidades, como desprendimento prematuro ou variações no volume, fatores que impactam significativamente a qualidade da resposta analítica.

Por outro lado, a estratégia de detecção na ponteira demonstrou-se uma alternativa robusta e complementar, na qual a própria ponteira atua como compartimento funcional para condução e a leitura da amostra. Essa configuração reduz interferências associadas à dinâmica de formação da gota livre e contribui para um maior controle espacial da região de detecção. No entanto, verificou-se que a presença da solução na superfície externa da ponteira pode influenciar a leitura óptica, o que demandou ajustes operacionais, como o isolamento da região não reativa, incluindo o revestimento da ponteira, para garantir que apenas a região de interesse fosse monitorada. Em conjunto, essas duas estratégias reforçam a versatilidade do sistema desenvolvido, permitindo a adaptação do modo de detecção conforme a natureza da análise e as exigências de sensibilidade, estabilidade e reprodutibilidade, ampliando ainda mais o potencial de aplicação do NuPE-Robot em diferentes cenários da química analítica automatizada.

Como perspectivas futuras, os resultados obtidos neste trabalho estabelecem uma base sólida para a expansão do NuPE-Robot como uma plataforma automatizada e multifuncional para aplicações em Química Analítica. Nesse contexto, pretende-se ampliar suas capacidades por meio da integração de novas estratégias de detecção, incluindo técnicas eletroquímicas, colorimétricas e titulométricas, possibilitando o desenvolvimento de métodos analíticos mais versáteis, rápidos e reprodutíveis. Também serão investigadas novas configurações

instrumentais e diferentes abordagens de automação, visando a aumentar a flexibilidade da plataforma e expandir seu campo de aplicação para distintas matrizes e problemas analíticos.

Outra perspectiva importante consiste na continuidade dos estudos envolvendo o sensor multiespectral AS7343. Embora os resultados obtidos neste trabalho tenham demonstrado seu potencial para aplicações em análises colorimétricas automatizadas, serão realizados estudos mais abrangentes para avaliar seu desempenho sob diferentes condições experimentais, incluindo investigações sobre sensibilidade, seletividade, estabilidade, repetibilidade, influência das condições de iluminação, geometrias de detecção e resposta colorimétrica frente a diferentes sistemas cromogênicos. Esses estudos permitirão caracterizar de forma mais completa as potencialidades e limitações do sensor, além de subsidiar o desenvolvimento de novas metodologias analíticas baseadas em detecção multiespectral de baixo custo.

Além disso, busca-se desenvolver sistemas híbridos capazes de combinar diferentes modalidades de detecção em uma mesma plataforma, permitindo a obtenção de informações analíticas complementares a partir de uma única amostra. A integração entre técnicas colorimétricas, eletroquímicas e titulométricas em um único sistema automatizado tem potencial para ampliar significativamente a capacidade analítica da plataforma, possibilitando a obtenção de resultados mais robustos e abrangentes.

A aplicação dessas estratégias em análises de interesse forense, ambiental, farmacêutico e de controle de qualidade, associada aos princípios da Química Analítica Verde, poderá explorar o potencial da automação e da miniaturização na redução do consumo de reagentes, da geração de resíduos e do tempo de análise, aumentando simultaneamente a eficiência, a reprodutibilidade e a confiabilidade dos procedimentos analíticos.

Dessa forma, o presente trabalho estabelece uma etapa inicial e uma base sólida para o desenvolvimento de plataformas analíticas automatizadas mais completas e inteligentes, integrando robótica, sensores, processamento de dados e novas estratégias de detecção com potencial para ampliar as possibilidades da instrumentação analítica de baixo custo e contribuir para a democratização do acesso à automação laboratorial.

## 6 REFERÊNCIAS

ABED, E. A. M. et al. *Iron Contamination in Groundwater: Risk Assessment and Remediation Techniques in Egypt's New Valley*. *Water*, v. 16, n. 13, art. 1834, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/w16131834>. Acesso em: 27 nov. 2025.

ALMEIDA JUNIOR, P. L.; LIMA, L. M. A.; ALMEIDA, L. F. *A 3D-printed robotic system for fully automated multiparameter analysis of drinkable water samples*. *Analytica Chimica Acta*, v. 1169, art. 338491, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338491>. Acesso em: 27 nov. 2025.

ANDERSON, C. E. et al. *Automated liquid handling robot for rapid lateral flow assay development*. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 414, n. 8, p. 2607–2618, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00216-022-03897-9>. Acesso em: 27 nov. 2025.

ARAUJO, A. N. et al. *Colorimetric determination of iron in infant fortified formulas by sequential injection analysis*. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, v. 357, n. 8, p. 1153–1156, 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s002160050322>. Acesso em: 27 nov. 2025.

BAIRD, R. B.; EATON, A. D.; RICE, E. W. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. 23. ed. Washington, DC: American Public Health Association (APHA), 2017.

BARTHEL, F.; BARTHEL, U.; SCHWICKERT, M.; SCHIRMEISTER, T. *FINDUS: an open-source 3D printable liquid-handling workstation for laboratory automation in life sciences*. *SLAS Technology*, v. 25, n. 2, p. 190–199, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/2472630319877374>. Acesso em: 27 nov. 2025.

BERGMAN, R. G.; DANHEISER, R. L. *Reproduzierbarkeit in der chemischen Forschung*. *Angewandte Chemie*, v. 128, n. 41, art. 12736, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ange.201606591>. Acesso em: 27 nov. 2025.

BOOESHAGHI, A. S. et al. *Low-cost, scalable, and automated fluid sampling for fluidics applications*. *HardwareX*, v. 10, art.. e00201, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ohx.2021.e00201>. Acesso em: 27 nov. 2025.

CADEADO, A. et al. Internet of Things as a Tool for Sustainable Analytical Chemistry: A Review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 33, n. 6, p. 643–660, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20220048>. Acesso em: 27 nov. 2025.

CARDOSO, R. M. et al. 3D printing for electroanalysis: from multiuse electrochemical cells to sensors. *Analytica Chimica Acta*, v. 1033, p. 49–57, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.06.021>. Acesso em: 27 nov. 2025.

CHEN, Z. et al. Colorimetric detection of heavy metal ions with various chromogenic materials: strategies and applications. *Journal of Hazardous Materials*, v. 441, art. 129889, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129889>. Acesso em: 27 nov. 2025.

DONG, Z.; FANG, Q. Automated, flexible and versatile manipulation of nanoliter-to-picoliter droplets based on sequential operation droplet array technique. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 124, art. 115812, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115812>. Acesso em: 27 nov. 2025.

DUKE, R. et al. Towards Reproducible and Automated Electrochemistry. *ChemRxiv*, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.26434/chemrxiv-2023-cds00>. Acesso em: 27 nov. 2025.

ENNIS, Z. N. et al. Acetaminophen for Chronic Pain: a systematic review on efficacy. *Basic & Clinical Pharmacology & Toxicology*, v. 118, n. 3, p. 184–189, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/bcpt.12527>. Acesso em: 27 nov. 2025.

EVANS, R. et al. Chronic fructose substitution for glucose or sucrose in food or beverages has little effect on fasting blood glucose, insulin, or triglycerides: a systematic review and meta-analysis. *The American Journal of Clinical Nutrition*, v. 106, n. 2, p. 519–529, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.3945/ajcn.116.145169>. Acesso em: 27 nov. 2025.

FRAIHAT, S. M. Green methods for the determination of nitrite in water samples based on a novel diazo coupling reaction. *Green Processing and Synthesis*, v. 6, n. 2, p. 245–248, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/gps-2016-0005>. Acesso em: 27 nov. 2025.

INTARAKAMHANG, S.; LESON, C.; SCHUHMANN, W.; SCHULTE, A. A novel automated electrochemical ascorbic acid assay in the 24-well microtiter plate format. *Analytica*

Chimica Acta, v. 687, n. 1, p. 1–6, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.11.023>. Acesso em: 27 nov. 2025.

IQ-UFU (Vídeo 1), NuPE. NuPE-Robot: Drop Volume (5.0  $\mu\text{L}$ ) and Position Accuracy Assessment. YouTube, 2025. Disponível em: <https://youtu.be/n22DLEuGK2c>. Acesso em: jul. 2025.

IQ-UFU (Vídeo 2), NuPE. Automatic Liquid Handling System (NuPE-Robot) with Amperometric Detection. YouTube, 2025. Disponível em: <https://youtu.be/OIB-3ORhNIw>. Acesso em: jul. 2025.

KONG, F. et al. Automatic liquid handling for life science: a critical review of the current state of the art. *SLAS Technology*, v. 17, n. 3, p. 169–185, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/2211068211435302>. Acesso em: 27 nov. 2025.

KOPYL, A. et al. Automated Liquid Handler from a 3D Printer. *Journal of Chemical Education*, v. 101, n. 2, p. 640–646, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.3c00855>. Acesso em: 27 nov. 2025.

LEINS, D. A. et al. Collaborative methods to enhance reproducibility and accelerate discovery. *Digital Discovery*, v. 2, n. 1, p. 12–27, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/D2DD00061J>. Acesso em: 27 nov. 2025.

LI, Y. et al. Recent advances in high-throughput automated sample preparation technologies in bioanalysis. *Talanta*, v. 300, art. 129171, 2026. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2025.129171>. Acesso em: 27 nov. 2025.

MACHADO, C. C. S. et al. Evaluation of the performance of 3D printed (spectro)photometers based on multi-channel color sensors for colorimetric determinations. *Analytical Methods*, v. 16, n. 48, p. 8427–8436, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/D4AY01831A>. Acesso em: 27 nov. 2025.

MEDINA, D. A. V.; MACIEL, E. S.; LANÇAS, F. M. Modern automated sample preparation for the determination of organic compounds: a review on robotic and on-flow systems. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 166, art. 117171, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2023.117171>. Acesso em: 27 nov. 2025.

MENDONÇA, D. M. H. et al. 3D-printed Portable Platform for Mechanized Handling and Injection of Microvolumes Coupled to Electrochemical Detection. *Electroanalysis*, v. 31, n. 4, p. 771–777, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/elan.201800834>. Acesso em: 27 nov. 2025.

MIRÓ, M.; FRENZEL, W. Automated membrane-based sampling and sample preparation exploiting flow-injection analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, v. 23, n. 9, p. 624–636, 2004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2004.07.006>. Acesso em: 27 nov. 2025.

NGATIA, L.; TAYLOR, R. Phosphorus Eutrophication and Mitigation Strategies. In: *Phosphorus: Recovery and Recycling*. Londres: IntechOpen, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.5772/intechopen.79173>. Acesso em: 27 nov. 2025.

NUPE IQ-UFU (Vídeo 3). Análise colorimétrica de gotas. YouTube, jul. 2026. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=cN36TfUNAvk>. Acesso em: 7 jul. 2026.

NUPE IQ-UFU (Vídeo 4). Detecção colorimétrica diretamente em ponteiras. YouTube, jul. 2026. Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=Ogd1EXeuUFs>. Acesso em: 7 jul. 2026.

OPENTRONS. Guide to Lab Automation: Introducing Automation to Your Lab. 2025. Disponível em: <https://insights.opentrons.com/hubfs/Education%20and%20Community/Guide%20to%20Lab%20Automation%20eBook.pdf>. Acesso em: nov. 2025.

OSRAM. AS7343: 14-Channel Multi-Spectral Sensor – Datasheet. Versão 6-00, 7 jun. 2023. Disponível em: [https://br.mouser.com/datasheet/3/5912/1/AS7343\\_DS001046\\_6\\_00.pdf](https://br.mouser.com/datasheet/3/5912/1/AS7343_DS001046_6_00.pdf). Acesso em: 27 nov. 2025.

PEDROTTI, J. J.; ANGNES, L.; GUTZ, I. G. R. Miniaturized reference electrodes with microporous polymer junctions. *Electroanalysis*, v. 8, n. 7, p. 673–675, 1996. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/elan.1140080713>. Acesso em: 27 nov. 2025.

PENCE, M. A. et al. The emergence of automation in electrochemistry. *Current Opinion in Electrochemistry*, v. 51, art. 101679, 2025. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2025.101679>. Acesso em: 27 nov. 2025.

PROSSER, R. S. et al. Assessing the toxicity and risk of salt-impacted winter road runoff to the early life stages of freshwater mussels in the Canadian province of Ontario. *Environmental Pollution*, v. 230, p. 589–597, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2017.07.001>. Acesso em: 27 nov. 2025.

RAMSHANI, Z. et al. A multiplexed immuno-sensor for on-line and automated monitoring of tissue culture protein biomarkers. *Talanta*, v. 225, art. 122021, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.122021>. Acesso em: 27 nov. 2025.

ROCHA, D. P. et al. Batch-Injection Analysis Better than Ever: new materials for improved electrochemical detection and on-site applications. *Electroanalysis*, v. 30, n. 7, p. 1386–1399, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/elan.201800042>. Acesso em: 27 nov. 2025.

SANTOS, W. T. P. dos et al. Simple Flow Injection Amperometric System for Simultaneous Determination of Dipyrone and Paracetamol in Pharmaceutical Formulations. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 20, n. 7, p. 1249–1255, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/S0103-50532009000700008>. Acesso em: 27 nov. 2025.

SCHEPER, T.; GEBAUER, A.; SAUERBREI, A.; NIEHOFF, A.; SCHÜGERL, K. Measurement of biological parameters during fermentation processes. *Analytica Chimica Acta*, v. 163, p. 111–118, 1984. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)81499-3](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)81499-3). Acesso em: 27 nov. 2025.

SILVA, I. S. et al. FIA-potentiometry in the sub-Nerstian response region for rapid and direct chloride assays in milk and in coconut water. *Talanta*, v. 67, n. 3, p. 651–657, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.03.010>. Acesso em: 27 nov. 2025.

SZKLAREK, S.; GÓRECKA, A.; WOJTAL-FRANKIEWICZ, A. The effects of road salt on freshwater ecosystems and solutions for mitigating chloride pollution: a review. *Science of the Total Environment*, v. 805, art. 150289, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.150289>. Acesso em: 27 nov. 2025.

TORRES-ACOSTA, M. A.; LYE, G. J.; DIKICIOGLU, D. Automated liquid-handling operations for robust, resilient, and efficient bio-based laboratory practices. *Biochemical Engineering Journal*, v. 188, art. 108713, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bej.2022.108713>. Acesso em: 27 nov. 2025.

VIEIRA, Y. et al. Paracetamol environmental remediation and ecotoxicology: a review. *Environmental Chemistry Letters*, v. 22, n. 5, p. 2343–2373, 2024. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10311-024-01751-1>. Acesso em: 27 nov. 2025.

WANG, J.; ANGNES, L. Batch Injection Spectroscopy. *Analytical Letters*, v. 26, n. 11, p. 2329–2339, 1993. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00032719308017473>. Acesso em: 27 nov. 2025.

WANG, J.; TAHA, Z. Batch injection analysis. *Analytical Chemistry*, v. 63, n. 10, p. 1053–1056, 1991. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ac00010a025>. Acesso em: 27 nov. 2025.

WU, D.; HU, Y.; LIU, Y.; ZHANG, R. Review of Chloride Ion Detection Technology in Water. *Applied Sciences*, v. 11, n. 23, art. 11137, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/app112311137>. Acesso em: 27 nov. 2025.