



Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Química

**Avaliação de sensores ópticos para determinações de fluoreto em
amostras de águas**

LETÍCIA ALMEIDA CORRÊA

Trabalho de Conclusão de Curso

Uberlândia – MG

Agosto/ 2022

Universidade Federal de Uberlândia

Instituto de Química

Trabalho apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia como requisito parcial à conclusão do curso de Química Industrial.

Aluno: Letícia Almeida Corrêa

Orientador: Prof. Dr. Sidnei Gonçalves
da Silva

Uberlândia – MG

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer aos meus pais por todo o apoio, carinho, suporte e confiança que eles me dedicaram todos esses anos, sem eles eu não teria chegado até aqui.

À minha irmã, Bianca, por cada palavra, conselho, crítica, risada e comida compartilhada, ao longo desses anos.

À minha outra irmã Maria Laura, que se apossou na minha casa após eu ter feito o mesmo meses antes, o que está sendo ótimo, todavia deveria repensar suas atitudes de nunca estar disponível nos finais de semana.

Aos meus amigos da graduação, Daniel, Gabrielle, Isabella, Ellen, Gabriel e Felipe, por todos os bons e maus momentos, eles foram essenciais em cada etapa.

À minha amiga Isabelle, que mesmo longe sempre esteve presente em muitos momentos da minha vida e sem sua sabedoria, equilíbrio e bons vinhos eu não teria seguido bons caminhos.

À minha amiga Bruna, por todos os conselhos, puxões de orelha e abraços todas as manhãs.

Aos meus antigos orientadores, Alberto e Sheila por todo o conhecimento, paciência e amizade.

Ao meu orientador Sidnei, por ter me acolhido com sua amizade, orientação e boas discussões.

Ao meu amigo Caio pelos conselhos, fofocas bem ouvidas, as caronas e todas as críticas direcionadas a mim.

Ao meu amigo Samuel, por toda a ajuda e dicas com a escrita e todas as conversas aleatórias.

Ao meu padrinho Paulo, que sempre me motivou e esteve comigo nos momentos importantes.

À toda minha família, em especial minhas madrinhas, por sempre me acolherem, cederem suas casas, e todas as conversas.

Ao universo por ter conspirado a favor, por todas as oportunidades e pessoas incríveis ao longo do caminho.

Ao CNPq pelas bolsas durante a graduação, à UFU, ao grupo de pesquisa, BiomAi, à CAPES e à Fapemig.

E, finalmente, agradeço a mim por não ter desistido desta jornada.

RESUMO

Os dispositivos de imagem digital possuem o objetivo de reproduzir essa imagem formada pelo olho humano, que se aproxima do sistema RGB, sistema aditivo o qual a mistura de suas cores resulta no branco. Esse sistema é empregado em dispositivos de televisão e vídeo, sendo também empregado na obtenção de imagens digitais em química analítica. Algumas informações para estudos químicos podem ser extraídas de imagens digitais e soluções coloridas, com cálculos matemáticos na determinação de concentrações de espécies de interesse em diferentes amostras. Os instrumentos fotométricos portáteis são constituídos de uma fonte de radiação, uma cubeta com a solução e um detector. Novos estudos incluem o LED como fonte de radiação e um detector com fotodiodos em conjunto com o microcontrolador Arduino para aquisição e conversão de sinais analíticos. Neste trabalho, um sensor de cor TCS 34725 e um sensor de luz TSL 2591 acoplados ao microcontrolador Arduino Uno foram avaliados com a finalidade de serem aplicados em análises químicas para determinações quantitativas. Eles foram escolhidos por apresentarem baixo custo, fácil manuseio e rapidez nas respostas. O sensor de cor fornece os sinais em valores de RGB, seu funcionamento se aproxima de um colorímetro, uma vez que ocorre a análise por imagens e cor. O sensor de luz fornece os valores em quantidade de luz, o lux, este sensor se aproxima de um fotômetro, o qual analisa a luz para as medidas, onde o cromóforo, deve reagir com a luz. Foi avaliado nos dois sensores ópticos se a concentração de fluoreto na água está na faixa indicada pela legislação, uma vez que a concentração de fluoreto deve estar de acordo com a estipulada para a prevenção de cárie dentária na população e seu excesso pode causar a fluorose. Ambos os sensores foram comparados ao espectrofotômetro UV-Vis, curvas de calibração foram obtidas, e as conclusões possíveis é que o sensor de luz se aproxima melhor do espectrofotômetro, após um gráfico de correlação entre eles. Ensaios de adição e recuperação para avaliar a exatidão dos sensores foram feitos e o que possuiu o melhor desempenho foi o sensor de luz TSL 2591.

Palavras chaves: SPADNS, TSL2591, TCS34725, Arduino, Internet das Coisas, Espectrofotometria.

ABSTRACT

Digital imaging devices have the objective of reproducing this image formed by the human eye, which approaches the RGB system, an additive system in which the mixture of its colors results in white. This system is used in television and video devices and used to obtain digital images in analytical chemistry. Some information for chemical studies can be extracted from digital images and color solutions, with mathematical calculations for the determination of concentrations of species of interest in different samples. Portable photometric instruments consist of a radiation source, a monochromator, a cuvette with the solution and a detector. New studies include the LED as a radiation source and a detector with photodiodes in conjunction with the Arduino microcontroller for acquisition and conversion of analytical signals. In this work, a TCS 34725 color sensor and a TSL 2591 light sensor coupled to the Arduino Uno microcontroller were evaluated in order to be applied in chemical analysis for quantitative determinations. They were chosen because of their low cost, easy handling and quick responses. The color sensor provides the signals in RGB values, its operation is similar to a colorimeter, since the analysis by images and color occurs. It was evaluated if the fluoride concentration in the water is in the range indicated by the legislation, since the fluoride concentration must be in accordance with the stipulated for the prevention of dental caries in the population and its excess can cause fluorosis. The light sensor provides the values in amount of light, lux, this sensor approaches a photometer, which measure the light, where the chromophore must interact with the emitted light. Both sensors were compared to the UV-Vis spectrophotometer, calibration curves were plotted, indicating that the light sensor better approximates the spectrophotometer, after a correlation graph between them. Addition and recovery tests to evaluate the accuracy of the sensors were performed and the one that had the best performance was the TSL 2591 light sensor.

Keywords: SPADNS, TSL2591, TCS34725, Arduino, Internet of Things, Spectrophotometer.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação da imagem formada no olho humano ³	1
Figura 2 - Molécula de rodopsina ¹⁰	3
Figura 3 - Cones e suas respectivas faixas de comprimento de onda ¹³	3
Figura 4 - Círculos cromáticos de a) RGB b) CMY c) CMYK d) RYB	4
Figura 5 - Esquema de um espectrofotômetro ²²	7
Figura 6 - Representação do funcionamento do LED ²⁷	9
Figura 7 - Placa do Arduino Uno ²⁸	10
Figura 8 - Representação de um espectrofotômetro de arranjo de diodos ³⁴	12
Figura 9 - Representação do espectrofotômetro FEMTO 700S	17
Figura 10 - Componentes do Fotômetro: a) Microcontrolador Arduino Uno b) Sensor TSL	17
Figura 11 - Esquema da ligação do circuito montado para este trabalho	18
Figura 12 - Ligação Arduino e Sensor TCS	20
Figura 13 - Representação da cubeta usada.....	21
Figura 14 - Estrutura química do SPADNS	22
Figura 15 - Diagrama de distribuição para as espécies do ácido fluorídrico em função do pH	23
Figura 16 - Espectro de absorção do SPADNS e do Zr-SPADNS.....	24
Figura 17 - Espectro de emissão do LED para o sensor TSL 2591 Error! Bookmark not defined.	
Figura 18 - Resposta relativa do sensor TCS 34725 em função do comprimento de onda	25
Figura 19 - Curva de calibração obtida com o sensor TCS 34725	26
Figura 20 - Curva de calibração obtida utilizando o sensor TSL 2591	27
Figura 21 - Curva de calibração utilizando o espectrofotômetro UV-Vis.....	27
Figura 22 - Gráfico de correlação entre o procedimento proposto empregando os sensores (●)TSL2591; (■) TCS34725 e o procedimento de referência.	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Resultados de cor de acordo com valores de RGB.....	6
Tabela 2- Reagentes utilizados no trabalho	16
Tabela 3- Conexões entre as portas do Arduino e os pinos dos dispositivos	19
Tabela 4- Conexões entre as portas do Arduino e os pinos dos dispositivos	20
Tabela 5- Comparação dos três dispositivos	28
Tabela 6- Concentrações obtidas com os diferentes dispositivos.....	29
Tabela 7- Estudo de adição e recuperação para a determinação de fluoreto em amostras de águas empregando os métodos propostos. Concentração de fluoreto adicionado igual a 0,3 mg L ⁻¹	31

LISTA DE ABREVIATURAS

LED	Light Emitting Diode (Diodo emissor de luz)
LOD	Limite de Detecção
RSD	Relative Standard Deviation (Desvio padrão relativo)
SPADNS	Ácido 1,8-dihidroxy-2-(4-sulfofenilazo)-naftaleno-3,6-dissulfônico
IDE	Integrated Development Environment (Ambiente
de	Desenvolvimento Integrado)

SUMÁRIO

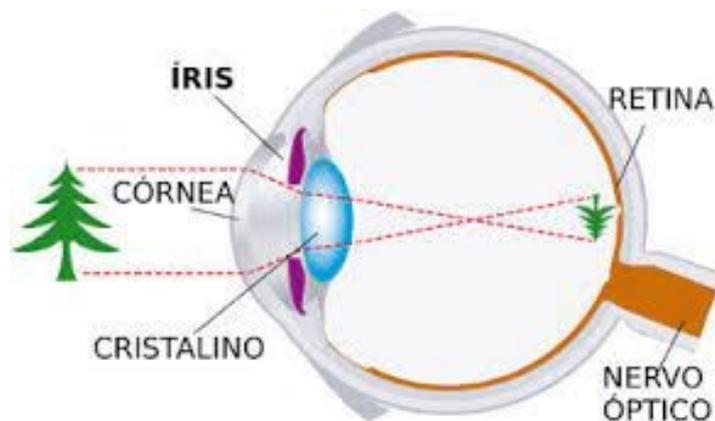
1. Introdução.....	1
1.1 O olho humano	1
1.2. Sistemas de cores.....	4
1.3. Análises químicas	6
1.4. Inovações na Espectrofotometria	8
1.5. Microcontrolador Arduino.....	10
1.6. Espectroscopia.....	11
1.7. Lei de Lambert Beer	12
1.8. Fluoretação	13
2. Objetivos.....	15
3. Parte Experimental	Error! Bookmark not defined.
3.1 Reagente e soluções.....	16
3.2 Equipamentos	16
3.3 Procedimento Experimental	21
4. Resultados e Discussões	22
5. Conclusão	32
6. Referências Bibliográficas.....	33

1. Introdução

1.1 O olho humano

O olho humano é o órgão responsável pelas imagens vistas pelo ser humano. O princípio do seu funcionamento e anatomia foi estudado pela primeira vez por Alcmeon por volta de 500 a.C., concluindo que a visão é formada pela junção da luz externa com o fogo interno do olho e os humores, que são os meios de transmissão. Hoje, entende-se que a imagem vista é a resultante dos raios luminosos que chegam à córnea, em sequência à íris, a qual é ponderada pela abertura da pupila, recebendo quantidade variada de luz, após sua passagem pela pupila a luz chega ao cristalino e a imagem formada é focada na retina. A **Figura 1** esquematiza o processo de formação da imagem descrito anteriormente.^{1,2}

Figura 1 - Representação da imagem formada no olho humano.³



O olho humano é composto por diversos componentes, os principais são: a esclera ou esclerótica, responsável pela proteção e firmeza do globo ocular, popularmente denominada “branco dos olhos”; a córnea, parte transparente constituída por uma fina membrana resistente capaz de proteger e de transmitir os raios luminosos e a refração ao cérebro; o corpo ciliar, o qual secreta o humor aquoso e que têm a função de acomodar o cristalino; a íris, parte central do olho, responsável pelo controle de luz através das contrações e dilatações, além de ser responsável pela pigmentação do olho; a retina, a qual transmite os sinais através do nervo óptico, pelos fotorreceptores, para que seja gerada a imagem; o cristalino, posicionado atrás da

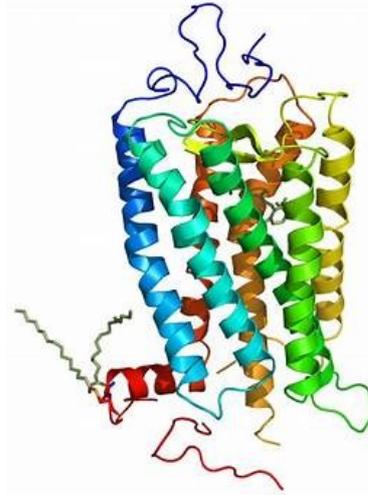
íris com a função de garantir o foco da imagem; a fóvea, encontrada no centro da retina contém os cones e os bastonetes; e o nervo óptico, formado pelas células da retina que as ligam ao cérebro para a transmissão da imagem formada na retina, ele está localizado na parte traseira dos olhos.^{4,5}

A **Figura 1** representa um esquema de como a imagem produzida na retina é invertida, e o cérebro que faz a correção. Na retina é onde se encontram os fotorreceptores que transformam os raios luminosos em impulsos enviados pelo nervo óptico e, posteriormente interpretados no cérebro. Esses fotorreceptores estão localizados próximos a retina, na denominada mácula, e a fóvea é a parte central da mácula, mais precisamente onde se encontram os fotorreceptores. Eles são principalmente os cones e os bastonetes.⁵

Os fotorreceptores são células responsáveis pela formação da imagem, eles são capazes de captar a luz e transformá-la em sinal elétrico, etapa essencial do processo de visão, também conhecida como fototransdução. Os cones são responsáveis pela visão certa das cores, uma vez que não possuem muita sensibilidade à luz e detectam um amplo espectro de fótons de luz, e os bastonetes, que são mais sensíveis à luz, captam condições com baixa luminosidade, sendo assim responsáveis pela visão em lugares de penumbra, além de não possuem nenhuma capacidade de diferenciar comprimentos de onda de luz, não sendo, portanto, capazes de detectar cores variadas.⁵⁻⁹

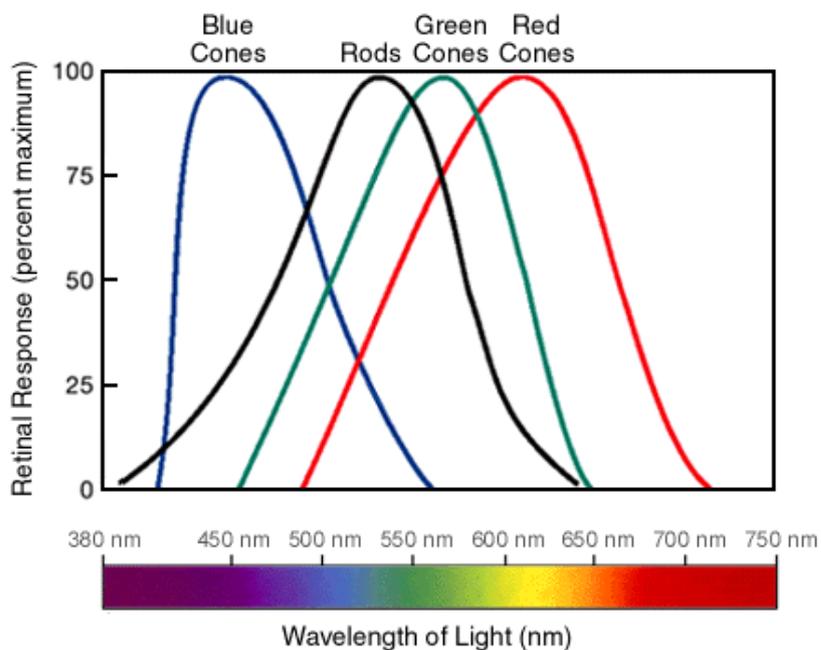
Os cones, encarregados de dar cor às imagens, são de três tipos, os que correspondem à luz vermelha, outro à luz verde e, por último, à azul. Essa diferenciação só é possível devido a diferentes opsinas presentes, especializadas em certos espectros de comprimento de onda. As opsinas são uma parte proteica da molécula rodopsina, a qual se constitui como um grupo de proteínas, sensíveis à luz e que estão presentes nos fotorreceptores da retina. Existem três classes essenciais presentes: L-cone, responsável pelas tonalidades avermelhadas, S-cone, responsável pelas tonalidades azuladas e M-cone, responsável pelas cores esverdeadas.⁵⁻⁹ A molécula da rodopsina está representada na **Figura 2**.

Figura 2- Molécula de rodopsina¹⁰



A **Figura 3** representa as respectivas cores e suas faixas de comprimento de onda, comprimentos curtos (S), médios (M) e longos (L). As faixas representadas não são as únicas vistas, há a sobreposição dessas principais, que geram as outras milhares de cores. A defesa de que a cor vista pelos seres humanos é a junção desses três espectros de cores é conhecida como tricromática, reconhecida por Thomas Young no século XIX.^{11,12}

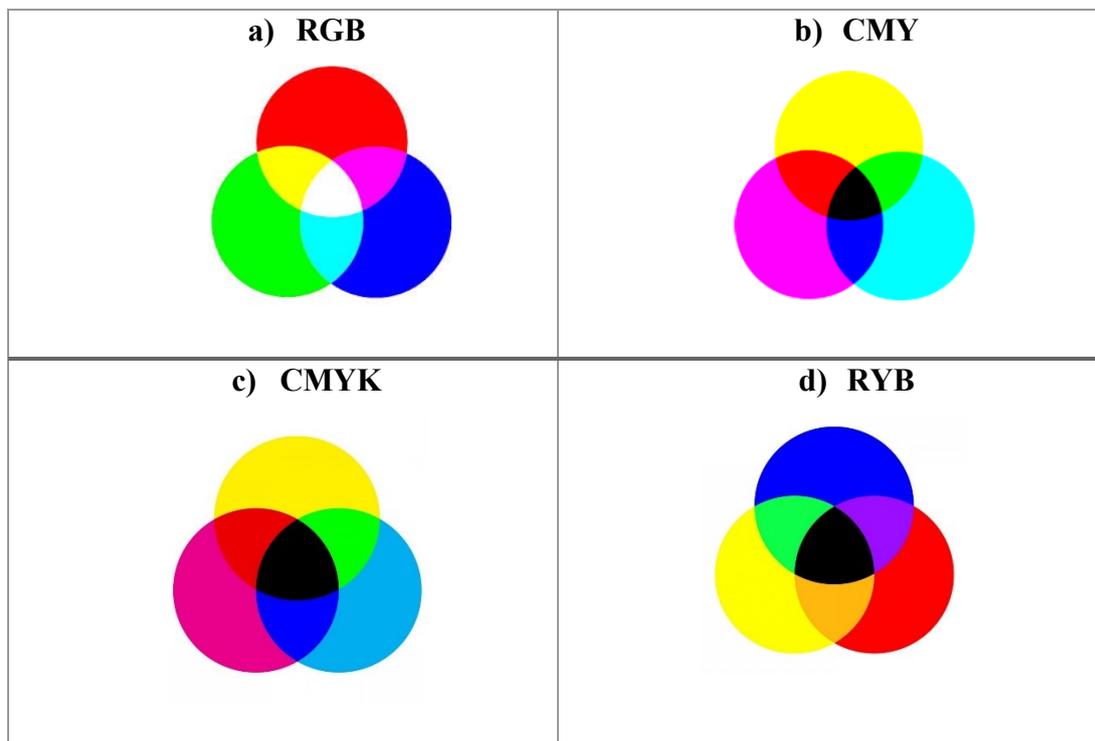
Figura 3- Cones e suas respectivas faixas de comprimento de onda¹³



1.2. Sistemas de cores

Desde 1826, com Joseh Nicéphore na França, dispositivos de imagem são alvos de interesse. Tais dispositivos almejam reproduzir as imagens formadas pela retina com a maior fidelidade possível. Para a reprodução dessas imagens digitais têm-se o sistema de cores RGB (*red, green e blue*), o sistema CMY (*cyan, magenta e yellow*), o sistema CMYK (*cyan, magenta, yellow e black*) e o sistema RYB (*red, yellow e blue*), todos os seus respectivos círculos cromáticos estão representados na **Figura 4**. Eles são baseados na cor que o corpo projeta, um tipo, o RGB, é para os corpos que emitem luz e os outros para os corpos opacos os quais refletem a luz.¹⁴

Figura 4 - Círculos cromáticos de a) RGB b) CMY c) CMYK d) RYB



Fonte: O autor (2022).

O RGB é denominado de sistema aditivo, pois a combinação de todas as cores resulta no branco, como mostrado na **Figura 4**, ele é o sistema também chamado de cor-luz, esse sistema é frequentemente empregado em dispositivos de televisão e outros equipamentos de vídeo. Suas cores primárias são o vermelho, o azul e o verde. Diante dessa combinação das cores primárias têm-se as cores secundárias: magenta, amarelo e ciano, cores essas primárias dos sistemas subtrativos.¹⁴

Os outros sistemas, CMY, CMYK e RYB são os classificados como subtrativos, no qual a combinação das suas cores resulta na ausência da luz, ou seja, ao se combinar todas as cores o resultado é o preto.¹³ Eles são mais utilizados na indústria gráfica, onde é usado justamente esse espectro de cores primárias para produção das demais colorações. O sistema RYB advém da mistura de tintas, porém ele é atualmente considerado inadequado por não apresentar todas as cores do espectro visível, sendo substituído pelo sistema mais completo CMYK.¹⁴⁻¹⁶

Após o exposto sobre o funcionamento do olho humano e os diferentes sistemas de cores, pode-se inferir que é o sistema RGB que se comporta de forma mais semelhante. Esse é o sistema geralmente empregado para obtenção de imagens digitais. A sigla RGB deriva das respectivas faixas de comprimento de onda apresentadas na **Figura 3**, na qual R é correspondente ao vermelho, do inglês ‘red’, G é correspondente à cor verde, do inglês ‘green’ e B é correspondente ao azul, do inglês ‘blue’. As imagens são formadas a partir do conjunto desses três componentes (três eixos no espaço tridimensional), cada um variando de 0 até 255, apenas com valores inteiros, possuindo assim 256 possíveis variações em cada constituinte, o que decorre em mais de 16,7 milhões de combinações, resultando em um vasto espectro de cores.^{14,17,18}

Na **Tabela 1** estão representadas as cores primárias do sistema RGB e algumas outras combinações resultantes das variações nos valores das coordenadas R, G e B. Pode-se perceber que ao combinar o máximo em todos os eixos a cor resultante é de fato o branco e, ao ir variando cada eixo diversas tonalidades surgem, como a cor vinho, gerada com apenas uma proporção da componente R, o rosa, pelo somatório do máximo dos componentes vermelho e azul, o preto com a ausência de todos os componentes, o amarelo com a junção do máximo do vermelho e do verde, o vermelho com apenas o máximo da componente vermelha, assim como o verde e o azul.

Tabela 1- Resultados de cor de acordo com valores de RGB

Cor	Nome	RGB
	Preto	(0,0,0)
	Vermelho	(255,0,0)
	Verde	(0,255,0)
	Azul	(0,0,255)
	Amarelo	(255,255,0)
	Branco	(255,255,255)
	Rosa	(255,0,255)
	Vinho	(153,0,0)

Fonte: O autor (2022).

1.3. Análises químicas

Na Química Analítica há diversas informações que podem ser extraídas de imagens digitais e soluções coloridas, como é o exemplo da análise por colorimetria. Essa técnica consiste em, com auxílio de modelos matemáticos, mensurar e estimar a percepção de cor pelo ser humano, além de descobrir a concentração desconhecida de um sistema em que há variação de cor e, conseqüentemente de concentração.^{19, 20}

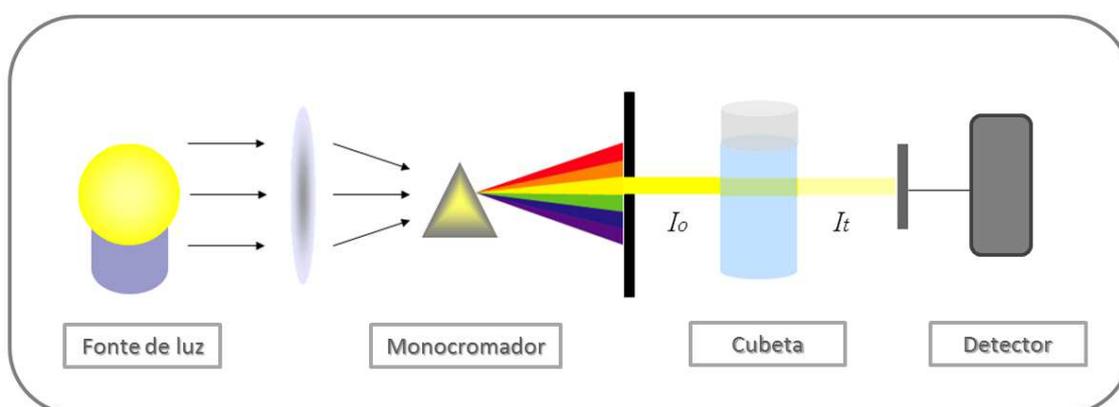
As informações coletadas a partir das cores extraídas das imagens digitais podem ser capturadas por uma vasta variedade de dispositivos, entre eles smartphones, câmeras, webcams, tablets, scanners e diversos outros. Sendo a portabilidade, o custo, a operabilidade, a sensibilidade e a resolução fatores relevantes a serem considerados dependendo da finalidade empregada. Para as informações de imagens digitais serem obtidas a partir de soluções coloridas é necessário que as cores sejam descritas em áreas, definidas pelas três cromaticidades dos componentes que constituem o padrão vermelho, verde e azul, o sistema RGB, sistema em que a maioria dos dispositivos de imagens são constituídos.²¹

Uma das vantagens dos smartphones e tablets em relação com scanners, câmeras e webcam é a fácil combinação entre conectividade e capacidade de processamento, o que é essencial para análises in situ. No entanto também apresentam desvantagens, tais como a baixa sensibilidade e a necessidade de um processador externo para as imagens e coletas dos valores

das componentes R, G e B.²¹ Com os valores obtidos das coordenadas R, G e B é possível determinar, a partir de cálculos matemáticos as concentrações das espécies de interesse, com o auxílio da espectrofotometria para esta análise.

A espectrofotometria é uma técnica que utiliza uma fonte de radiação que passa por um monocromador onde um comprimento de onda é selecionado baseado na espécie de interesse e com largura de banda de menos de um nanômetro, o que acaba elevando o valor do equipamento. Após selecionado, a radiação emitida passa pela amostra, uma porcentagem é absorvida, o que é denominado absorvância e uma porcentagem é atravessada até o outro lado, onde ocorre a medida da transmitância, o esquema deste processo descrito está representado na **Figura 5**.¹⁹

Figura 5- Esquema de um espectrofotômetro²²

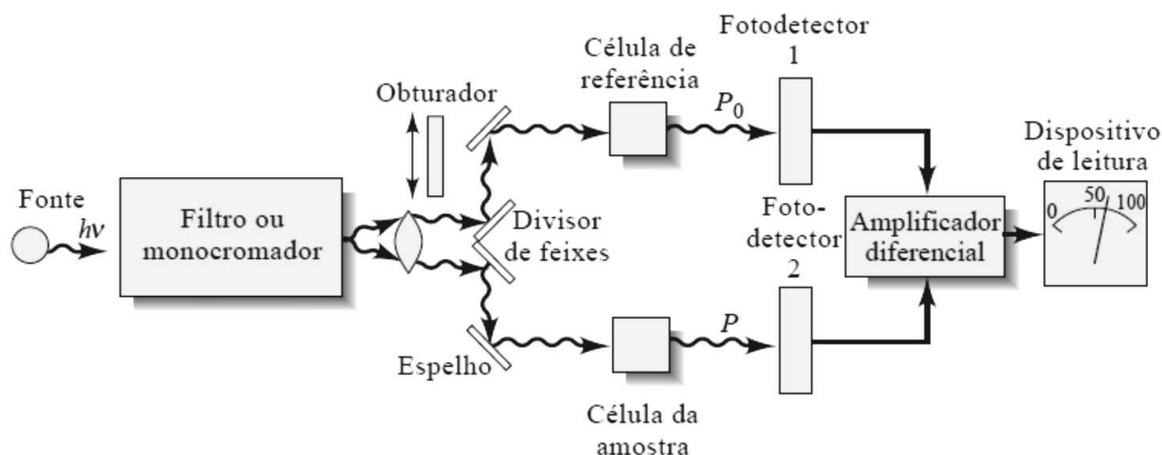


A fonte de luz da **Figura 5** é a fonte de radiação que dará início a todo o processo espectrofotométrico, ela pode ser uma lâmpada de deutério ou xenônio, fornecendo um espectro contínuo através da excitação do deutério ou xenônio a baixas pressões, ou pode ser uma lâmpada de um filamento de tungstênio, que é a mais usada. O monocromador ou outro seletor de comprimento de onda, podendo ser usado filtros de absorção, filtros de interferência ou cunhas de interferência, é empregado para a seleção do comprimento de onda. A cubeta é o recipiente onde a solução a ser analisada será alocada, seu material é constituído de plástico, vidro, quartzo ou sílica fundida. E, por fim o detector, que pode ser por fototubos, tubos fotomultiplicadores ou fotodiodos.²³

O esquema representado na **Figura 5** é uma instrumentação com feixe simples, já que não há a medida respectiva da amostra e do valor do branco, o que ocorre com um

espectrofotômetro de feixe duplo, o qual possui duas fontes de radiação para cada um, a amostra e o branco. Análises com um espectrofotômetro de feixe duplo são mais fáceis e estáveis, seu esquema está representado na **Figura 6**.

Figura 6- Representação de um espectrofotômetro de feixe duplo monocanal²⁴

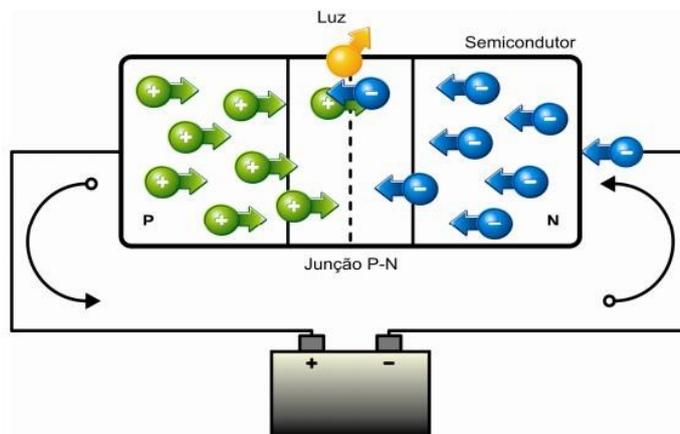


1.4. Inovações na Espectrofotometria

Atualmente há diversos estudos sobre novas fontes de radiação aplicada à instrumentação espectrofotométrica, como o uso de diodos emissores de luz (LED), em conjunto com dispositivos baseados no microcontrolador Arduino. Os LEDs são aplicados com o Arduino por serem de fácil integração, a iluminação da fonte monocromática é estável, há uma potência e uma baixa voltagem, é ideal para o uso em associação aos microcontroladores, apresenta um baixo aquecimento durante seu funcionamento e são pequenos, o que pode facilitar a portabilidade do instrumento.²⁵

Um LED é um semicondutor que emite luz em resposta a uma passagem de corrente elétrica. Ele é um tipo especial de diodo que contém uma junção p-n semicondutora em apenas uma direção. O diodo torna-se condutor acima de uma tensão limite que é suficiente para forçar os elétrons que estão na região n a se recombinarem aos buracos (polo positivo) da região p. Quando ocorre essa recombinação uma energia é liberada proveniente da mudança de nível de energia dos elétrons gerando fótons, acendendo o LED. A energia liberada durante esse processo varia com o band gap do material e está diretamente relacionado à cor do LED, bem como os materiais dopados do semicondutor. O band gap é a energia relacionada à distância entre as bandas de valência e condução do semicondutor. Esse processo está representado na **Figura 7**.²⁶

Figura 7- Representação do funcionamento do LED²⁷



Algumas das vantagens do uso dos LEDs são que eles não aquecem, possuem baixo consumo de energia, seu tempo de vida é relativamente elevado (35000- 50000 h/uso), comutam mais rápido, podem ser de várias cores, não necessitam de filtros, operam em baixa tensão e são mais robustos. No entanto não conseguem ter uma alta potência luminosa. Os LEDs são geralmente especificados em comprimento de onda da luz emitida, intensidade luminosa, tensão direta máxima, corrente direta máxima, tensão e corrente reversos máximas, valor de corrente elétrica e tensão para operação normal, dados esses que devem ser levados em consideração na escolha para determinada finalidade.²⁶

Os LEDs foram inicialmente introduzidos em meados dos anos 60, empregando-os como fonte de radiação e o fototransistor como detectores. No início era utilizado o LED vermelho, após os avanços na tecnologia foram inseridos LEDs com comprimentos de ondas mais curtos.²⁶

Inúmeras são as vantagens do uso do LED no cotidiano e, isso também se aplica na Química Analítica, ocorrendo o emprego deles em substituição às lâmpadas de deutério e xenônio, antes usadas como fonte de radiação em instrumentos espectrofotométricos. Ademais, essa troca requer a adaptação de detectores mais específicos, como os detectores com fotodiodos. Os detectores de fotodiodos são tão vantajosos quanto os LEDs em relação à simplicidade, custo, tamanho e são seletivos para ultravioleta, visível e infravermelho.²⁶

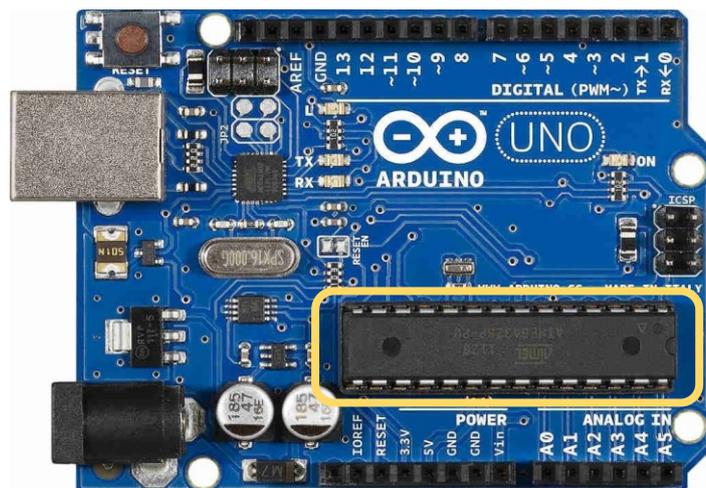
A combinação do LED como fonte de radiação e a incorporação de um microcontrolador em um sistema analítico se faz promissória em muitos quesitos, em destaque na portabilidade da instrumentação. Os microcontroladores de placa única foram produzidos com a finalidade

de serem usados imediatamente para o uso no desenvolvimento de suas respectivas aplicações, sem a necessidade de produzir um equipamento de controle.

1.5. Microcontrolador Arduino

Um Arduino é uma plataforma de prototipagem eletrônica fácil e de baixo custo, fundamental para projetos que visam simplicidade e facilidade tanto na aplicação quanto no desenvolvimento. Sua linguagem é baseada em C/C++, podendo ter aplicações intermediárias, como o emprego em Internet das Coisas (IoT), protótipos de robôs, construção de alarmes e outros, além de projetos que precisam de outros itens, como sensores, módulos e shields para acrescentar mais funções ao Arduino, sua placa está representada na **Figura 8**.

Figura 8- Placa do Arduino Uno²⁸



O Arduino de placa única recebe seus comandos através do microcontrolador que está destacado no retângulo amarelo na **Figura 8**, ele é o cérebro da placa, responsável por executar os programas e avaliar a quantidade de portas de entrada e saída. Essas portas são os canais que o Arduino se comunica com os sensores, displays, módulos e seu software para a programação, que é o Ambiente de Desenvolvimento Integrado (IDE).²⁹

O Arduino possui o código aberto, ou seja, além de ser gratuito têm seu código disponível para conhecimento e modificações, podendo ser otimizado e adaptado de acordo com diversas finalidades. Ele foi criado em 2005 em Piemonte, na Itália, desde lá seu emprego

só vem crescendo. Em um estudo realizado em 2021 por Machado e outros³⁰ a placa do Arduino Uno foi empregada para a construção de um fotômetro portátil para avaliação e otimização de parâmetros para a determinação de oxalato.

Para a programação da placa Arduino é necessário ligá-lo a um cabo USB e a um computador e, utilizando o IDE, faz-se a programação por meio do código C/C++ e a placa já recebe os comandos e os executa. Após o carregamento do programa no Arduino não é mais necessário a conexão com o computador, exceto se for a única fonte elétrica para seu funcionamento. A programação com esse código é simples e fácil de aprender. Sua adaptação a um sistema espectrométrico, como o uso de fotômetros já foi realizada pelo grupo^{30,31} e publicações com essa placa têm início em 2014 e crescem cada vez mais.

1.6. Espectroscopia

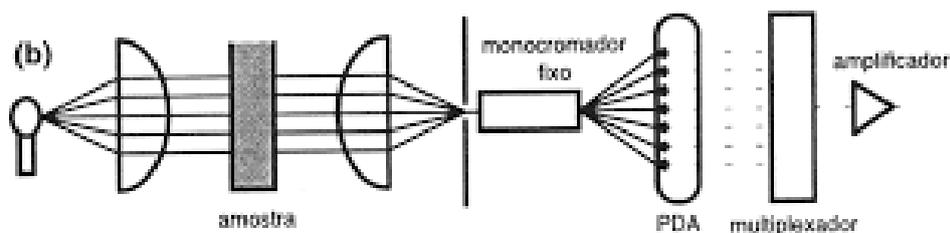
A espectroscopia pode, ainda, ser dividida em quatro tipos, a do ultravioleta e visível (Uv-Vis), na qual resulta em uma diferenciação entre os estados eletrônicos em um átomo; a do infravermelho, ocasionando uma transição vibracional das moléculas/ átomos em um mesmo nível eletrônico; a da ressonância magnética nuclear gerando diferenciação nos spins nucleares e por fim a espectroscopia de massas, que causa mudança vibracional. A espectroscopia Uv-Vis ainda se subdivide em fotoluminescência, quimiluminescência e de absorção.³²

Nos sistemas ópticos os quais são empregados a espectrofotometria existem os multiplexados e os não-multiplexados. Os instrumentos multiplexados são compostos por apenas um detector que recebe e codifica as informações de forma simultânea, eles ainda podem ser divididos em dispersivos, os quais são aplicados a transformada de Hadamard e os não-dispersivos, empregando a transformada de Fourier aos cálculos matemáticos.²³

Já os instrumentos não-multiplexados podem ser constituídos por apenas um detector, que são chamados de monocanais ou temporais, os quais fazem o monitoramento das intensidades de radiação de maneira sequencial e aqueles que empregam mais de um detector, os denominados multicanais ou espaciais, onde o monitoramento é realizado concomitantemente em vários comprimentos de onda. Os não-multiplexados ainda são, também, classificados em dispersivos recorrendo ao uso de uma rede de difração e os não-dispersivos fazendo-se o uso de filtros ou diodos emissores de luz.²³ A vantagem mais notada entre os instrumentos não-multiplexados monocanal e multicanais está no tempo de análise e nos ruídos, características nas quais os espectrofotômetros multicanais estão à frente.^{23,33}

Os instrumentos multicanais podem ser compostos de arranjos de diodos, o qual emprega um sistema de óptica reversa, ou seja, uma rede de difração é posta entre a cubeta com a amostra e o detector. Dessa forma, a radiação incide na amostra e após sua reflexão e absorção a radiação transmitida passa por um monocromador fixo em diferentes comprimentos de onda os quais são monitorados pelos diodos (PDA), o processo descrito está representado na **Figura 9**. O arranjo de diodos é produzido em um único cristal de silício, onde cada diodo presente desempenha a função de transdutor e de armazenar carga. Suas principais vantagens em relação aos demais tipos de detectores são a formação de um espectro sem distorções, a rapidez de varredura e a repetibilidade. No entanto eles podem apresentar problemas advindos da fonte de radiação que não são facilmente sanados.^{23,33}

Figura 9- Representação de um espectrofotômetro de arranjo de diodos³⁴



1.7. Lei de Lambert Beer

Em 1870 Lambert e Beer estudando sobre os efeitos da concentração na coloração das soluções descobriram a relação da transmitância com a intensidade da fonte de radiação, ou seja, ao aumentar aritmeticamente a concentração da substância que absorve, a intensidade da radiação diminui de forma exponencial, essa relação está expressa na **Equação 1**:

$$\text{Equação 1. } I^t = I_0 e^{-k'c}$$

onde, I^t é a luz transmitida, I_0 é a luz incidente, k' é uma constante e c é a concentração que será descoberta.

Na sequência com algumas outras aplicações matemáticas definiu-se o que atualmente é conhecido de Lei de Beer, representada na **Equação 2**, na qual a absorbância é calculada pela multiplicação da absortividade molar (ϵ), comprimento da cubeta ou caminho da amostra (b) e concentração (c):

Equação 2. $A = b \varepsilon c$

Percebe-se que é preferível utilizar o valor da absorvância ao invés da transmitância, isto apenas por facilidades matemáticas, uma vez que ao se usar a transmitância terá que ser calculado a exponencial da segunda parte da igualdade da Equação 2 e, utilizando a absorvância têm-se uma relação linear entre ela e a concentração.

A partir da Equação 2, conhecendo a absorvidade molar, o caminho óptico e com a leitura da absorvância por um espectrofotômetro é possível calcular a concentração da espécie de interesse. No entanto, esta Lei possui algumas limitações, chamadas de desvios da Lei de Lambert-Beer, como a linearidade acima citada que ocorre apenas em baixas concentrações.²²

Esses desvios podem ser causados pela interação do soluto-soluto e entre os centros absorventes quando há uma concentração maior do que a limite, que é em torno de 10^{-2} mol.L⁻¹. Além de discrepâncias advindas da ionização, dissociação ou associação do soluto colorido, pois a natureza da espécie absorvente varia com a concentração e, é também causada pelo índice de refração do meio que pode ser alterado devido a altas concentrações, entre outros desvios instrumentais e químicos.¹⁹

Métodos colorimétricos são amplamente empregados para a determinação de diferentes espécies em uma grande variedade de amostras, inclusive de espécies de interesse ambiental e controle de qualidade de águas (standart methods water). A ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária), através da Portaria 635, estabelece normas e padrões sobre a fluoretação da água no país.

1.8. Fluoretação

A fluoretação da água é a adição controlada de íons fluoreto no processo de tratamento da água para o consumo humano. Essa etapa de adição de fluoreto na água é destinada a produzir efeitos de prevenção à cárie dental.^{35,36} Um estudo realizado em 2018 por Prasad e outros³⁷ indicou que as concentrações de flúor em águas de cachoeira, poços, riachos, córregos e caixas d'água da chuva de áreas rurais nas Ilhas Fiji não atingiram o nível ideal para a prevenção de cárie dentária que é em torno de 0,7 ppm.

Outro estudo de determinação de fluoreto em águas de abastecimento público foi realizado por Stancari, Júnior e Freddi³⁸ na região de Bauru entre 2002 a 2011, concluindo que quase 40% das amostras analisadas não estavam satisfazendo a faixa recomendada de fluoreto. Dessa forma, eles buscam formas para atingirem esse nível necessário para a prevenção com a

fluoretação das águas de abastecimento, o que mostra o quão relevante o estudo sobre a fluoretação nas águas é importante.

Para a avaliação da concentração de fluoreto na água o método comumente empregado e indicado segundo o Standart Methods Water é utilizando o método colorimétrico com SPADNS em uma análise espectrofotométrica. Plota-se uma curva de calibração com uma amostra conhecida obtendo uma faixa linear que será usada para descobrir as concentrações das amostras desconhecidas.³⁹

Em suma, o controle da concentração de fluoreto nas águas é um fator importante para a saúde humana e, combinar isso à Química Analítica com inovações na área, como o emprego do Arduino Uno e de LEDs como fonte de radiação torna-se interessante visto a praticidade, o baixo custo, a portabilidade da instrumentação e a possibilidade do monitoramento em tempo real.

2. Objetivos

Os objetivos desse trabalho foram determinar a quantidade de fluoreto em amostras coletadas de água e concomitantemente avaliar a utilização dos sensores TCS 34725 e do TSL 2591 comparando-os com o espectrofotômetro UV-Vis para as medidas de fluoreto em amostras de água.

3. Metodologia

3.1 Reagente e soluções

Todos os reagentes utilizados, suas purezas e fornecedores estão descritos na **Tabela 1**, a maioria possui grau de pureza analítica e água deionizada foi utilizada para o preparado de todas as soluções.

Tabela 2- Reagentes utilizados no trabalho

Reagente	Pureza (%)	Fornecedor
<i>SPADNS</i>	P.A.	Vetec (Brasil)
<i>Oxicloreto de Zircônio octa-hidratado</i>	P.A.	Vetec (Brasil)
<i>Ácido Clorídrico</i>	37,0	Dinâmica
<i>Fluoreto de Sódio</i>	P.A.	Vetec (Brasil)

3.2 Equipamentos

Utilizou-se um espectrofotômetro (FEMTO, 600s), ilustrado na **Figura 10** para obtenção dos dados de referência, equipado com uma cubeta de plástico de 1 cm de caminho óptico, o qual possui uma faixa espectral de 200 a 1100 nm, uma largura de banda de 5 cm, um monocromador com rede de difração de 1200 linhas/mm e com exatidão de comprimento de onda melhor ou igual a 2 nm. O comprimento de onda utilizado para as medidas foi 590 nm.

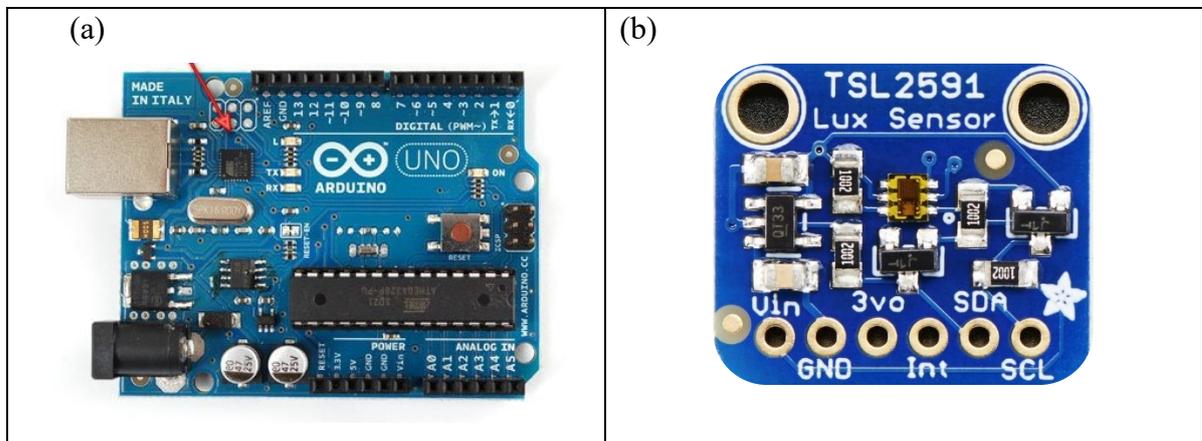
Figura 10- Representação do espectrofotômetro FEMTO 600S



Um espectrofotômetro multicanal baseado em um arranjo de diodos (CCD), Ocean Optics, USB 2000 foi utilizada para obtenção dos espectros de absorção dos complexos e de emissão do LED.

Para as medidas empregando o sensor de luz, TSL2591, High Dynamic Range, da Adafruit, (Figura 11) um LED amarelo de alto brilho com um comprimento de onda máximo de 590 nm, e largura de banda de 15 nm (18 mA), foi empregado como fonte de luz. Um resistor de 300 Ω ligado em série com o anodo do LED e conectado à porta +5V do Arduino e o catodo conectado ao GND. A fim de controlar os sinais obtidos pelo sensor e o acionamento da fonte de luz, um microcontrolador Arduino Uno foi utilizado.

Figura 11- Componentes do Fotômetro: a) Microcontrolador Arduino Uno b) Sensor TSL



O sensor de luminosidade TSL 2591 é constituído por 4 diodos e um conversor analógico-digital, ele é capaz de detectar a intensidade da radiação luminosa com precisão e transformar essa leitura da luz, feita através do microcontrolador, em um sinal digital em tempo real, ou seja, o sensor converte as correntes geradas pelos fotodiodos no chamado lux. O lux é a unidade de iluminância no Sistema Internacional de Unidades, e esse valor é igual a um lúmen por metro quadrado. O valor de lux foi posteriormente utilizado para o cálculo da absorbância e logo o da concentração. Sua faixa dinâmica é de 1 até 6×10^8 e ele suporta temperaturas que vão de -30°C a 80°C além de possuir a interface de comunicação I²C.

Para a montagem deste circuito eletrônico com o Arduino Uno, foram utilizados jumpers do tipo macho-macho e macho-fêmea. A conexão do microcontrolador foi feita através de uma porta USB 2.0 com o Arduino ligado a um computador. O esquema dessa ligação está representado na **Figura 12** e as conexões realizadas na **Tabela 3**. O sensor TSL 2591 foi programado através do software Arduino IDE, o qual está disponível para download de forma gratuita pelo fabricante além dos demais passos para a instalação e execução.^{40,41} O tempo de integração utilizado foi de 100 milissegundos e com um ganho de 1x.

Figura 12- Esquema da ligação do circuito montado para este trabalho

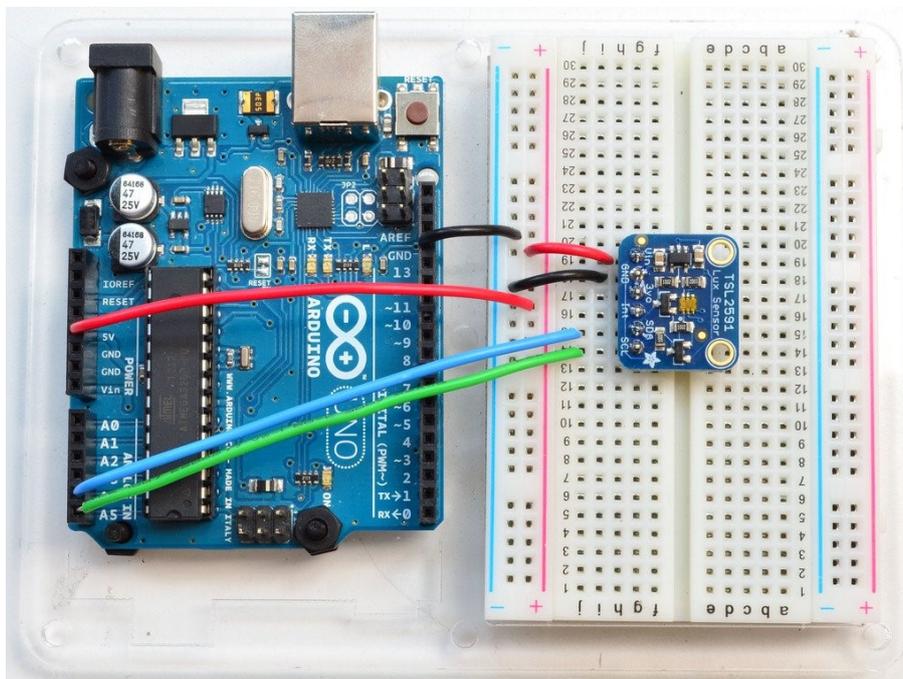


Tabela 3- Conexões entre as portas do Arduino e os pinos do sensor de luz.

<i>Porta Arduino Uno</i>	<i>Pino do sensor/LED</i>
TSL 2591	
+5V	VIN
GND	GND
A5	SC
A4	SDA
LED	
Catodo	GND
Anodo	+5V

Outra estratégia avaliada foi a utilização do sensor de cor, TCS 34725, *Adafruit*. Este sensor fornece os valores de R, G e B quando em funcionamento. Utilizou-se um Arduino Uno para o recebimento e gerenciamentos dos dados fornecidos pelo sensor. O sensor possui um LED de alto brilho que ilumina a superfície desejada em seguida o detector fornece os valores de RGB da solução, por meio de seus conjuntos de filtros no vermelho, no verde e o azul. O LED é confeccionado com nitreto de índio e gálio (InGaN) e têm uma iluminação na faixa de 400 a 700 nm. O detector é composto por um conjunto de fotodiodos que compreende uma matriz 3x4 e cada conjunto de 3 diodos possui os filtros na região do vermelho, do verde e do azul, e um outro conjunto não filtrado. Um outro conjunto de três diodos recebe a radiação que não passou pelos filtros. As correntes de fotodiodos amplificadas são convertidas em valor digital de 16 bits por meio de quatro conversores analógico-digitais (ADC) que são integrados. Esses resultados são enviados para os registradores através do microcontrolador Arduino. A fim de obter resultados mais próximos do real e sem muita interferência é acoplado um filtro bloqueador de infravermelho (700 a 50000 nm) próximo aos fotodiodos que detectam as cores, uma vez que a variação de temperatura pode ser um fator que influencia nos sinais que chegam aos fotodiodos.

O sensor RGB é conectado ao Arduino e o Arduino é conectado a um computador via pela porta USB e os dados são recebidos através de suas portas analógicas e controlado por um software disponibilizado gratuitamente pelo fabricante, além das bibliotecas necessárias para funcionamento do sensor. A rotina de programação do fabricante foi modificado para otimização feita para este trabalho usando-se um tempo de integração de 50 milissegundos e um ganho de 4x.

Para a montagem deste circuito eletrônico com o Arduino Uno, foram utilizados jumpers do tipo macho-macho e macho-fêmea, o esquema dessa ligação está na **Figura 13** e as conexões entre as portas e os pinos estão na **Tabela 4**.

Figura 13- Ligação Arduino e Sensor TCS

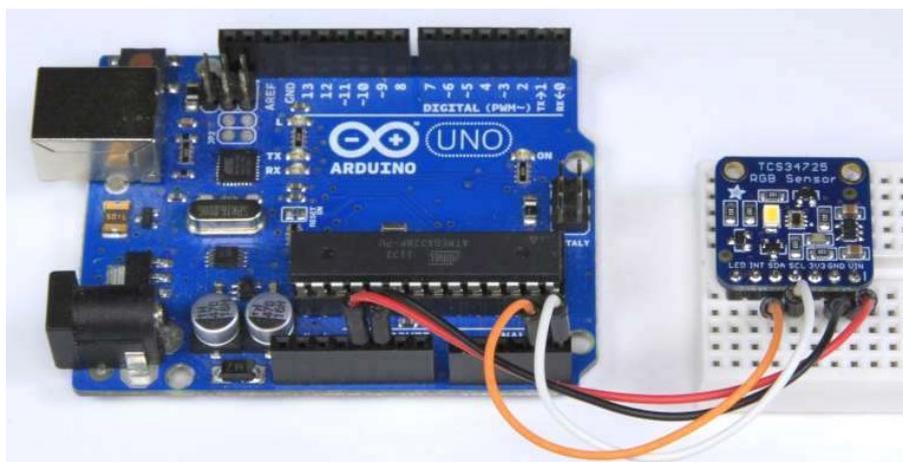
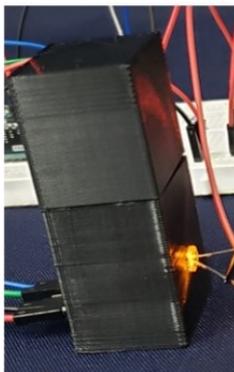


Tabela 4- Conexões entre as portas do Arduino e os pinos dos dispositivos

<i>Porta Arduino Uno</i>	<i>Porta do módulo/LED</i>
TCS 34725	
+5V	VIN
GND	GND
SDA	SDA
SCL	SCL

Todas as medidas foram realizadas de forma simultânea e para isso dois porta-cubetas foram projetados utilizando o software Autodesk Inventor fabricado por uma impressora 3D, modelo A2 Core, GTMax do Brasil. Os porta-cubetas foram produzidos em material ácido poliácido (PLA) e foi feito em duas partes, a primeira é a base onde foram encaixados o sensor, a cubeta de plástico e a tampa para cobrir a cubeta. Na lateral foi feito um buraco onde o sensor foi alocado, a representação do porta-cubetas está na **Figura 14**.

Figura 14- Representação da cubeta usada



3.3 Procedimento Experimental

A solução do complexo Zr-SPADNS foi preparada dissolvendo $1,7 \text{ mmol L}^{-1}$ sal trissódico do ácido 1,8-dihydroxy-2-(4-sulfofenilazo)- naftaleno-3,6-dissulfônico (SPADNS) e $0,4 \text{ mmol L}^{-1}$ de oxiclreto de zircônio em presença de HCl $1,2 \text{ mol L}^{-1}$. A solução estoque contendo 10 mg L^{-1} de fluoreto foi preparada pesando $0,22 \text{ g}$ de Fluoreto de Sódio e completando com água deionizada.

Após as soluções preparadas foram adicionados $0,25 \text{ mL}$ do complexo em tubos de Falcon e as respectivas porcentagens da solução de Fluoreto, de 0 mg.L^{-1} até $3,5 \text{ mg.L}^{-1}$ completando o volume final para $2,0 \text{ mL}$ com água deionizada. Cada tubo foi agitado por 1 minuto e foram realizadas as leituras nos respectivos sensores (espectrofotômetro UV-Vis, sensor TCS e Sensor TSL).

Os ensaios de adição e recuperação foram feitos através da adição de $0,3 \text{ ppm}$ de fluoreto da solução estoque em cada amostra pré-selecionada. As leituras então foram realizadas e os cálculos para determinar as concentrações foram concluídos.

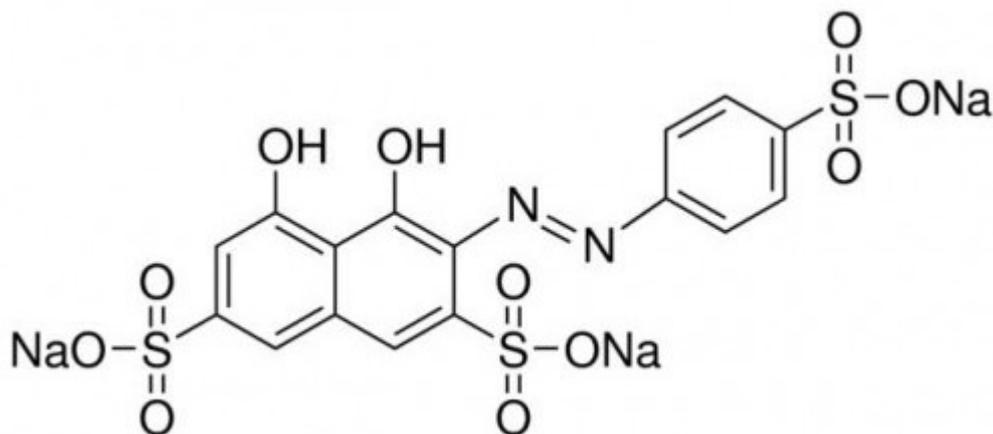
Para a realização dos cálculos de limite de detecção 10 tubos foram preparados adicionando-se a cada um iguais quantidades de reagentes: $0,25 \text{ mL}$ de complexo e $1,75 \text{ mL}$ de água, o branco analítico, e foram submetidos aos 3 métodos para comparação.

Para o cálculo da variação das medidas, o RSD, foram realizadas mais 10 leituras em tubos com as porcentagens do ponto médio ($0,1 \text{ mL}$ de Fluoreto + $0,25 \text{ mL}$ de complexo + $1,65 \text{ mL}$ de água) e todas as contas foram feitas posteriormente.

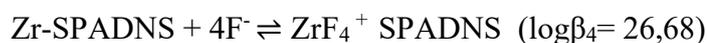
4. Resultados e Discussões

O ácido 2-(p-sulfofenilazo)-1,8-diidroxinaftaleno-3,6-dissulfônico (**Figura 15**), também conhecido como SPADNS, é aplicado há algum tempo como agente complexante para medidas quantitativas espectrofotométricas para a determinação de diferentes espécies. A estratégia deste trabalho foi explorar a dissociação do complexo Zr-SPADNS na presença de fluoreto. O fluoreto presente na amostra forma um complexo mais estável com o zircônio, uma vez que a constante de formação do complexo [Zr-SPADNS] ($\log\beta = 24,3$) é menor do que a constante de formação do zircônio com o fluoreto ($\log\beta_4 = 26,68$), essa reação está esquematizada na **Reação 1**.

Figura 15- Estrutura química do SPADNS⁴³



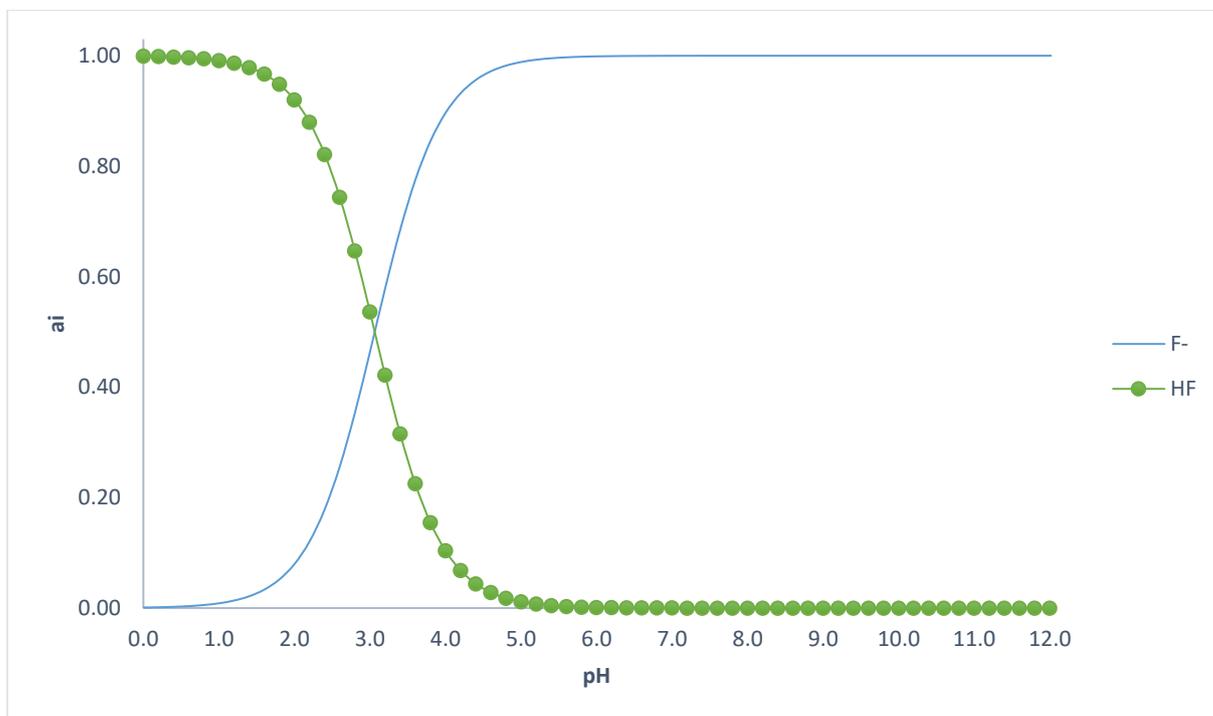
Reação 1-



A acidez influencia em ambas as reações, ela deve ser tal que favoreça a formação do complexo com o zircônio e, posteriormente sua reação com fluoreto. A solução analisada é em meio de HCl, isso faz com que a solução fique ácida, então, com um pH baixo, com isso há uma predominância de fluoreto na forma do ácido fluorídrico (HF) o qual é um ácido fraco ($\text{pK}_a = 3,170$) e sua forma protonada e desprotonada estão representadas da **Figura 16**. A forma desprotonada forma complexos mais estáveis com o zircônio. Além de influenciar as reações o

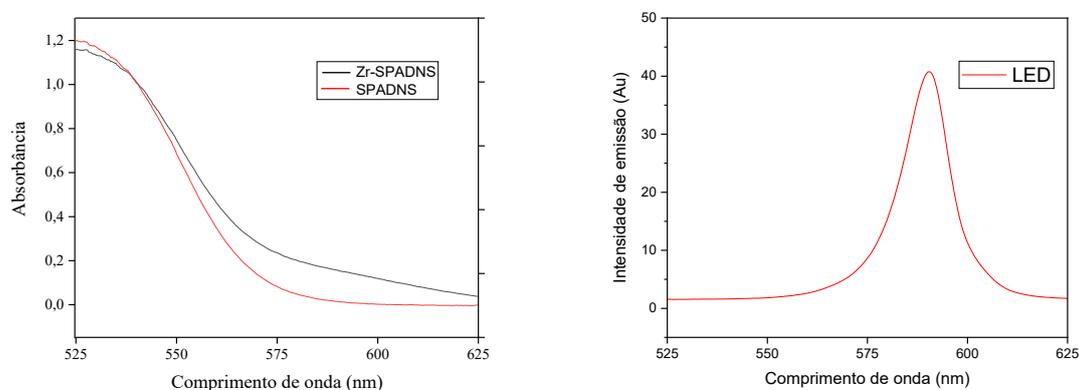
pH é um fator importante uma vez que pode haver desvios na Lei de Beer, já que pode ocasionar deslocamentos no equilíbrio da reação.

Figura 16- Diagrama de distribuição das espécies do ácido fluorídrico em função do pH.



O SPADNS apresenta coloração vermelha e tem um espectro com absorção máxima em 520 nm e o complexo deste ligante com zircônio apresenta uma banda discreta na região de 590 nm. Os espectros do ligante livre e do complexo formado com Zr estão apresentados na **Figura 17**, bem como o espectro de emissão do LED.

Figura 17- Espectro de absorção do SPADNS e do Zr-SPADNS e espectro de emissão do LED



Na presença de fluoreto, devido a formação do complexo ZrF_4 , ocorre a descoloração do complexo Zr-SPADNS, no qual a solução apresenta o complexante na sua forma livre. Como visto na **Figura 17**, o espectro do complexo Zr-SPADNS em relação ao espectro do SPADNS apresenta uma banda discreta o que indica que o zircônio colabora com a coloração da solução. Desta forma, a determinação de fluoreto pode ser realizada de forma indireta, monitorando a dissociação do complexo Zr-SPADNS.

Com isso, visando construir um dispositivo portátil e de baixo custo para determinações de fluoreto pelo método de SPADNS, foi avaliado o uso de dois sensores ópticos empregados como detectores. Para obter uma melhor resposta nos diferentes dispositivos diversos parâmetros instrumentais foram considerados, aspirando obter-se melhor exatidão e precisão.

O sensor de cor TCS 34725 possui um LED branco que emite radiação eletromagnética na região do visível, entre 415 e 750 nm. Esse LED é composto por um semicondutor de nitreto de índio e gálio (InGaN).

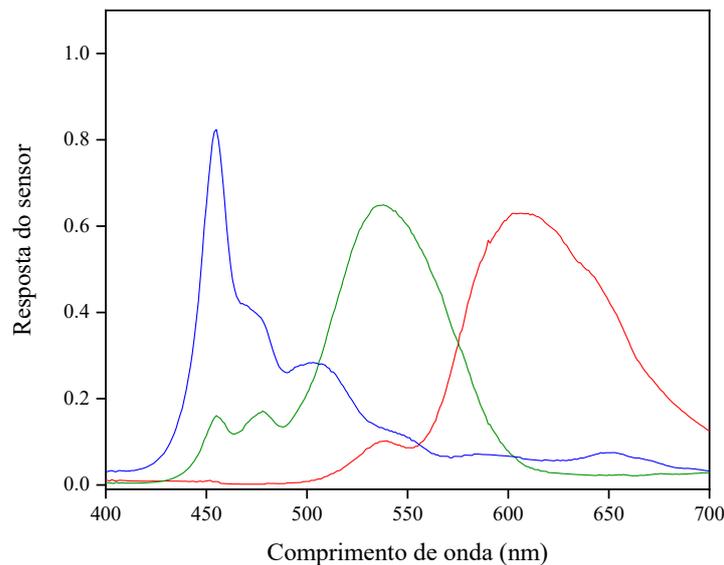
Para a composição do dispositivo de luz TSL 2591 foi utilizado um LED como fonte de luz, que possui um espectro de emissão na mesma região em que há a diferenciação dos espectros de absorção do complexo de zircônio e do SPADNS. Esse LED foi escolhido para todas as demais medidas realizadas com este sensor. O espectro de emissão do LED esta representado na **Figura 17**.

Tendo em vista as considerações explicitadas, os diversos critérios foram otimizados propondo-se a busca de uma melhor resposta analítica, ou seja, com baixas interferências e ruídos e alta sensibilidade e precisão.

Ambos os sensores, TCS 34725 e TSL 2591 são acoplados ao microcontrolador Arduino Uno para, dessa forma, alguns parâmetros instrumentais serem controlados para uma melhor sensibilidade e resposta, como o tempo de integração e o ganho. O tempo de integração é fundamental, pois ele determina o tempo de coleta do sinal, podendo variar de 100 a 600 milissegundos e o ganho, responsável pela amplificação do sinal, que pode ser 1x, 4x, 25x, 428x e 9876x. Ambos são importantes para obter-se o máximo de sinal sem saturação. O ganho está inversamente relacionado com a luz, quando menor a luminosidade, maior deve ser o ganho ajustado para coletar o sinal mais representativo. As faixas de tempo de integração e ganho são especificadas pelo fabricante no seu site online.

O sensor de cor TCS 34725 responde o sinal em valores das coordenadas R, G e B. No entanto, de acordo com a resposta relativa do sensor, reportada na literatura³⁹, a componente R foi selecionada para medidas (**Figura 18**).

Figura 1818- Resposta relativa do sensor TCS 34725 em função do comprimento de onda



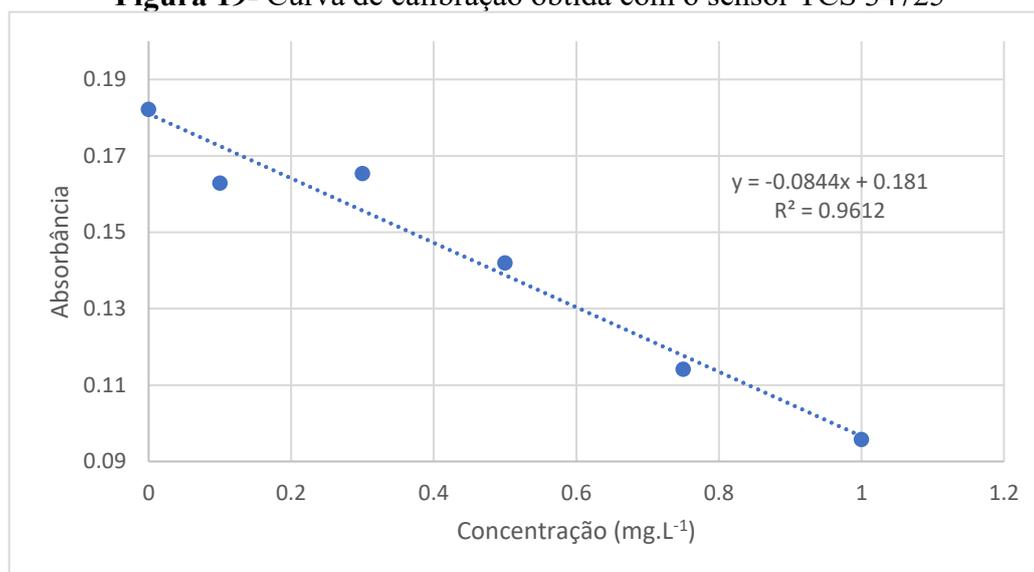
Com isso, foi realizada a conversão desses valores para absorvância, fazendo o cálculo esquematizado na equação 3:

$$\text{Equação 3- Abs} = -\log(I/I_0)$$

sendo I o valor obtido da coordenada R da solução, I₀ o valor da coordenada R da água. Após as medidas de absorvância a curva de calibração foi construída.

No entanto, apenas depois de uma avaliação com outros valores de tempo de integração e ganho, os parâmetros para o sensor TCS 34725 que possuíram uma melhor resposta analítica foram definidos com o tempo de integração 50 milissegundos e um ganho de 4x, sua curva analítica mais representativa está ilustrada na **Figura 19**.

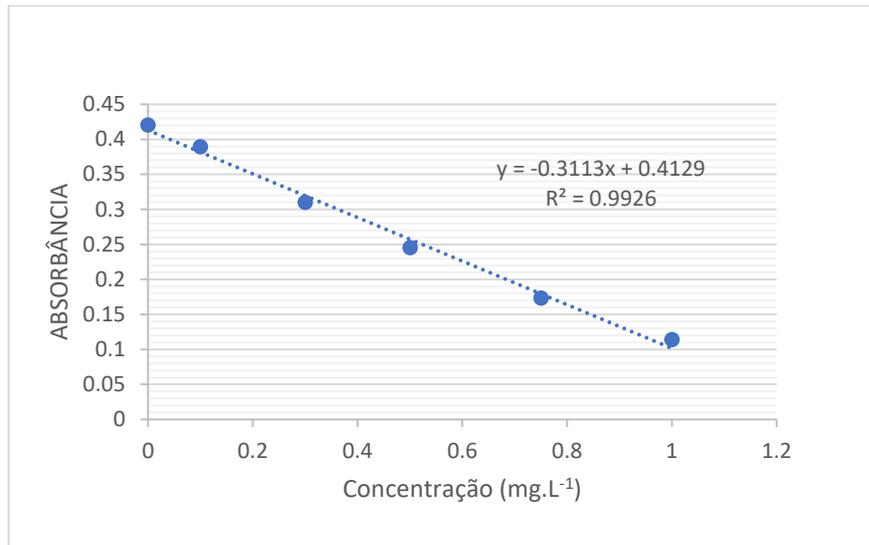
Figura 19- Curva de calibração obtida com o sensor TCS 34725



Na curva de calibração utilizando o sensor de cor TCS 34725 observa-se que há uma relação linear entre a concentração de fluoreto e a absorbância ($y = -0,0844x + 0,181$). Relação que possui um valor de $R = 0,980$, ou seja, podemos considerar a curva válida na faixa linear (0,1 a 1,0) para o cálculo da concentração de fluoreto de amostras desconhecidas.

O sensor de luz TSL 2591 fornece os valores em quantidade de luz, o lux. Esses valores também precisam ser convertidos em absorbância para a construção da curva de calibração, também utilizando a equação 1, mas no lugar no I foram os valores de lux obtidos pelo sensor. Foi realizado, também, um estudo para selecionar os melhores valores de tempo de integração e ganho no sensor de luz TSL 2591, os quais foram 100 milissegundos de tempo de integração e um ganho de 1x. Dessa forma, foi construída uma curva de calibração utilizando o sensor de luz (**Figura 20**).

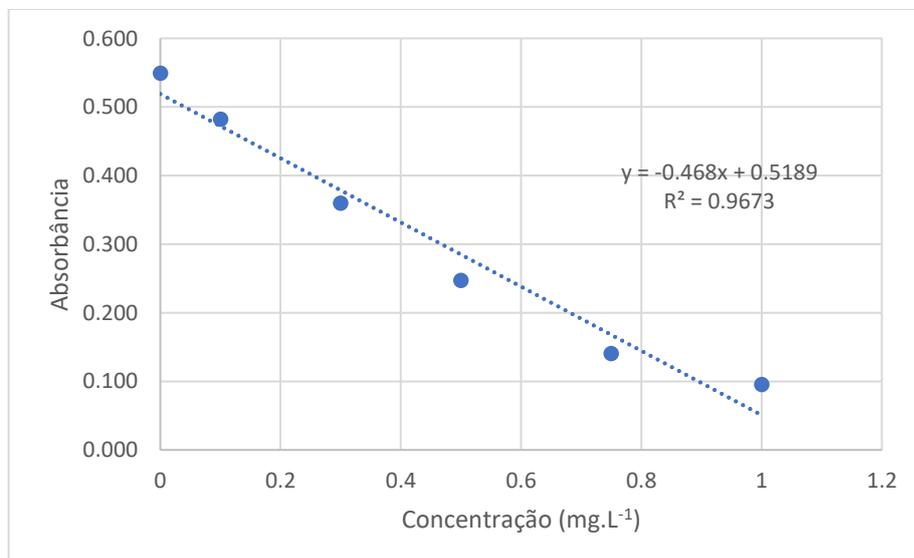
Figura 20- Curva de calibração obtida utilizando o sensor TSL 2591



Com a curva de calibração utilizando o sensor de luz TSL 25591 observa-se que há uma relação linear entre a concentração de fluoreto e a absorbância ($y = -0,3113x + 0,4129$). Relação que possui um valor de $R = 0,996$, ou seja, podemos considerar a curva acima válida na faixa linear (0,1 a 1,0) para o cálculo da concentração de fluoreto de amostras desconhecidas.

A fim de comparação foi construído uma curva de calibração utilizando o espectrofotômetro UV-Vis, porém ele já fornece os valores em absorbância, não sendo necessária a conversão realizada pela equação 1. A curva de calibração construída está representada na **Figura 21**.

Figura 21- Curva de calibração utilizando o espectrofotômetro UV-Vis



Com a curva de calibração utilizando o espectrofotômetro UV-Vis observa-se que há uma relação linear entre a concentração de fluoreto e a absorvância ($y = -0,4638x + 0,5133$). Relação que possui um valor de $R = 0,980$, ou seja, podemos considerar a curva válida na faixa linear (0,1 a 1,0) para o cálculo da concentração de fluoreto de amostras desconhecidas.

Com a finalidade de uma melhor visualização os valores obtidos em todas as curvas de calibração foram inseridos na **Tabela 5**, além do cálculo do RSD e do LOD (limite de detecção) de cada um. O RSD é o cálculo relativo da precisão da análise, ou seja, representa a porcentagem de variação das medidas, ele é calculado medindo-se 10 vezes o ponto médio da curva analítica, calculando seu desvio padrão, dividindo-o pela média dos valores e multiplicando por 100, seu resultado deve ser o menor possível. O limite de detecção é a menor concentração ou massa de analito que pode realmente ser detectada pela curva com certa confiabilidade. O LOD é calculado multiplicando três vezes o desvio padrão e dividindo-o pelo coeficiente angular da reta.

Tabela 5- Comparação dos três dispositivos Espectrofotômetro UV-vis, sensor de luz e sensor de cor

	Espectrofotômetro	Fotômetro (sensor TSL)	Sensor TCS
Equação da reta	$y = -0,468x + 0,5189$	$y = -0,311x + 0,4129$	$y = 0,0844x + 0,181$
Faixa Linear (mg.L⁻¹)	0,1 – 1,0	0,1 – 1,0	0,1 – 1,0
RSD	4,49	3,20	0,98
LOD	0,09	0,17	0,16
R²	0,967	0,993	0,961

Analisando a **Tabela 5**, nota-se que a faixa linear obtida para os três dispositivos é a mesma. A precisão representada pelo RSD é melhor no sensor de cor. O sensor de luz, possui a curva de calibração mais precisa, representada pelo valor de R obtido na linearidade da curva de calibração construída. O limite de detecção é menor para o espectrofotômetro e permanece igual para o sensor de luz e o sensor de cor, correspondendo a 94% de proximidade.

Após a construção das curvas de calibração, sete amostras foram coletadas entre águas de torneira e filtro com concentrações desconhecidas de fluoreto para avaliação com os diferentes sensores, as concentrações obtidas estão na **Tabela 6**.

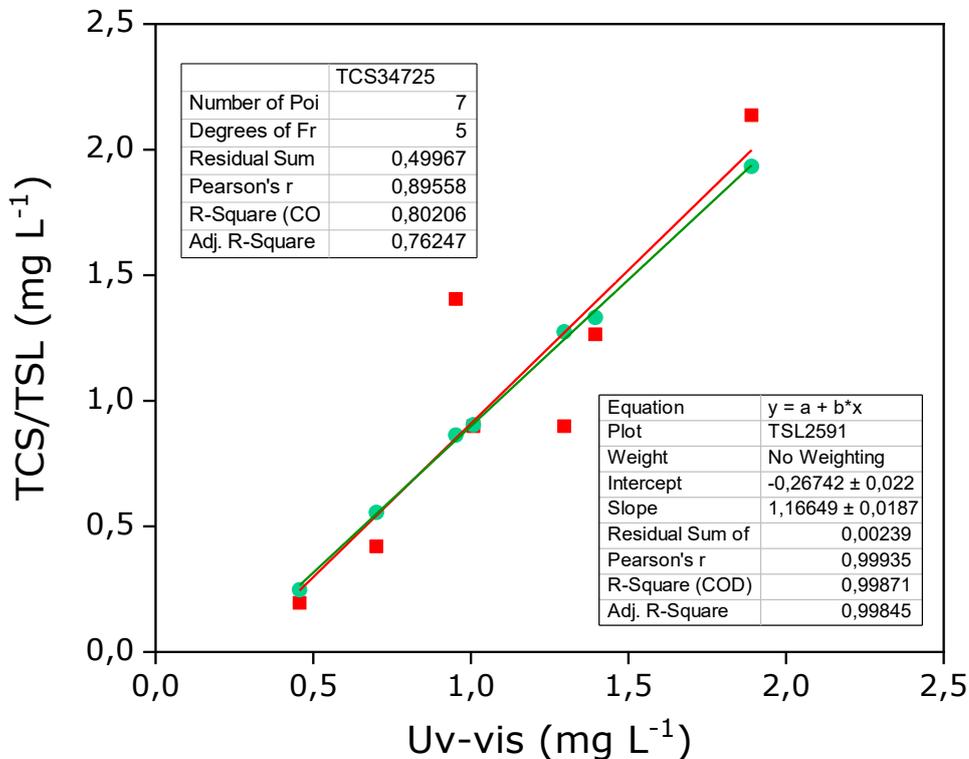
Tabela 6- Concentrações obtidas com os diferentes dispositivos

Amostras	Fonte	DISPOSITIVOS		
		UV-Vis	RGB	TSL
A1	torneira	1,132 ± 0,030	0,924 ± 0,004	1,274 ± 0,005
A2	torneira	0,993 ± 0,006	0,924 ± 0,005	0,905 ± 0,018
A3	torneira	1,883 ± 0,002	2,105 ± 0,000	1,893 ± 0,003
A4	torneira	1,383 ± 0,012	1,287 ± 0,001	1,332 ± 0,001
A5	filtro	0,683 ± 0,006	0,429 ± 0,005	0,555 ± 0,007
A6	filtro	0,937 ± 0,061	1,424 ± 0,003	0,862 ± 0,003
A7	filtro	0,437 ± 0,010	0,188 ± 0,001	0,312 ± 0,002

De acordo com a Portaria 635/Bsb de 1975⁴², as quantidades recomendadas de íons fluoreto em amostras de águas potável variam de 0,6 a 1,7. Avaliando a **Tabela 6** pode-se perceber que apenas as amostras 3 e 7 apresentam resultados fora da faixa estabelecida pela Portaria e as amostras de torneira apresentam as maiores concentrações de íons fluoreto, enquanto as amostras retiradas de filtros possuem menor concentração, o que é facilmente justificável pelo processo de filtragem que ocorre nos filtros.

Comparando as análises de concentração com cada dispositivo, nota-se que há uma melhor aproximação entre as amostras 1, 2, 3, 4 e 5. Sendo que a maioria das concentrações obtidas pelo sensor de luz se aproximam mais das concentrações do espectrofotômetro UV-Vis. Para avaliar se há realmente uma melhor correlação entre os resultados obtidos pelo sensor de luz e o espectrofotômetro UV-Vis foi construído um gráfico de correlação das concentrações entre o procedimento proposto utilizando os sensores ópticos e o procedimento de referência com o espectrofotômetro UV-Vis (**Figura 22**).

Figura 22-Gráfico de correlação entre o procedimento proposto empregando os sensores (●)TSL2591; (■) TCS34725 e o procedimento de referência.



Analisando o Gráfico de correlação entre o procedimento proposto empregando os diferentes sensores ópticos e o procedimento de referência utilizando o espectrofotômetro UV-Vis podemos confirmar que há uma correlação entre os resultados obtidos com o sensor de luz e os valores obtidos com o espectrofotômetro, expressa pelo valor de R obtido no gráfico, onde quanto mais próximo de 1 maior a correlação existente além do valor do coeficiente angular obtido, desta forma a curva relativa ao sensor de luz apresenta a melhor correlação, porém algumas amostras ainda podem ser ajustadas para uma melhor correlação.

A melhor resposta do sensor de luz pode ser explicada por nele estar acoplado um LED com uma faixa espectral reduzida, de 575 a 600 (**Figura 17**), o que não acontece com o sensor de cor, no qual o LED presente não limita a faixa espectral do sensor, uma vez que é empregado um LED branco, que abrange todo o espectro visível. O LED é fundamental nas medidas, uma vez que a resolução do sensor é a multiplicação da faixa espectral do sensor com a faixa do LED escolhido. Além da abrangência de sinal outro fator relevante que possa ter resultado em uma pior correlação com o espectrofotômetro é a sobreposição das bandas na região do verde e a ausência de filtros, o que também não ocorre com o sensor de luz.

Dessa forma foram selecionadas duas amostras mais representativas de cada fonte para fazer a adição e recuperação com 0,3 mg. L⁻¹ de fluoreto com a finalidade de avaliar se os dispositivos detectam a quantidade correta de fluoreto adicionado nas respectivas amostras, avaliando a exatidão dos sensores.

A análise de adição e recuperação é feita para avaliar se os dispositivos são sensíveis para reconhecer próximo ao valor adicionado, que é conhecido, com isso podemos avaliar se cada dispositivo responde corretamente aos respectivos aumentos. Para uma melhor visualização foi calculado as porcentagens de acerto para cada amostra submetida à adição e recuperação (**Tabela 7**). Esse cálculo foi feito somando a concentração adicionada (0,3 mg. L⁻¹) à concentração obtida inicialmente nos dois sensores (valor esperado), então o valor obtido foi dividido por esse valor esperado e multiplicado por 100 para o resultado final ser dado em porcentagem.

Tabela 7- Estudo de adição e recuperação para a determinação de fluoreto em amostras de águas empregando os métodos propostos. Concentração de fluoreto adicionado igual a 0,3 mg L⁻¹

Amostras	Fonte	TCS 34725	TSL 2591
A1	torneira	116,29%	109,95%
A2	torneira	99,91%	128,41%
A5	filtro	139,68%	94,18%
A6	filtro	44,76%	86,25%

Avaliando a tabela acima pode-se dizer que as porcentagens as quais se encontram mais próxima de 100% são as obtidas pelo sensor de luz TSL 2591 em relação às porcentagens calculadas com os resultados obtidos pelo sensor de cor TCS 34725. Alguns desvios podem ser explicados com interferências advindas das amostras de água, pode ter ocorrido uma reação com o fluoreto presente ou com o zircônio presente. Se houve reação com o fluoreto então ele pode facilmente não ter sido detectado e sua concentração após a adição não foi a esperada, sendo assim sua porcentagem é menor. Se houve reação com o zircônio há uma maior detecção do fluoreto, com isso a porcentagem detectada é maior.

5. Conclusão

A fim de buscar um instrumento portátil, de fácil manuseio, baixo custo, boa resolução dos sinais, exatidão e precisão para a aplicação do estudo de concentração desconhecidas dos analitos de interesse, foram avaliados dois sensores, o sensor de cor TCS 34725 e o sensor de luz TSL 2591, tendo como referência o espectrofotômetro UV-Vis. Em destaque para a análise de íons fluoreto em amostras de água pelo método SPADNS. Ressaltando a importância desse controle, uma vez que uma quantidade controlada de fluoreto nas águas ($0,6 - 1,7 \text{ mg. L}^{-1}$) é necessária devido a prevenção de cárie dentária na população.

Segundo os resultados, a linearidade obtida a partir das curvas de calibração é melhor no sensor de luz e o custo de ambos os sensores é o mesmo (sensor de luz US\$ 5 e o sensor de cor US\$ 7). Com os estudos de correlação dos sensores com o espectrofotômetro, o ensaio de adição e recuperação, indicando exatidão, o sensor que têm as melhores respostas analíticas é o sensor de luz TSL 2591. Sendo uma de suas razões a presença de filtros na sua placa e um LED acoplado, restringindo a faixa de comprimento de onda, o que deixa o sensor mais sensível, além de não haver sobreposição de bandas como ocorre com o sensor de cor, havendo uma saturação do sinal.

6. Referências Bibliográficas

1. ALMEIDA, A. V. Entre o olho e o olhar: história, evolução e cultura. Recife: EDUFRPE, 2013.
2. TOSSTAO, C. R. (2005). A função do olho humano na óptica do século XVI. *Scientiae Studia*, 3(3), 415-441. doi:10.1590/s1678-31662005000300004
3. Mundo Educação, <https://mundoeducacao.uol.com.br/fisica/olho-humano-um-instrumento-optico.htm>, acessado em 12 de março de 2022.
4. Imo, <https://imo.com.br/anatomia-do-olho-humano/>, acessado em 13 de março de 2022.
5. AGHOGHOVWIA, B., ZEHRA, U., CHAVES, C. Estrutura do Globo Ocular. Recuperado de <https://www.kenhub.com/en/library/anatomy/structure-of-the-eyeball>. (2019).
6. CRUMBIE, L., SALVADOR, F., RAD, A. O Caminho Visual. Recuperado de <https://www.kenhub.com/en/library/anatomy/the-visual-pathway> (2019).
7. TERRA, M. Fotorrecepção. Enciclopédia Britânica. Recebido de: <https://www.britannica.com/science/photoreception> (2018).
8. MOLDAY, R.S, MORITZ, O.L.. Fotorreceptores de relance. *Journal of Cell Science*, 22(12), pp. 4039-4045 (2015).
9. WRIGHT, A., CHAKAROVA, C., ABD EL-AZIZ, M., & BHATTACHARVA, S.. Degeneração fotorreceptora: dissecação genética e mecanicista de um traço complexo. *Nature Reviews Genetics*, 11(4), 273-284 (2010).
10. Wikidat, <https://es.wikidat.com/info/rodopsina>, acesso em 20 de abril de 2022.
11. CJ Kazilek, Kim Cooper. (2010, 06 de janeiro). Rods e Cones. ASU - Pergunte a um biólogo. Recuperado em 20 de abril de 2022 de <https://askabiologist.asu.edu/rods-and-cones>
12. PURVES, D, AUGUSTINE, GJ, FITZPATRICK, D, et al., editores. *Neurociência*. 2ª edição. Sunderland (MA): Sinauer Associates; 2001. Cones e Color Vision. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK11059/>
13. Askabiologist, <https://askabiologist.asu.edu/rods-and-cones> anatomia ocular de *Beginning Psychology* (v. 1.0) via Creative Commons (by-nc-sa 3.0), acessado em 27 de abril de 2022.

14. ROCHA, J. C. Cor Luz, Cor Pigmento e os Sistemas RGB e CMY. Disponível em <http://www.belasartes.br/revistabelasartes/downloads/artigos/3/cor-luz-cor-pigmento-e-os-sistemas-rgb-e-cmy.pdf> Acesso em: 27 de maio de 2022.
15. Gestão educacional, <https://www.gestaoeducacional.com.br/cores-primarias-cmyk-rgb-ryb/>, acessado em 20 de maio de 2022.
16. CORRÊA, J. H. G. C., VEJA, G. U. S., CUNHA, N. S., SILVA, T. G. e MACIEL, P. D. Um modelo simples e parametrizável para classificação de cores no sistema RGB. Researchgate, https://www.researchgate.net/profile/Thiago-Gouveia/publication/268808902_UM_MODELO_SIMPLES_E_PARAMETRIZAVEL_PARA_CLASSIFICACAO_DE_CORES_NO_SISTEMA_RGB/links/54772e550cf293e2da25e2b8/UM-MODELO-SIMPLES-E-PARAMETRIZAVEL-PARA-CLASSIFICACAO-DE-CORES-NO-SISTEMA-RGB.pdf. Acesso em 22 de maio de 2022.
17. CAPITÁN-VALLVEY, LF, LÓPEZ-RUIZ, N, MARTÍNEZ-OLMOS, A, ERENAS, MM, PALMA, AJ. 67 Recent developments in computer vision-based analytical chemistry: A tutorial review. Anal Chim Acta. 2015; 899:23-56. doi:10.1016/j.aca.2015.10.009
18. GONZALEZ, R. C.; Woods, R. E.; Processamento Digital de Imagens, 1a ed., Pearson Prentice Hall: São Paulo, 2007.
19. MENDHAM, J. et al. Análise Química Quantitativa. 6º Edição. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
20. CAMARGOS, J. A. A., GONÇALEZ, J. C. A colorimetria aplicada como instrumento na elaboração de uma tabela de cores de madeira. Repositório UNB. Disponível em: https://repositorio.unb.br/bitstream/10482/10497/1/ARTIGO_ColorimetriaAplicadaInstrumento.pdf. Acesso em 24 de maio de 2022.
21. OLIVEIRA, G. C., MACHADO, C. C. S., INÁCIO, D. K., PETRUCI, J. F. S., SILVA, S. G. RGB color sensor for colorimetric determinations: Evaluation and quantitative analysis of colored liquid samples. Talanta, 2022.
22. Física 2050, <https://fisica2050.wordpress.com/author/lucas123correa/>, acessado em: 25 de maio de 2022.
23. RAIMUNDO Jr., I. M., & PASQUINI C. Espectrofotometria multicanal e arranjos de fotodiodos. Química Nova, 20(1), 1997. doi:10.1590/s0100-40421997000100010
24. <https://docplayer.com.br/7108030-Centro-universitario-padre-anchieta.html>, acesso em 29 de maio de 2022.

25. BARRETO, D. N., LEAL, V. G., CONRADO, J. A. M., FERNANDES, G. M., MACHADO, C. C. S., BATISTA, A. D., SILVA, S. G., PETRUCI, J. F. S. Performing reliable absorbance fluorescence measurements with low budget – a tutorial for beginners. *Química Nova*, vol. 44, n° 9, 2021. DOI: 0.21577/0100-4042.20170758
26. PONTES, A. S. Desenvolvimento de um fotômetro LED-Vis portátil e microcontrolado por Arduino. (Dissertação de Mestrado)- João Pessoa, PB, abril, 2014.
27. PMKB, <https://pmkb.com.br/artigos/utilizacao-de-lampadas-led-vantagens-para-a-gestao-da-manutencao-que-nao- apenas-a-eficiencia-energetica/>, acessado em 16 de maio de 2022.
28. <https://image.made-in-china.com/2f0j00ylEfKvtsgpku/Arduino-Uno-R3-Development-Board-Microcontroller-for-DIY-Project.jpg>, acessado em 16 de maio de 2022.
29. Filipeflop, <https://www.filipeflop.com/blog/o-que-e-arduino/>, acessado em 16 de maio de 2022.
30. MACHADO, C. C. S., PETRUCI, J. F. S., SILVA, S. G. An IoT optical sensor for photometric determination of oxalate in infusions. *Microchemical Journal*, Elsevier, 2021.
31. OLIVEIRA, G. C., MACHADO, C. C. S., INÁCIO, D. K., PETRUCI, J. F. S., SILVA, S. G. RGB color sensor for colorimetric determinations: Evaluation and quantitative analysis of colored liquid samples. *Talanta*, Elsevier, 2022.
32. UFJF, <https://www.ufjf.br/quimica/files/2016/08/Espectrometria-UV-vis.pdf>, acesso em 25 de maio de 2022.
33. http://professor.ufop.br/sites/default/files/mcoutrim/files/qui_346_uvvis_3a_aula_2016-1.pdf, acesso em 26 de maio de 2022.
34. MENDES, M. F. A. Introdução ao espectrofotômetro. Disponível em: https://www.ufrgs.br/leo/site_espec/index.html. Acesso em 25 de maio de 2022.
35. ANJOS, G. A. S. e FERNANDES, G. F. FLUORETAÇÃO DAS ÁGUAS DE ABASTECIMENTO PÚBLICO NO ESTADO DE PERNAMBUCO: UM RESGATE HISTÓRICO. *Odontol. Clín.-Cient.* 2015, vol. 14, n.1, pp. 559-564. ISSN 1677-3888.
36. STANCARI, R. C. A; JÚNIOR, F. L. D.; FREDDI, F. G. Avaliação do processo de fluoretação da água de abastecimento público nos municípios pertencentes ao Grupo de Vigilância Sanitária XV- Baruru, no período de 2002 a 2011. *Epidemiol. Serv. Saúde*, vol. 23, n. 2. Brasília (2014).

37. PRASAD, N., PUSHPAANGAELI,, B., RAM, A., & MAIMANUKU, L. (2018). Concentração de flúor em amostras de água potável em Fiji. Australian and New Zealand Journal of Public Health, 42(4), 372-374. doi:10.1111/1753-6405.12787
38. STANCARI, R. C. A., JÚNIOR, F. L.D., FREDDI, F. G. Avaliação do processo de fluoretação da água de abastecimento público nos municípios pertencenes ao Grupo de Vigilância Saniária XV- Bauru, no período de 2002 a 2011. Epidemiol. Serv. Saúde, v.23 n.2. Brasília, jun. 2014. DOI: 10.5123/S1679-49742014000200005
39. CLESCERI, L. S, GREENBERG, A. E., EATON, A. D. Standard Methods for the Examination of water and wastewater, 20° ed. Disponível em http://srjcestaff.santarosa.edu/~oraola/Assets/APHA_SM_20.pdf, acessado em 01 de maio de 2022.
40. Download Arduino IDE. Acesso em 10 de janeiro de 2022. <https://www.arduino.cc>
41. Adafruit TSL2591 High Dynamic Range Digital Light Sensor, <https://learn.adafruit.com/adafruit-tsl2591/downloads>, acesso em 1 de Janeiro de 2022.
42. <https://central3.to.gov.br/arquivo/349893/>, acesso em 18 de fevereiro de 2022.
43. VHTEX, <https://www.vhtex.com.br/image/cache/catalog/produtos/neon/598-500x500.jpg>, acessado em 20 de junho de 2022.
44. Download Arduino IDE. Accessed April 28, 2021. <https://www.arduino.cc>