



**Universidade Federal de Uberlândia**

**Instituto de Química**

**Programa de Pós-Graduação em Química**

**CONSTRUÇÃO DE UM FOTÔMETRO PORTÁTIL COM AQUISIÇÃO DE DADOS  
VIA SMARTPHONE PARA DETERMINAÇÃO DE OXALATO EM INFUSÕES**

**CAIO CESAR SOUZA MACHADO**

Dissertação de Mestrado

**Uberlândia – MG**

**2021**

**Universidade Federal de Uberlândia**

**Instituto de Química**

**Programa de Pós-Graduação em Química**

CONSTRUÇÃO DE UM FOTÔMETRO PORTÁTIL COM AQUISIÇÃO DE DADOS  
VIA SMARTPHONE PARA DETERMINAÇÃO DE OXALATO EM INFUSÕES

Dissertação apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação do Instituto de Química da  
Universidade Federal de Uberlândia como  
requisito parcial à obtenção do título de  
Mestre em Química.

**Aluno:** Caio Cesar Souza Machado

**Orientador:** Prof. Dr. Sidnei Gonçalves da Silva

**Área de concentração:** Química Analítica

**Uberlândia – MG**

**2021**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

---

M149c Machado, Caio Cesar Souza, 1996-  
2021 Construção de um fotômetro portátil com aquisição de dados via  
smartphone para determinação de oxalato em infusões [recurso eletrônico]  
/ Caio Cesar Souza Machado. - 2021.

Orientador: Sidnei Gonçalves da Silva.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia.  
Programa de Pós-Graduação em Química.  
Modo de acesso: Internet.  
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2021.5581>  
Inclui bibliografia.  
Inclui ilustrações.

1. Química. I. Silva, Sidnei Gonçalves da, 1980-, (Orient.). II.  
Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em  
Química. III. Título.

---

CDU: 54

Glória Aparecida  
Bibliotecária - CRB-6/2047



## UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química  
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 5I - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG, CEP  
38400-902  
Telefone: (34) 3239-4385 - www.cpgquimica.iq.ufu.br - cpgquimica@ufu.br



### ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado Acadêmico, 329, PPGQUI				
Data:	Vinte e sete de agosto de dois mil e vinte e um	Hora de início:	9:00	Hora de encerramento:	11:00
Matrícula do Discente:	11912QMI003				
Nome do Discente:	Caio Cesar Souza Machado				
Título do Trabalho:	Construção de um fotômetro portátil com aquisição de dados via smartphone para a determinação de oxalato em infusões				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Instrumentação Analítica e Preparo de Amostras				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Desenvolvimento de um fotômetro controlado por smartphone para análise de espécies em alimentos				

Reuniu-se por meio de webconferência, Plataforma Google Meet, link [meet.google.com/wwd-gitq-gut](https://meet.google.com/wwd-gitq-gut), a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: Diogo Librandi da Rocha, da Universidade Federal do ABC; Rodrigo Alejandro Abarza Muñoz, da Universidade Federal de Uberlândia e Sidnei Gonçalves da Silva, orientador do candidato.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. Sidnei Gonçalves da Silva, 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 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 **Sidnei Gonçalves da Silva, Professor(a) do Magistério Superior**, em 19/08/2021, às 11:08, 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 **Rodrigo Alejandro Abarza Munoz, Professor(a) do Magistério Superior**, em 19/08/2021, às 11:08, 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 **Diogo Librandi da Rocha, Usuário Externo**, em 19/08/2021, às 12:41, 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 **2963760** e o código CRC **2E06162F**.

**Referência:** Processo nº 23117.052692/2021-01

SEI nº 2963760

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente aos meus pais, Sueli e Ademar por todo o suporte, apoio, amor, exemplo e cuidado ao longo de toda minha vida.

Ao meu irmão, Luís Gustavo, por cada conversa, cada momento de descontração, cada conselho e cada momento que partilhamos juntos.

A minha noiva, Mari, por todo amor, carinho, cuidado, ajuda, amizade, risada e por topar dividir, comigo, essa aventura chamada vida.

Ao meu orientador, Professor Sidnei, por toda orientação, ajuda, amizade, consultoria musical e por me incentivar a embarcar em todo esse processo.

Ao meu grande parceiro de laboratório, Geandre, por cada experimento compartilhado, cada desabafo ouvido e todo o apoio mútuo.

Aos demais amigos do GRISA, aqui representados pelos professores João e Alex e pelas alunas Josi e Weida, por cada café, cada risada, cada discussão científica e cada abraço.

A todos os amigos da época da graduação, Leão, Ronaldo, Guizão, Alan, Samuel e o grande Terrinha, que tive o prazer de acompanhar de perto no desenvolvimento de seu TCC.

A todos os meus parentes aqui não citados, que mesmo de longe, nunca deixaram de acreditar em mim e me apoiar.

A todos aqueles que foram meus professores e contribuíram diretamente para minha formação acadêmica e pessoal.

À CAPES pelo apoio financeiro através da bolsa de mestrado.

À Universidade Federal de Uberlândia e o Instituto de Química pela disponibilização de todo o espaço físico.

## RESUMO

Internet das coisas, do termo em inglês *Internet of Things* (IoT), é um conceito que engloba o conjunto de dispositivos eletrônicos conectados à internet e interligados entre si a fim de impactar de forma positiva diferentes aspectos da vida cotidiana. *Internet of Analytical Things* (IoAT ou em tradução livre: Internet das coisas analíticas) é o termo designado para esse conjunto de dispositivos eletrônicos na área da Química Analítica. Encontram-se, na literatura, vários trabalhos sobre a criação de fotômetros usando diodo emissor de luz, do inglês *light emitting diode* (LED), como fonte de radiação e uma possibilidade de aplicação desses dispositivos é a determinação de oxalato em amostras de chá. O chá é a bebida saborizada mais consumida no mundo atualmente e é rico em oxalato. Este trabalho consiste na criação de um dispositivo IoT para determinação de oxalato em amostras de chá utilizando o método SPADNS. Esse método se baseia na diferença de absorção de radiação dos compostos Zr(IV)-SPADNS e SPADNS na faixa de 580-600 nm. A construção do fotômetro foi realizada utilizando-se um LED com emissão máxima em 590 nm como fonte de luz e empregou-se o sensor TSL2591 como detector de luz. O suporte físico para ajuste e acomodação dos componentes foi impresso em impressora 3D. Acoplou-se ao sistema um módulo *Bluetooth* HC-05 para aquisição remota dos dados. O procedimento desenvolvido baseado na formação e quebra do complexo SPADNS-Zr mostrou uma faixa linear de 0,3 a 10 mg L<sup>-1</sup> com coeficiente R = 0,996, Limite de Detecção (LD) = 0,2 mg L<sup>-1</sup> e Limite de Quantificação (LQ) = 0,7 mg L<sup>-1</sup>. Foram analisadas 10 amostras de infusões adquiridas em comércio local e os valores de oxalato obtidos ficaram entre 21,4±0,1 e 141,7±0,6 mg L<sup>-1</sup>. Os estudos de adição e recuperação mostraram resultados satisfatórios entre 96,6 e 109,7%. O procedimento proposto apresenta características analíticas comparáveis a outros métodos já estabelecidos na literatura e a ausência de um tratamento prévio da amostra faz com que o dispositivo seja uma alternativa para análises *point-of-care*.

## ABSTRACT

Internet of Things (IoT) is a term that includes the set of electronic devices connected to the Internet and interconnected in order to positively impact different aspects of everyday life. Internet of Things (IoAT) is the term designated to the said set of electronic devices in the field of Analytical Chemistry. There are several studies in the literature about the creation of photometers using Light Emitting Diode (LED) as a source of radiation and a possibility of application of these devices in the determination of oxalate in tea samples. Tea is the most consumed flavored beverage in the world today and is rich in oxalate. This study consists in the creation of an IoT device for oxalate determination in tea samples using the SPADNS method. This method is based on the absorption difference of Zr(IV)-SPADNS and SPADNS compounds in the interval of 580-600 nm. The photometer construction was performed using an LED with maximum emission of 590 nm as a light source and the TSL2591 sensor was used as a light detector. The physical support for adjustment and accommodation of the components was printed on a 3D printer. A Bluetooth HC-05 module for remote data acquisition was added to the system. The developed procedure based on the formation and breakage of the SPADNS-Zr complex showed a linear range of 0.3 to 10 mg L<sup>-1</sup> with coefficient R = 0.996, Limit of Detection (LOD) = 0.2 mg L<sup>-1</sup> and Limit of Quantification (LOQ) = 0.7 mg L<sup>-1</sup>. Were analyzed 10 infusion samples acquired in local trade and the oxalate values obtained were between 21.4±0.8 and 141.7±0.6 mg L<sup>-1</sup>. The addition and recovery studies showed satisfactory results between 96.6 and 109.7%. The proposed procedure presents analytical characteristics comparable to other established methods in literature and the absence of previous sample treatment makes the device a great alternative for point-of-care analysis.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Placa Arduino e seu cabo USB utilizado para conexão com computadores....13
- Figura 2** - Número de publicações por ano encontradas na base de dados *Web of Science* a partir da busca da palavra-chave “Arduino” na sessão “*Analytical chemistry*”.....13
- Figura 3** - Número de publicações por ano encontradas na base de dados *Web of Science* a partir da busca das palavras-chave “*photometer*” e “*arduino*”.....14
- Figura 4** - Gráfico representativo da porcentagem de matrizes analisadas em cada um dos trabalhos encontrados utilizando a base de dados.....15
- Figura 5** - Gráfico representativo dos analitos estudados em cada um dos trabalhos encontrados utilizando a base de dados.....15
- Figura 6** – Componentes eletrônicos empregados para a construção do fotômetro controlado via Bluetooth. (a) Arduino Uno (7,5 x 5,3 cm); (b) Sensor de luz TSL2591 (1,6 x 1,9 cm) e (c) frente e verso do módulo Bluetooth HC-05 (2,69 x 1,3 x 0,2 cm). 22
- Figura 7** – Diagrama de bloco do sensor TSL 2591 High Dynamic Range, Adafruit. SCL: Terminal de entrada de relógio serial I<sup>2</sup>C; INT: Interrupção da saída de dreno aberto\* (ativa o sinal baixo); GND: terra; VDD: alimentação; SDA: Terminal I/O (Input/Output) de dados seriais I<sup>2</sup>C. CH0: canal 0; CH1: canal 1. .... 23
- Figura 8** - Captura de tela obtida do smartphone durante funcionamento do fotômetro. .... 24
- Figura 9** - Esquema de ligação do circuito integrado utilizado neste trabalho. (A) Arduino Uno, (B) Módulo Bluetooth Hc-05, (C) Sensor TSL 2591, (LED) LED de alto brilho. (R<sub>1</sub>) 1 k $\Omega$  resistor, (R<sub>2</sub>) 2.2 k $\Omega$  resistor e (R<sub>3</sub>) 300  $\Omega$  resistor..... 25
- Figura 10** - Desenho desenvolvido para impressão do suporte para cubeta e suas respectivas vistas: (1) Vista lateral direita, (2) Vista lateral esquerda, (3) Corte Longitudinal ..... 26

<b>Figura 11</b> - Desenho desenvolvido para impressão do suporte para cubeta e suas respectivas vistas: (1) Vista superior, (2) Vista inferior .....	26
<b>Figura 12</b> - Representação do desenho desenvolvido para impressão da tampa do suporte e suas respectivas vistas: (1) Vista lateral, (2) Vista superior e (3) Vista inferior .....	27
<b>Figura 13</b> – Fotografia do suporte fabricado empregando uma impressora 3D. (a) lado onde o sensor foi alocado e (b) lado do LED, já com a tampa superior.....	27
<b>Figura 14</b> – Fotografia do fotômetro portátil com comunicação bluetooth para envio de sinais empregado para a determinação de oxalato em amostras de infusões. ....	28
<b>Figura 15</b> - Espectro de absorção do complexo Zr(IV)–SPADNS na presença (—) e na ausência (___) de oxalato 15 mg L-1. Concentração reagentes: 1.7 mmol L-1 SPADNS, 0.4 mmol L-1 de cloreto de zircônio e 0.3 mmol L-1 de HCl.....	30
<b>Figura 16</b> - Efeito da variação da corrente aplicada ao LED em função da intensidade de emissão. Tempo de integração igual a 100 ms e ganho de 1x.....	31
<b>Figura 17</b> - Avaliação do efeito do ganho (em preto ganho 1x; em vermelho ganho 25x) e do tempo de integração em função do sinal analítico.....	33
<b>Figura 18</b> – Diagrama de distribuição para as espécies de ácido oxálico em função do pH. ....	34
<b>Figura 19</b> - Efeito da concentração do Ácido Clorídrico sobre o sinal analítico obtido na análise de uma solução padrão de 5mg L-1.....	35
<hr/> <b>Figura 20</b> - Curva de calibração obtida utilizando-se o fotômetro construído com após as otimizações químicas.....	37
<b>Figura 21</b> - Correlação linear dos resultados obtidos pelo fotômetro construído neste trabalho (Eixo Y) e os resultados obtidos utilizando-se um espectrofotômetro comercial.....	38

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Os 15 países com maior consumo de chá quente e chá gelado no mundo em 2016.....	16
<b>Tabela 2:</b> Conexões entre portas do Arduino e pinos dos dispositivos. ....	25
<b>Tabela 3:</b> Características analíticas obtidas utilizando-se o fotômetro construído neste trabalho e utilizando-se um espectrofotômetro comercial.....	36
<b>Tabela 4:</b> Características analíticas obtidas utilizando-se o fotômetro construído neste trabalho e utilizando-se um espectrofotômetro comercial.....	37
<b>Tabela 5:</b> Resultados obtidos nos estudos de adição e recuperação. ....	39
<b>Tabela 6:</b> Comparação das características analíticas obtidas nesse trabalho frente a resultados apresentados em outros trabalhos da literatura.....	40

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BLE	Bluetooth Low Energy (do português: Bluetooth de Baixa Energia)
CCD	Dispositivo de Carga Acoplada
EDR	Enhanced Data Rate (do português: Taxa de dados melhorada)
IDE	Integrated Development Environment (do português: Ambiente de Desenvolvimento Integrado)
IoAT	Internet of Analytical Things (do português: Internet das Coisas Analíticas)
IoT	Internet of Things (do português: Internet das Coisas)
LED	Diodo emissor de luz
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
RSD	Desvio padrão relativo
SPP	Serial Port Protocol (do português: Protocolo de porta serial)
SPADNS	Ácido 1,8-dihydroxy-2-(4-sulfofenilazo)-naftaleno-3,6-dissulfônico

## SUMÁRIO

1. Introdução.....	10
1.1. Internet das Coisas.....	10
1.2 Bluetooth .....	11
1.3 Arduino.....	12
1.4 Chá e infusões.....	16
1.5 Oxalato .....	18
2. Objetivos.....	20
2.1. Objetivos Gerais .....	20
2.2. Objetivos específicos .....	20
3. Procedimento experimental .....	21
3.1. Reagentes e soluções .....	21
3.2. Equipamentos e acessórios .....	21
3.3. Procedimento para a determinação de oxalato em amostras de infusões .....	28
4. Resultados e Discussões .....	29
4.1 Aspectos gerais.....	29
4.2. Estudo de interferência .....	36
4.3 Comparação com outros procedimentos espectrofotométricos .....	39
5. Conclusões.....	41
6. Referências Bibliográficas.....	42

## 1. Introdução

### 1.1. Internet das Coisas

Internet das Coisas, do inglês *Internet of things* (IoT), é um termo criado em 1999 por Kevin Ashton, no laboratório de Auto-ID de Massachusetts Institute of Technology (MIT) para definir o conceito do conjunto de “coisas e objetos” como dispositivos eletrônicos conectados à internet e a forma como estão integrados em determinados sistemas em busca de objetivos conjuntos.<sup>1</sup>

A principal ideia do conceito IoT é impactar de uma forma positiva, em diferentes aspectos da vida cotidiana, o comportamento de seus usuários em suas casas e em seu ambiente de trabalho. Sendo assim, é notável que uma das principais consequências vistas seja uma melhoria no campo da automação, logística e transporte<sup>2</sup>. De acordo com o relatório fornecido em 2017 pela *International Data Corporation* haveriam, em 2020, aproximadamente 50 bilhões de objetos conectados em “cidades inteligentes”<sup>3</sup>.

Na área da Química, essas melhorias implicam em excelentes vantagens no desenvolvimento de projetos, como por exemplo, a criação de uma central para monitoramento, na qual o químico responsável pode acompanhar em tempo real o desenvolvimento de uma reação. Esse monitoramento é possível através da conexão do sistema reator-detector que envia dados automaticamente para unidades de processamento.<sup>4</sup>

No entanto, os sensores e outros dispositivos cobrem somente uma pequena parte das informações necessárias e, dessa forma, mais avanços tornam-se indispensáveis, especialmente nos quesitos de desempenho. Esses avanços são orientados pelas áreas de aplicação desejada em cada um dos projetos. Desta forma, a Química Analítica é essencial para o fornecimento de dados para a IoT quando relacionado, por exemplo, à desafios no âmbito da saúde, do ambiente, clima e alimentos. Nesta interface entre IoT e a Química Analítica surge, então, a *Internet of Analytical Things* ou IoAT<sup>5</sup>.

Objetos IoAT são encontrados em diversos e variados estudos, como por exemplo: monitoramento da fermentação do mosto<sup>6</sup>; novo monitoramento de reação e controle de plataforma de auto-otimização para sínteses química<sup>4</sup>; estudos e aprimoramentos remotos sobre a química da água acoplados à nuvem<sup>7</sup>; determinação de Bicarbonato em água<sup>8</sup>;

desenvolvimento de imunossensores para diagnóstico da doença Celíaca<sup>9</sup>; detecção e monitoramento de doenças pandêmicas<sup>10</sup>; detecção de pesticidas em frutas e vegetais<sup>11</sup>, entre outros.

Os conceitos de IoT e IoAT alavancam, de forma simultânea, serviços que permitem as implantações das cidades inteligentes. Isso faz com que surjam novas oportunidades como a capacidade de monitorar e gerenciar dispositivos remotamente obtidos em tempo real<sup>3</sup>.

## 1.2 *Bluetooth*

O gerenciamento de dispositivos de forma remota pode ser realizado através do uso de tecnologias já conhecidas, como o *Bluetooth*. A tecnologia *Bluetooth* é uma tecnologia de comunicação sem fio que surgiu para suprimir o uso de cabos durante a conexão dos dispositivos. Um transceptor *Bluetooth* opera em ondas de rádio centradas em 2,4 gigahertz e o sistema central emprega um transceptor de salto de frequência para combater possíveis interferências. Dessa forma, todos os dispositivos *Bluetooth* são compatíveis uns com os outros<sup>12,13</sup>.

O *Bluetooth* vem ganhando popularidade nos últimos 10 anos nos serviços de áudio comunicações e transmissão de som. Porém, com o avanço da tecnologia e sua forte presença no mercado global, a indústria do *Bluetooth* vem trabalhando para expandir cada vez mais suas aplicações em comunicações sem fio. Uma das áreas beneficiadas com este avanço é a IoT<sup>14</sup>.

A tecnologia clássica do *Bluetooth*, apesar de amplamente difundida em *smartphones*, não era a ideal para usos IoT devido aos seus complexos mecanismos de descoberta<sup>15</sup>. Frente a essas limitações, foi criado o *Bluetooth Low Energy* (BLE) e este domina o cenário IoT<sup>16</sup>. O BLE foi pensado para eliminar o pareamento e simplificar os mecanismos de descoberta na tecnologia *Bluetooth* clássica enquanto ainda permite uma troca de dados<sup>17</sup>. Ao mesmo tempo que o BLE atinge os requisitos necessários para aplicações IoT ele foi inserido nos chips *Bluetooth* clássicos e se tornou a melhor opção vigente nesse ramo.

Alguns módulos *Bluetooth* são criados e desenvolvidos exclusivamente para comunicação serial sem fio. Este é o caso do módulo Bluetooth HC-05. Este módulo

opera a partir do princípio do *Serial Port Protocol* (SPP) e é equipado com Bluetooth V2.0+EDR (*Enhanced Data Rate*) e um transceptor de rádio 2,4GHz<sup>18</sup>.

### 1.3 Arduino

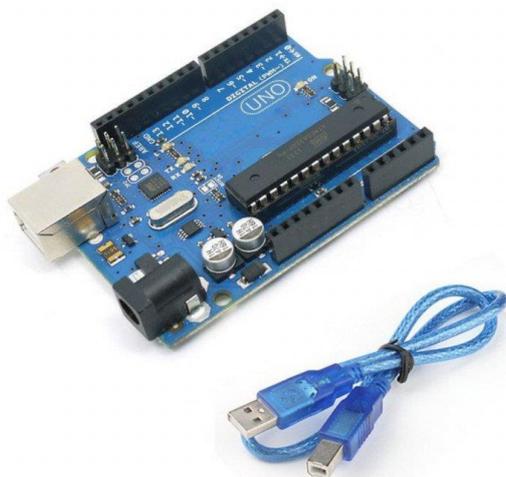
Arduino, de acordo com o site do desenvolvedor, é uma plataforma de código aberto baseado no conceito de *Hardware* e *Software* de fácil utilização. Foi criado em 2005, no *Ivrea Interaction Design Institute*<sup>19</sup> (em tradução livre: Instituto de Design e Interação de Ivrea – Comuna Italiana localizada na região de Piemonte, província de Turim).

Ainda de acordo com o site, a ideia original era que a plataforma fosse criada como um modelo de fácil prototipagem para alunos sem nenhum conhecimento prévio de eletrônica. Todas as placas Arduino existentes são de código aberto a fim de permitir que cada usuário possa fazer as modificações que julgar necessárias. O software utilizado para tal programação também possui código aberto, está sempre sujeito a melhoria e encontra-se disponível para download gratuitamente<sup>19</sup>.

Apesar de sua ideia inicial ser baseada na simplicidade para uso de alunos sem conhecimento prévio, a plataforma também é amplamente utilizada por usuários mais avançados. Outras vantagens de seu uso incluem: baixo custo, programação simples e possibilidade de interação com diferentes plataformas, como por exemplo, *Windows*, *Macintosh*, *OSX* e *Linux*<sup>19</sup>.

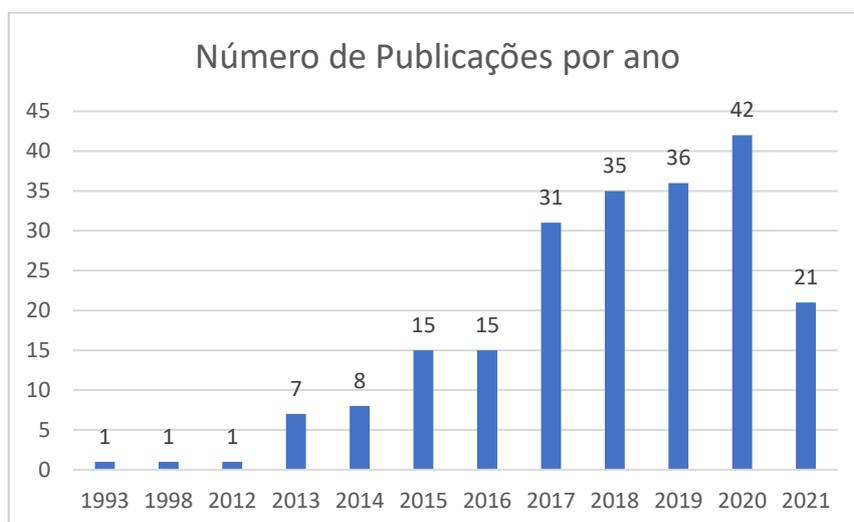
A placa, apresentada na **Figura 1**, é composta por um microcontrolador Atmel, circuitos de entrada e saída, além de ser facilmente conectada à um computador através de um cabo USB e programada via IDE – *Integrated Development Environment* (do português, Ambiente de Desenvolvimento Integrado) utilizando-se de uma linguagem baseada em C/C++<sup>20</sup>. Após sua programação, a placa pode ser usada de forma independente, desde que conectada a uma fonte de energia.

**Figura 1:** Placa Arduino e seu cabo USB utilizado para conexão com computadores.



Devido a sua facilidade de uso e programação, além de inúmeras outras vantagens, o Arduino vem sendo utilizado em diversos projetos científicos que englobam o conceito de dispositivos IoT. Uma pesquisa foi feita na base de dados *Web of Science*, em julho de 2021, com a palavra chave “Arduino” e foram obtidos 8641 resultados. Estes resultados, quando refinados a partir do termo “*analytical chemistry*”, se reduzem a 213 resultados. A **Figura 2** a seguir mostra o número de publicações realizadas por ano.

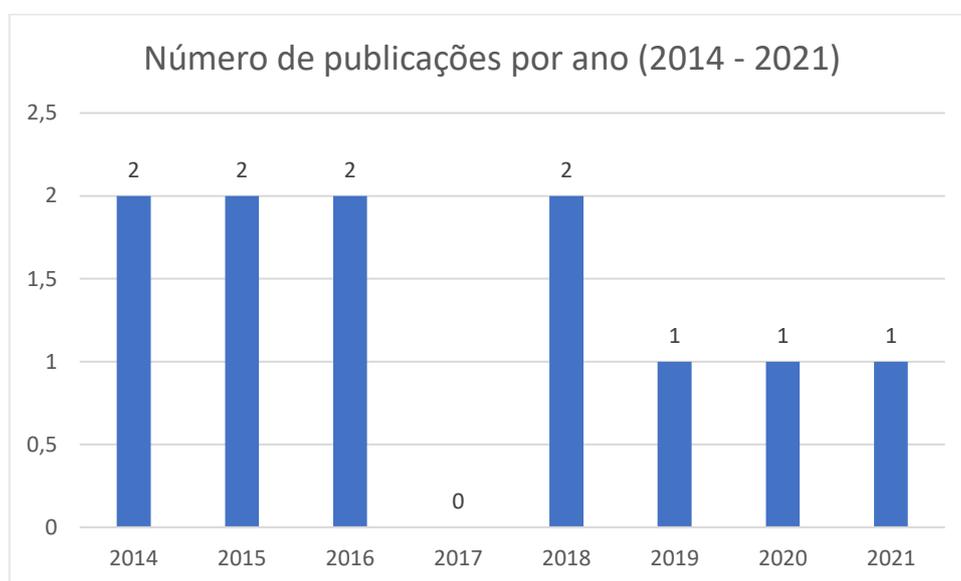
**Figura 2:** Número de publicações por ano encontradas na base de dados *Web of Science* a partir da busca da palavra-chave “Arduino” na sessão “*Analytical chemistry*”.



Os números trazidos na figura anterior mostram que o Arduino vem sendo utilizado cada vez mais nos trabalhos de Química Analítica, mostrando, assim, toda sua viabilidade na execução e desenvolvimento de trabalhos científicos.

Aprofundando-se um pouco mais nesta pesquisa, fez-se outra busca na mesma base de dados com os termos “*photometer*” e “Arduino”, a fim de analisar o desenvolvimento de publicações relacionadas aos principais temas deste trabalho. O número de publicações realizadas por ano está apresentado na **Figura 3** a seguir.

**Figura 3:** Número de publicações por ano encontradas na base de dados *Web of Science* a partir da busca das palavras-chave “*photometer*” e “arduino”.



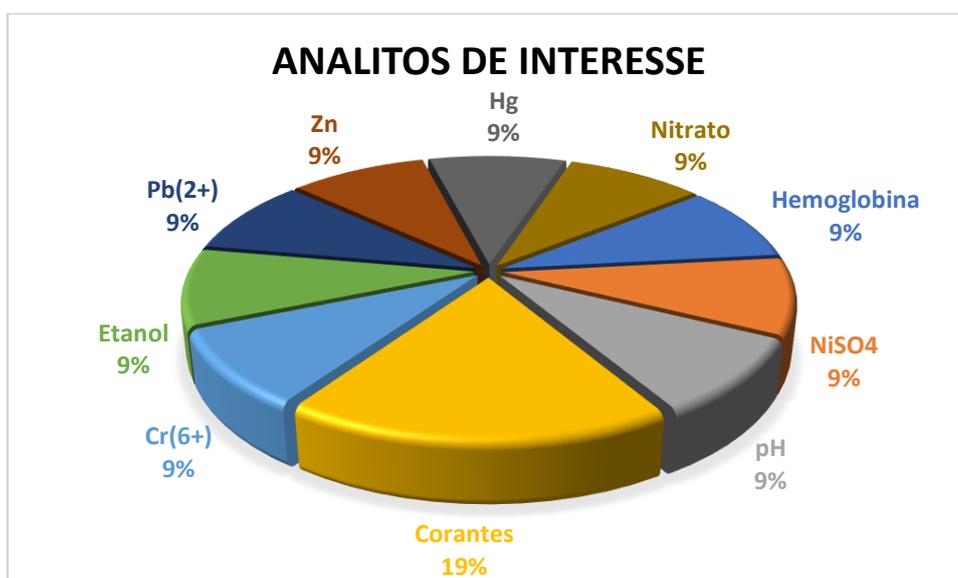
Os números apresentados mostram que a primeira publicação ocorreu em 2014. Com um total de 11 publicações nestes oito anos, percebe-se que este tema ainda não é amplamente explorado e se mostra um assunto promissor e passível de mais estudos acerca do tema.

**Figura 4:** Gráfico representativo da porcentagem de matrizes analisadas em cada um dos trabalhos encontrados utilizando a base de dados.



A **Figura 4** traz a porcentagem referente às matrizes utilizadas em cada uma das publicações encontradas na primeira pesquisa. A grande maioria dos trabalhos, 82%, traz a água como matriz de estudo. Este número está ligado, também, aos analitos estudados e os objetivos de cada um dos trabalhos, como apresentado na **Figura 5** a seguir.

**Figura 5:** Gráfico representativo dos analitos estudados em cada um dos trabalhos encontrados utilizando a base de dados.



Os resultados mostram uma grande variedade dos analitos de interesse, repetindo-se somente os corantes. Os trabalhos de Moreira<sup>21</sup> e McClain<sup>22</sup> são publicações que visam fins educativos em aulas e o trabalho de Boaventura<sup>23</sup> avalia sistema em fluxo mostrando, assim, uma variedade ainda maior de opções para trabalhos com fotômetros controlados por um Arduino.

#### 1.4 Chá e infusões

Por definição, infusões são o resultado da adição de determinados ingredientes, como folhas, flores, caules e raízes preparados em água fervente para consumo humano<sup>24,25</sup>. O chá, por sua vez, é uma infusão na qual o ingrediente utilizado são folhas, flores e raízes da *Camellia sinensis*<sup>24</sup>. A história da origem desta bebida é rastreada de volta à região sul da Província de Yunnan, localizada na região sudoeste da China, por volta dos anos 250 a.C<sup>25</sup>.

Atualmente, o chá é a bebida saborizada mais consumida mundialmente. Sua grande variedade de opções e seu método simples de preparo faz com que haja uma grande diversidade de produtos disponíveis no comércio global. Em uma escala mundial, tem-se que os chás mais consumidos são o Chá Verde e o Chá Preto, correspondendo a 28% e 70%, respectivamente, do consumo mundial<sup>25</sup>. Os maiores exportadores mundiais de chá são China, Índia, Turquia e Irã<sup>26</sup>. Dados do *Euromonitor International* mostram os 15 maiores países em consumo de chá no mundo, em 2016. Estes resultados estão na **Tabela 1**, a seguir.

**Tabela 1:** Os 15 países com maior consumo de chá quente e chá gelado no mundo em 2016.

<b>Países com maior consumo de chá quente no mundo em 2016</b>		<b>Países com maior consumo de chá gelado no mundo em 2016</b>	
<b>País</b>	<b>Consumo*</b>	<b>País</b>	<b>Consumo*</b>
<i>China</i>	70,383	<i>China</i>	15,292
<i>Índia</i>	26,87	<i>Japão</i>	6,279
<i>Rússia</i>	26,735	<i>Estados Unidos</i>	5,63
<i>Paquistão</i>	19,632	<i>Indonésia</i>	2,753
<i>Egito</i>	16,282	<i>Vietnã</i>	2,037
<i>Turquia</i>	14,547	<i>Taiwan</i>	1,146
<i>Estados Unidos</i>	12,115	<i>Alemanha</i>	822,8
<i>Reino Unido</i>	11,227	<i>Tailândia</i>	592,6
<i>Indonésia</i>	11,014	<i>Canadá</i>	575,3

<i>Alemanha</i>	7,144	<i>Itália</i>	453,6
<i>Japão</i>	7,058	<i>Turquia</i>	448,9
<i>Uzbequistão</i>	5,322	<i>Filipinas</i>	442,9
<i>África do Sul</i>	4,904	<i>França</i>	313,0
<i>Quênia</i>	4,855	<i>Rússia</i>	303,9
<i>Canadá</i>	4,473	<i>Suíça</i>	263,0

**Fonte:** Tabela traduzida e adaptada de: <https://blog.euromonitor.com/ranked-top-15-tea-drinking-countries>  
\*Valores milhões de litros

No Brasil, a média *per capita* anual de consumo de chá é de apenas 10 xícaras, não incluindo o país na lista dos principais consumidores desta bebida. No entanto, a crescente demanda por bebidas saudáveis e saborosas apresenta como resultado a tendência de ampliação deste mercado no país, em 43%, até 2023<sup>27</sup>.

Os chás preto, branco, verde e vermelho são provenientes das folhas da mesma planta, *Camellia sinensis*, sendo que a diferença entre eles se dá na variação do tratamento dado às folhas. Os chás preto, vermelho e branco passam por processos de fermentação variando-se apenas a intensidade de cada um destes processos<sup>20</sup>. Após passarem por um processo de fermentação, as folhas se escurecem por meio de reações naturais de enzimas oxidativas, como por exemplo, a polifenoloxidase<sup>28</sup>. O chá verde é obtido em processo sem fermentação com a utilização de um processo de vaporização para manter a cor<sup>29</sup>.

Os chás são ricos em espécies polifenólicas e isso faz com que essa bebida tenha ótimas propriedades funcionais<sup>29</sup>. Um chá preparado após infusão em 100 mL de água quente por três minutos possui, geralmente, entre 250 e 350mg de sólidos solúveis. Sendo 30-42% do peso em catequinas e 3-6% em cafeína. As principais catequinas do chá são epigallocatequina galato, epigallocatequina, epicatequina galato, epicatequina e catequina<sup>30,31</sup>.

Outros compostos químicos presentes na *Camellia sinensis* são compostos voláteis, alcalóides, vitaminas, carboidratos aminoácidos, proteínas, clorofila, fluoreto, minerais e elementos traços<sup>32</sup>.

O chá de Erva-Mate é uma bebida bem comum na América do Sul como um todo e especialmente tradicional na região sul do Brasil. Essa erva é obtida do arbusto *Ilex paraguariensis*<sup>26</sup>. O Brasil é o segundo produtor mundial de erva-mate, ficando atrás apenas do Paraguai<sup>33</sup>. *Metilxantinas*, representadas em sua maioria pela cafeína, formam a maior parte dos compostos da erva-mate<sup>34</sup>. O consumo de infusões feitas com erva-mate

pode colaborar com a saúde humana estimulando, por exemplo, atividades antirreumáticas, antiinflamatórias e diuréticas<sup>35</sup>.

Por ter um consumo tão elevado, se faz necessário cada vez mais estudos sobre os possíveis efeitos que essa bebida pode causar. A literatura nos mostra, por exemplo, que beber 5 litros de chá por semana pode resultar em fluorose dental ou esquelética<sup>10</sup>. Mercúrio, chumbo, arsênio e cádmio e outros elementos tóxicos já foram encontrados em folhas chá.<sup>11</sup>

### 1.5 Oxalato

Oxalato ( $[C_2O_4]^{2-}$ ) é um diânion de um ácido dicarboxílico obtido através da desprotonação dos dois grupos carbóxi do **Ácido Oxálico**<sup>17</sup>. Quando combinado com cálcio, no corpo humano, forma Oxalato de Cálcio, deixando, assim, o cálcio indisponível para absorção<sup>36</sup>.

Um grande número de alimentos como espinafre, beterraba, ruibarbo, castanhas, chocolate e morango são conhecidos por conterem altos níveis de oxalato<sup>36</sup>. Oxalato é uma espécie comum em plantas, podendo ser encontrado em sua forma solúvel, sua forma insolúvel ou uma combinação das duas formas<sup>37</sup>.

Chás preparados a partir da *Camellia sinensis* são ricos em oxalato e, de acordo com a literatura, podem conter de 300 a 2000 mg de oxalato em cada 100g<sup>24</sup>. Entretanto, sabe-se que o alto consumo de oxalato é prejudicial para o ser humano e pode causar, por exemplo, disfunção renal, formação de pedras no trato urinário e nefrolitíase<sup>38</sup>.

Apenas uma pequena quantidade do oxalato, aproximadamente de 6% a 14%, ingerido é absorvida pelo corpo humano em condições normais. Diante destas informações apresentadas tem-se que o consumo diário médio sugerido é de 200 mg.

Na literatura, encontra-se poucos métodos espectrofotométricos para a determinação de oxalato. Esses métodos são baseados em uma reação química seletiva entre um reagente e o analito que forma um produto colorido ou, às vezes, uma descoloração do reagente. Esses procedimentos incluem medidas espectrofotométricas de cinética catalítica ou reações redox. Além disso, um rígido controle de temperatura e de tempo se faz necessário<sup>14,15</sup>. Em alguns tipos de amostras, ricas em antioxidantes, interferências foram observadas.<sup>11</sup>

O procedimento baseado no complexo Zr(IV)-SPADNS pode ser utilizado para a determinação de oxalato através da formação do  $Zr(C_2O_4)_n^{4-2n}$ , que é um complexo mais estável<sup>16</sup>. Este é o método selecionado para o desenvolvimento deste trabalho, portanto, para a determinação de oxalato em diferentes amostras de chá e infusões.

## **2. Objetivos**

### *2.1. Objetivos Gerais*

O objetivo geral desse trabalho foi desenvolver um fotômetro portátil e de baixo custo empregando um sensor óptico controlado remotamente via *Bluetooth* e um LED como fonte de radiação.

### *2.2. Objetivos específicos*

Construção e otimização de um fotômetro portátil, empregando como fonte de radiação um LED e como detector o sensor TSL2591, integrado com módulo *Bluetooth*.

Otimização dos parâmetros químicos para o desenvolvimento de um procedimento baseado no método de SPADNS para a determinação de oxalato, empregando o fotômetro controlado remotamente;

Aplicação do procedimento desenvolvido em amostras de infusão utilizando o fotômetro construído.

### 3. Procedimento experimental

#### 3.1. Reagentes e soluções

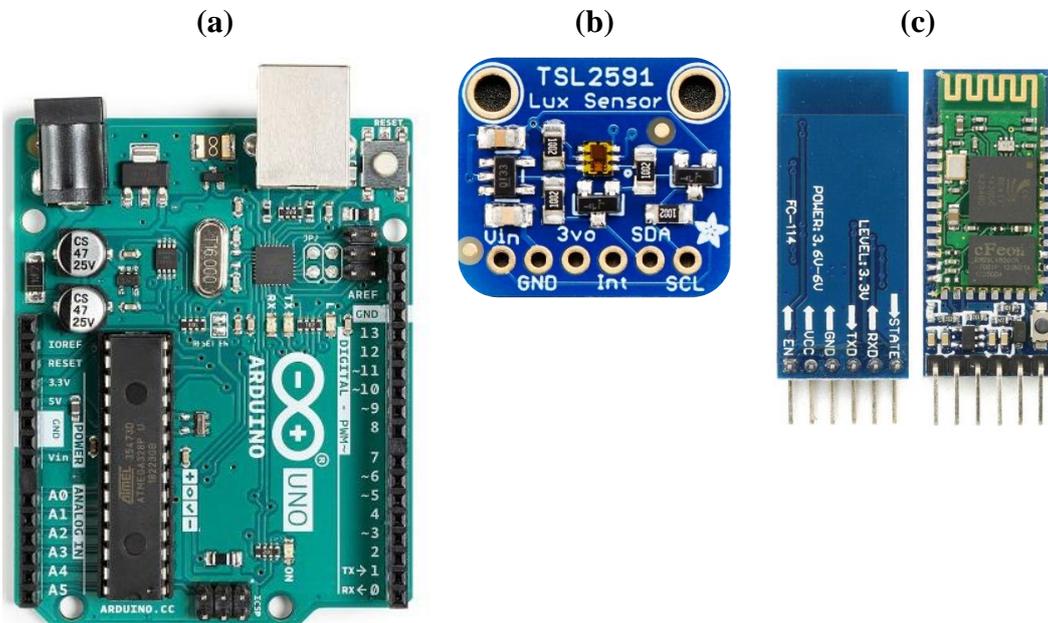
Todos os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho possuem grau de pureza analítica e água deionizada. A solução do complexo Zr-SPADNS foi preparada dissolvendo  $1,7 \text{ mmol L}^{-1}$  sal trissódico do ácido 1,8-dihydroxy-2-(4-sulfofenilazo)-naftaleno-3,6-dissulfônico (SPADNS) (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) e  $0,4 \text{ mmol L}^{-1}$  de cloreto de zircônio (Vetec) em presença de HCl  $1,2 \text{ mol L}^{-1}$ . A solução estoque contendo  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de oxalato foi preparada por dissolução de quantidades apropriadas de oxalato de sódio (Merck, Alemanha, pureza  $\geq 99,5 \%$ ) em água deionizada, após a secagem do sal por duas horas a  $105 \text{ }^\circ\text{C}$ . As soluções de referência de oxalato foram preparadas por diluições sucessivas da solução estoque.

#### 3.2. Equipamentos e acessórios

Um espectrofotômetro multicanal baseado em um arranjo de CCD (Dispositivo de Carga Acoplada) (*Ocean Optics*, USB 2000), equipado com uma cubeta de plástico de volume com 1 cm de caminho óptico, foi empregado para obtenção dos espectros de absorção e medidas de emissão do LED empregado como fonte de radiação. Um espectrofotômetro (FEMTO, 700S) equipado com uma cubeta de plástico com 1 cm de caminho óptico foi empregado nas demais medidas espectrofotométricas.

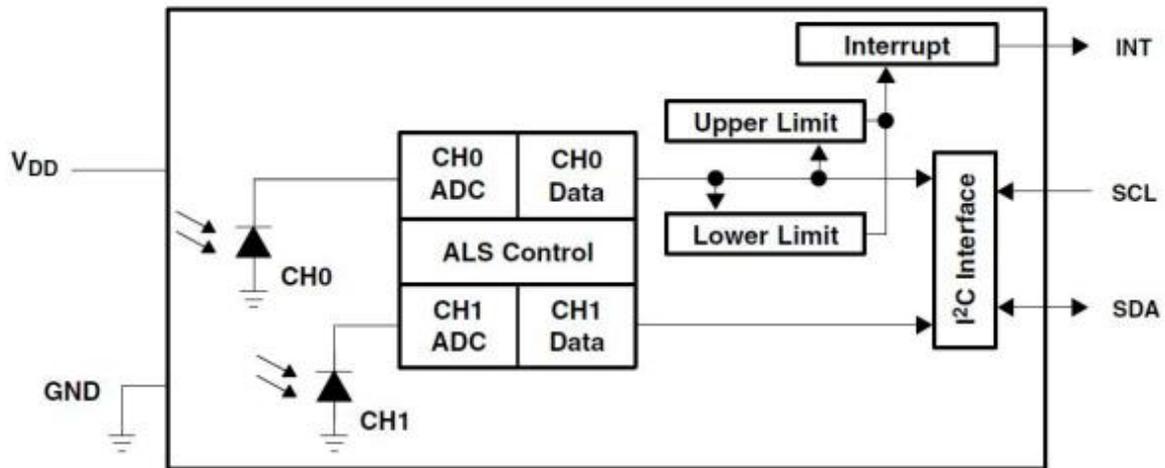
Os componentes eletrônicos empregados para a construção do fotômetro portátil com comunicação *Bluetooth* para medidas fotométricas remotas estão apresentados na **Figura 6**. Os principais componentes foram constituídos de um microcontrolador (Arduino Uno, Arduino), um sensor de luz (TSL 2591 *High Dynamic Range*, *Adafruit*) empregado como detector e um módulo *Bluetooth* (*Bluetooth RS232 HC-05*, Filipeflop, Brasil).

**Figura 6** – Componentes eletrônicos empregados para a construção do fotômetro controlado via *Bluetooth*. (a) Arduino Uno (7,5 x 5,3 cm); (b) Sensor de luz TSL2591 (1,6 x 1,9 cm) e (c) frente e verso do módulo *Bluetooth* HC-05 (2,69 x 1,3 x 0,2 cm).



O sensor de luz consiste em um conjunto de 4 diodos e um conversor analógico-digital. Este dispositivo converte a intensidade da luz em dois diferentes canais: o primeiro canal apresenta um filtro de infravermelho e o segundo canal realiza as medidas na região do visível e infravermelho. Os sinais obtidos são convertidos em sinais digitais por uma única saída digital capaz de se conectar à interface, empregando um barramento serial multimestre  $I^2C$  (*Inter-Integrated Circuit*). O sensor converte as correntes geradas pelos fotodiodos em uma saída digital que representa a intensidade de radiação medida em cada canal e o sinal obtido é exibido em unidades Lux, uma unidade do Sistema Internacional de Unidades para iluminância, e é igual a um lúmen por metro quadrado. Esses sinais foram utilizados para os cálculos de absorbância. A **Figura 7** apresenta o diagrama de bloco e uma foto do sensor empregado. Em condições otimizadas, o sensor operou com ganho de 1x o tempo de integração igual a 100 ms. Todos os sinais foram obtidos por 30 s e o valor médio das medidas foram empregados.

**Figura 7** – Diagrama de bloco do sensor TSL 2591 *High Dynamic Range*, Adafruit. SCL: Terminal de entrada de relógio serial I<sup>2</sup>C; INT: Interrupção da saída de dreno aberto\* (ativa o sinal baixo); GND: terra; VDD: alimentação; SDA: Terminal I/O (*Input/Output*) de dados seriais I<sup>2</sup>C. CH0: canal 0; CH1: canal 1.

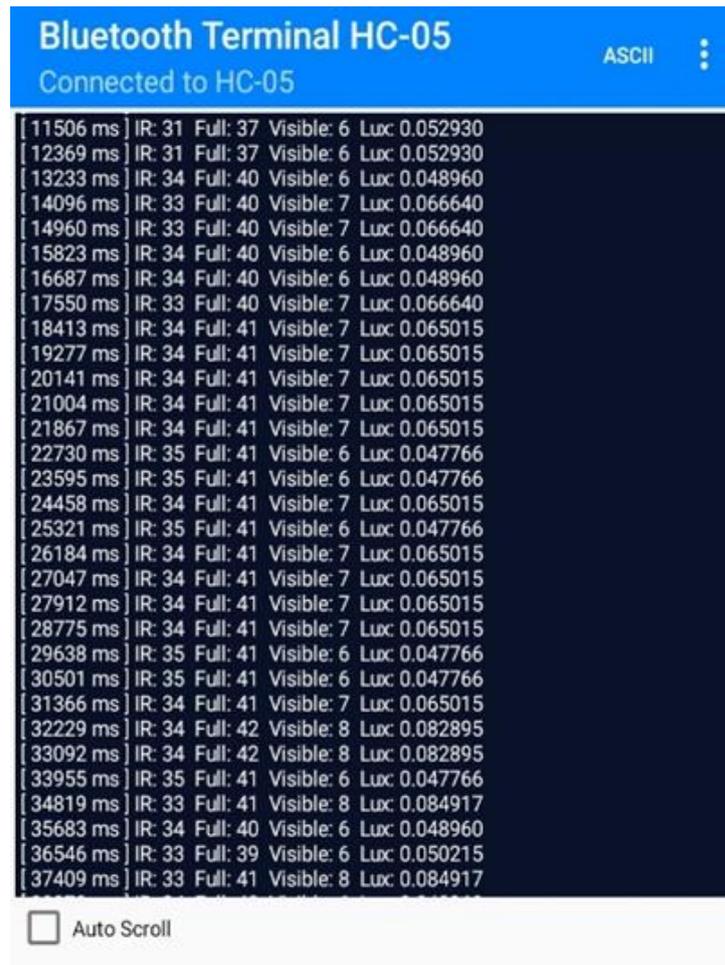


\*O termo “saída com coletor aberto” ou “open collector output” significa que o ponto de saída do sinal é o coletor de um transistor e que esse coletor não possui nada ligado a ele internamente

A programação do detector TSL 2591 foi realizada através do software Arduino IDE, disponível gratuitamente para download pelo fabricante<sup>39</sup>. A biblioteca utilizada, bem como um tutorial de instalação, encontra-se disponível gratuitamente para download no site do fabricante<sup>40</sup>.

A comunicação entre o sensor e o módulo *Bluetooth* foi realizada empregando um microcontrolador de única Arduino Uno (Arduino®, Itália). Um divisor de tensão composto por dois resistores: (R1) 1 k $\Omega$  resistor, (R2) 2,2 k $\Omega$  resistor, foram empregados para manter a tensão de saída do Arduino em aproximadamente 3,4 V. Os valores de intensidade obtidos foram enviados, continuamente, pelo módulo *Bluetooth* HC-05. O pareamento do módulo foi realizado com um *smartphone* (*Samsung Galaxy S9+*, 6Gb de memória RAM, *Bluetooth* 5.0). Para recebimento dos dados no *smartphone* foi utilizado o aplicativo *Bluetooth Terminal Hc-05*, disponível gratuitamente para download na loja virtual de aplicativos *Google*<sup>40</sup>. A **Figura 8**, a seguir, apresenta uma captura de tela obtida do *smartphone* durante o funcionamento do fotômetro.

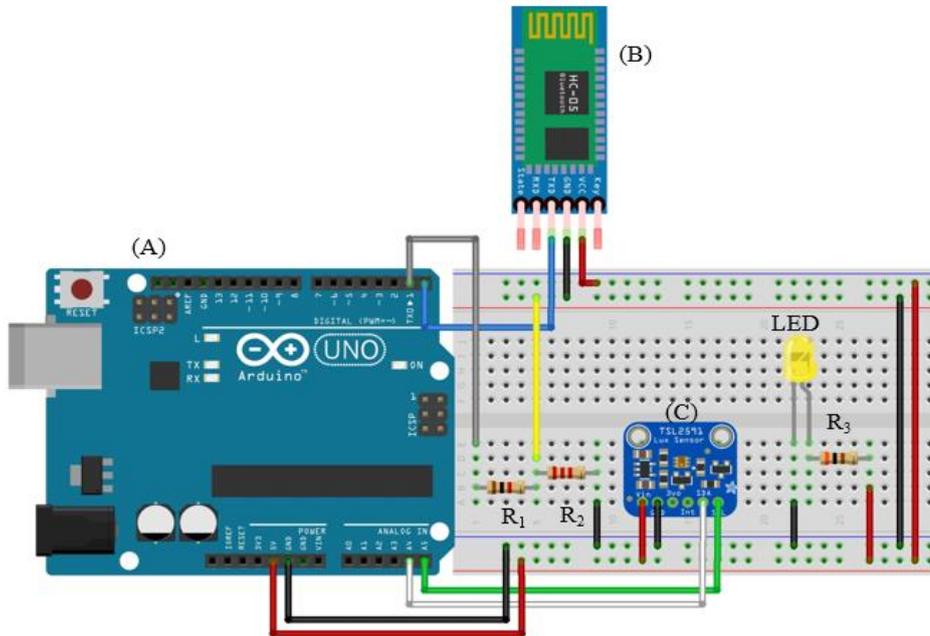
**Figura 8** - Captura de tela obtida do *smartphone* durante funcionamento do fotômetro.



Um LED amarelo de alto brilho (5 mm, FilipeFlop, Brasil) com um comprimento de onda de máxima emissão em 590 nm e largura de banda de 15 nm (a 18 mA) foi empregado como fonte de radiação nas medidas fotométricas. Um resistor de 300 ohm foi usado em série com o LED para manter a corrente em 18 mA.

O circuito eletrônico utilizado para ligação e controle dos componentes do fotômetro foi desenvolvido a partir do uso do Arduino uno, *jumpers* do tipo macho-macho e macho-fêmea e de uma *protoboard*. Para programação do microcontrolador, o Arduino foi conectado a um computador através da porta USB 2.0, fornecendo também a alimentação elétrica necessária para operação. A **Figura 9** apresenta a ligação destes componentes. Na Tabela 2, são apresentadas as conexões utilizadas entre os módulos (Bluetooth e Sensor) e o LED com o Arduino Uno.

**Figura 9** - Esquema de ligação do circuito integrado utilizado neste trabalho. (A) Arduino Uno, (B) Módulo *Bluetooth* Hc-05, (C) Sensor TSL 2591, (LED) LED de alto brilho. (R<sub>1</sub>) 1 kΩ resistor, (R<sub>2</sub>) 2.2 kΩ resistor e (R<sub>3</sub>) 300 Ω resistor.



**Tabela2:** Conexões entre portas do Arduino e pinos dos dispositivos.

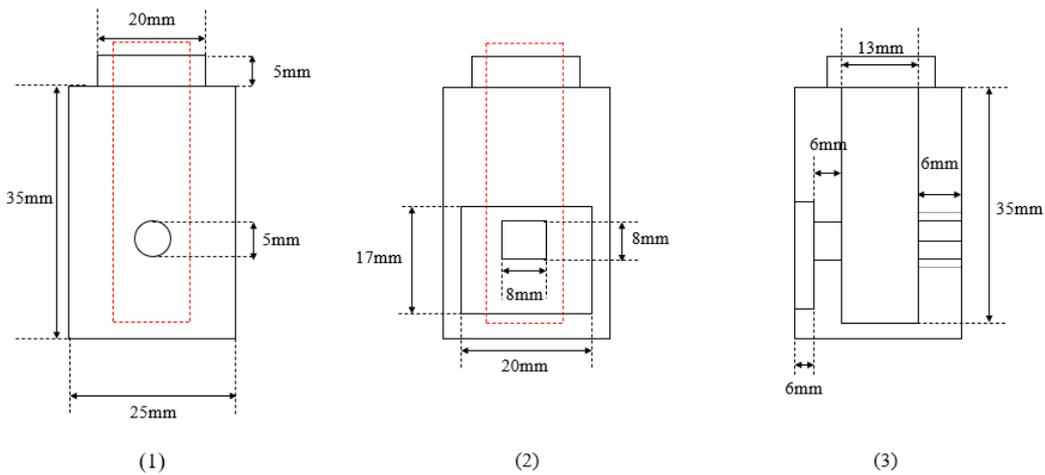
Porta Arduino Uno	Porta do módulo/LED	Divisor de tensão <sup>a</sup> / <sup>b</sup> limitador corrente
<i>Módulo Bluetooth HC-05</i>		
–	State	–
TX0	RX *	–
RX0	TX	–
GND	GND	–
+5V	VCC	–
–	EN	–
<i>TSL2591</i>		
+5V	VIN	–
GND	GND	–
A5	SCL	–
A4	SDA	–
<i>LED</i>		
Catodo	GND	–

\* conectado ao divisor de tensão empregando dois resistores ligados em série (1 k $\Omega$  + 2,2 k $\Omega$ ).

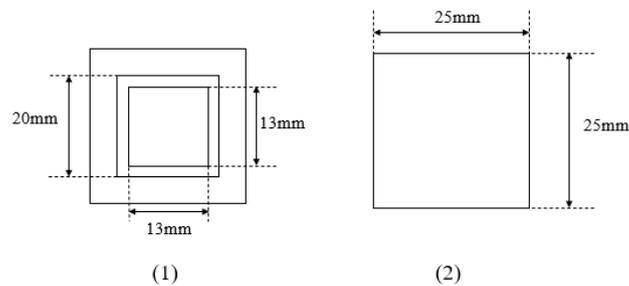
\*\* conectado em série a um resistor de 300  $\Omega$  como limitador de corrente.

Um porta-cubetas foi projetado utilizando o software *Autodesk Inventor*, fabricado por uma impressora 3D (modelo A2 Core, GTMax, Brasil). A fabricação foi realizada em duas partes: um porta-cubetas (1cm de caminho óptico) com um orifício que se encaixa na parte de trás do porta-cubetas para alocar o LED. Posicionada a 180°, em relação ao LED, um *slot* para encaixe do sensor; e uma tampa para cobrir a cubeta como o desenho apresentado nas **Figuras 10-12**.

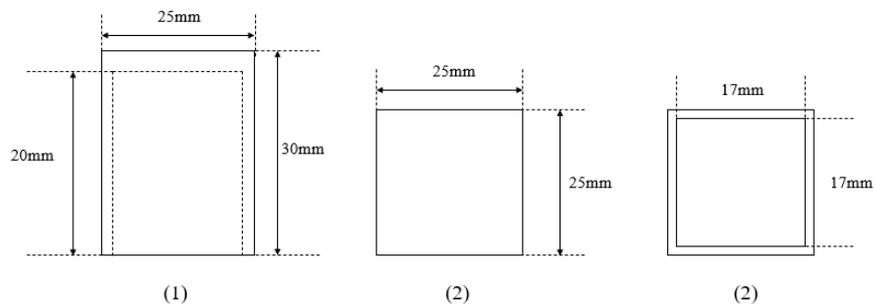
**Figura 10** - Desenho desenvolvido para impressão do suporte para cubeta e suas respectivas vistas: (1) Vista lateral direita, (2) Vista lateral esquerda, (3) Corte Longitudinal



**Figura 11** - Desenho desenvolvido para impressão do suporte para cubeta e suas respectivas vistas: (1) Vista superior, (2) Vista inferior

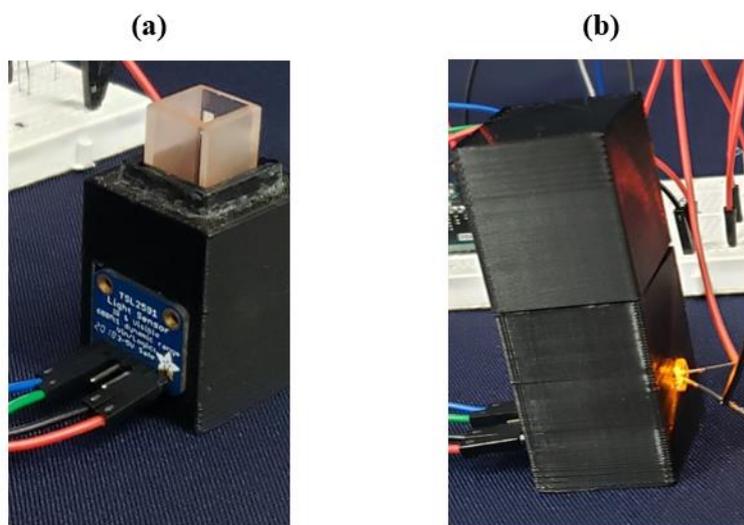


**Figura 12** - Representação do desenho desenvolvido para impressão da tampa do suporte e suas respectivas vistas: (1) Vista lateral, (2) Vista superior e (3) Vista inferior

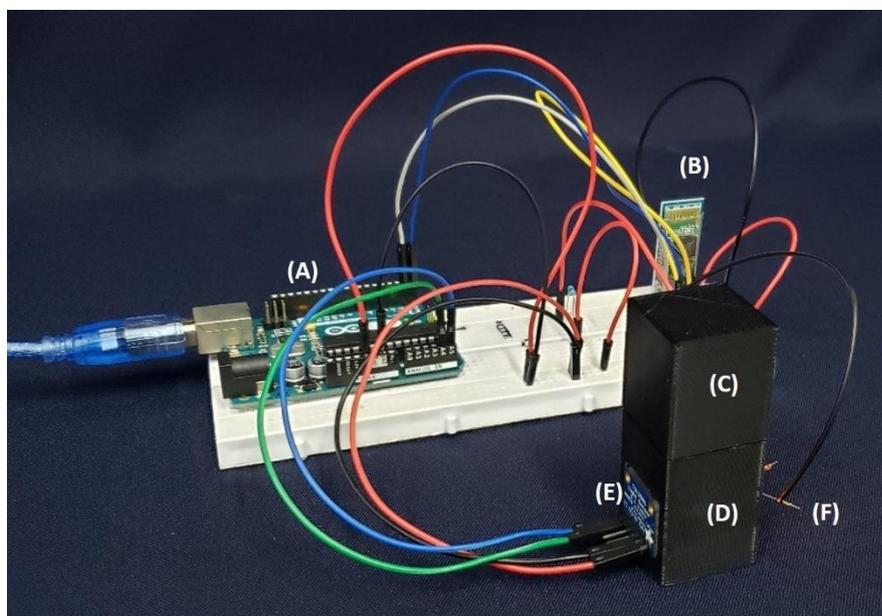


Uma foto detalhada do suporte da cubeta com o LED e o sensor inseridos é apresentada na **Figura 13**. A **Figura 14** apresenta uma fotografia do fotômetro portátil com comunicação *Bluetooth* para envio de sinais empregado nas determinações de oxalato.

**Figura 13** – Fotografia do suporte fabricado empregando uma impressora 3D. (a) lado onde o sensor foi alocado e (b) lado do LED, já com a tampa superior.



**Figura 14** – Fotografia do fotômetro portátil com comunicação *Bluetooth* para envio de sinais empregado para a determinação de oxalato em amostras de infusões. (A) Arduino uno, (B) módulo *Bluetooth* Hc-05, (C) tampa superior, (D) suporte para a cubeta, (E) TSL 2591 e (F) LED



### 3.3. Procedimento para a determinação de oxalato em amostras de infusões

Para a determinação de oxalato em amostras de infusões pelo método proposto, uma alíquota de 500  $\mu\text{L}$  da solução de reagente (Zr(IV)–SPADNS) foi transferida diretamente para a cubeta contendo 20  $\mu\text{L}$  de soluções padrão ou a amostra, misturando com o auxílio da pipeta, completando o volume final para 2,0 mL com água deionizada. As amostras foram imediatamente submetidas para leitura. Amostras de chá foram obtidas em mercados locais (Uberlândia, Minas Gerais, Brasil) e as infusões foram preparadas de acordo com as instruções do fabricante. Estas amostras foram obtidas na forma de sachê (cerca de 1,6 g) e colocados em um frasco erlenmeyer Pyrex® de 500 mL, adicionando 240 mL de água deionizada (100 ° C) por 5 minutos. Após o resfriamento à temperatura ambiente, a solução foi imediatamente submetida a análise.

Os ensaios de adição e recuperação foram realizados através da adição de uma alíquota da solução padrão de oxalato a fim de adicionar mais 3  $\text{mg L}^{-1}$  de oxalato em cada uma das amostras. Refez-se então a leitura a fim de se obter os resultados de absorvância para os cálculos de adição e recuperação.

## 4. Resultados e Discussões

### 4.1 Aspectos gerais

O sal trissódico do ácido 2- (p-sulfofenilazo) -1,8-diidroxinaftaleno-3,6-dissulfônico (SPADNS) é empregado há bastante tempo como agente complexante em determinações espectrofotométrica indireta para a determinação de diversos analitos, tais como o flúor<sup>41-44</sup>, Cu(II)<sup>45,46</sup> e Al(III)<sup>46</sup>. O zircônio (IV) forma um complexo estável de cor vermelha com SPADNS em meio ácido ( $\log\beta = 24,3$ )<sup>47,48</sup>. Em certas condições, zircônio e oxalato formam uma série de complexos estáveis e incolores,  $Zr(C_2O_4)_n^{4-2n}$  ( $\log\beta = 29,7$ )<sup>49</sup>. A **Figura 15** apresenta o espectro de absorção obtido para soluções de SPADNS e do complexo Zr(IV)–SPADNS na presença e na ausência de oxalato.

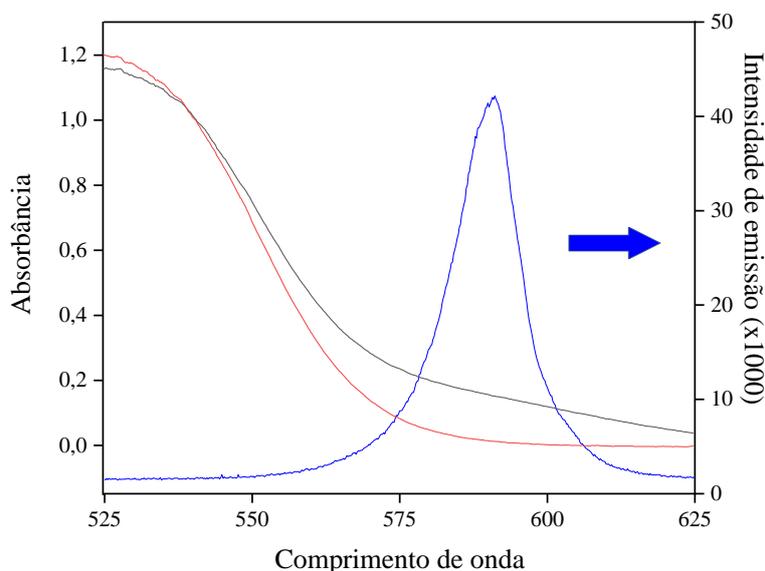
Zr(IV)–SPADNS e SPADNS apresentam espectros semelhantes, com comprimentos de onda de máxima absorção em uma mesma região ( $\lambda_{max} = 520$  nm). No entanto, uma banda discreta em torno de 590 nm do espectro eletromagnético desaparece com a adição de excesso de oxalato, devido à formação de  $Zr(C_2O_4)_n^{4-2n}$ , e o espectro observado corresponde a absorção do complexante livre (SPADNS) em solução. Esta região do espectro eletromagnético foi explorada para realizar a determinação indireta de oxalato. Desta forma, foi monitorado a diminuição da absorbância medida em 590 nm na presença de oxalato, resultante da formação do complexo  $Zr(C_2O_4)_n^{4-2n}$ , que é termodinamicamente mais favorável que o complexo Zr(IV)–SPADNS. Considerando estes aspectos, diversos parâmetros instrumentais foram otimizados visando a obtenção de sinais analíticos com baixos ruídos e aumento de sensibilidade.

Para a construção do fotômetro desenvolvido neste trabalho, foi empregado um diodo emissor de luz (LED, do inglês: *light-emitting diode*) de auto brilho como fonte de radiação. As vantagens do emprego de um LED em medidas fotométricas estão associadas ao seu baixo custo e disponibilidade comercial (R\$ 2,50), sua estreita faixa de comprimento de onda de emissão de luz, em que em muitos casos evita o uso de monocromadores, e a facilidade de ser implementado em sistemas portáteis<sup>50</sup>. A estreita faixa de comprimento de onda de emissão, porém, faz com que seja necessário um LED de comprimento de onda específico para cada aplicação desejada.

Desta forma, foi selecionado um LED com pico de emissão de onda de comprimento de onda de 590 nm e largura de banda de 15 nm (a 18 mA), emitindo na mesma região

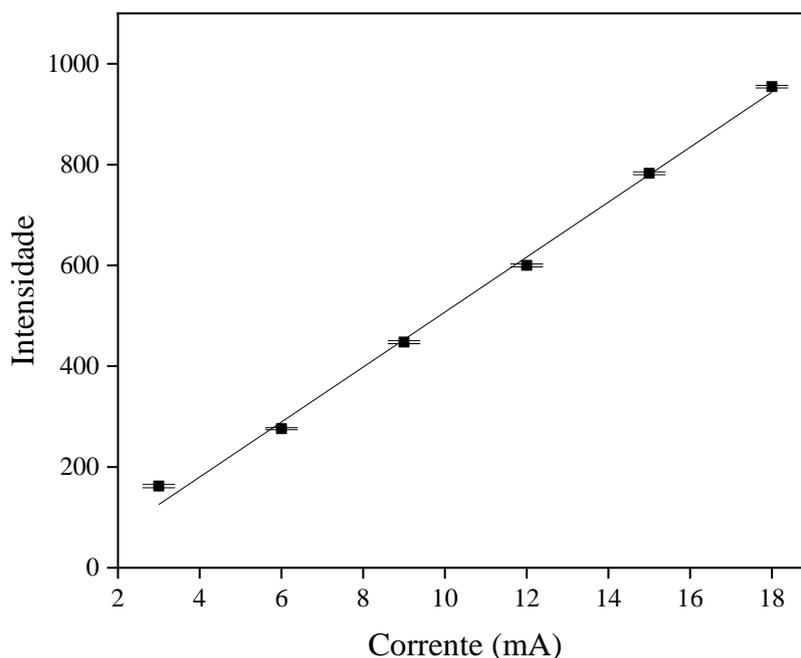
onde ocorre a diferenciação entre os espectros de absorção do complexo SPADNS e Zr(IV)–SPADNS. Quando sobrepostos, os espectros de absorção do complexo de zircônio, do complexante e o espectro de emissão do LED selecionado (**Figura 15**), é possível observar que a emissão da fonte selecionada ocorre na mesma região onde a diferenciação dos espectros de absorção é observada, indicando a potencialidade do LED empregado como fonte de radiação para medidas de absorbância. Este LED foi selecionado e empregado em todas as medidas futuras.

**Figura 15** - Espectro de absorção do complexo Zr(IV)–SPADNS na presença (—) e na ausência (---) de oxalato  $15 \text{ mg L}^{-1}$ . Espectro de emissão do LED (—) Concentração reagentes:  $1,7 \text{ mmol L}^{-1}$  SPADNS,  $0,4 \text{ mmol L}^{-1}$  de cloreto de zircônio e  $0,3 \text{ mmol L}^{-1}$  de HCl.



Um detector ideal deve responder de maneira linear ao aumento da intensidade de luz, isto é, quanto maior a quantidade de radiação eletromagnética emitida pela fonte, maior a resposta no sinal do detector. Para averiguar tal característica, realizou-se um experimento no qual variou-se a corrente aplicada na fonte de radiação e obteve-se o sinal detectado pelo sensor. Os resultados obtidos estão apresentados na **Figura 16**.

**Figura 16** – Efeito da variação da corrente aplicada ao LED em função da intensidade de emissão. Tempo de integração igual a 100 ms e ganho de 1x.



Observa-se, então, uma relação linear entre o aumento da corrente e a resposta do sinal resultante ( $y = 53,1 x - 16,9$ ,  $r = 0,998$ ). Este estudo indica que é viável utilizar o sensor TSL2591 como detector para medidas fotométricas. Para evitar danos ao LED, um resistor foi usado para limitar a corrente através do LED em 18 mA, em todas as medidas seguintes, visto que a corrente máxima do LED é de 20 mA.

Após a avaliação do efeito da corrente do LED no sinal analítico obtido pelo sensor, a estabilidade das medidas realizadas pelo sensor foi avaliada monitorando a flutuação do sinal analítico em função do tempo. Variações no sinal analítico podem ser atribuídas aos sinais de fundo, também chamados de (BG, do inglês *background*) e por ruídos. De acordo com a IUPAC, ruídos são flutuações aleatórias inerentes ao sinal analítico, resultantes da combinação de fatores instrumentais e relativos ao método analítico (ruído químico)<sup>51</sup>.

O cálculo razão sinal/ruído (S/R) é um parâmetro de desempenho que indica a qualidade de uma medida instrumental e é desejável obter razões superiores para garantir a precisão e a exatidão analítica. No desenvolvimento de um método, identificar as fontes de ruído é uma etapa importante, sobretudo com a utilização de um novo sensor. Se por um lado os ruídos químicos são resultantes de variações nas propriedades químicas/físicas

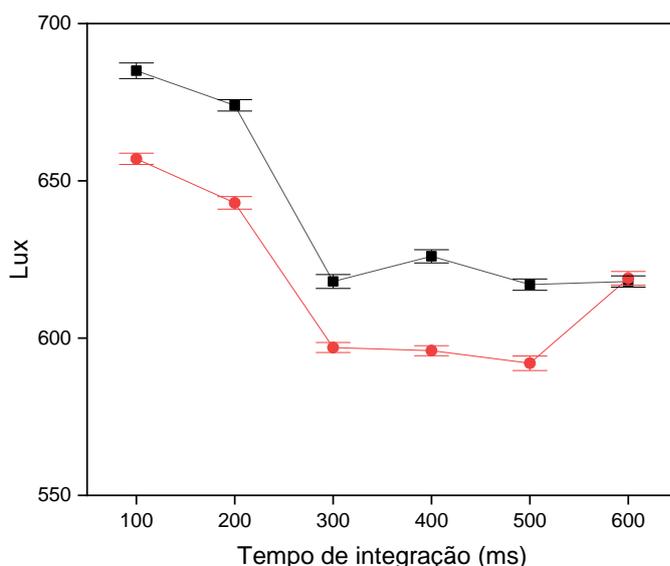
da amostra submetida à medida, por outro, o ruído instrumental é mais complexo. Ruídos instrumentais podem ser classificados como: ambiental, shot, térmico ou de Johnson e Flicker ou  $1/f$ . Diversas radiações eletromagnéticas podem ser captadas e transformadas em sinais elétricos pelo detector durante a etapa de obtenção dos sinais analíticos gerando um sinal oscilante que é chamado de ruído ambiental. Ruído *shot* tem sua origem no movimento dos elétrons que, ao cruzarem junções ou superfícies, têm a sua energia potencial abruptamente convertida em energia cinética, como por exemplo ruído da corrente de escuro ou derivado de fótons, elétrons e íons quando atingem o detector. O caráter aleatório do movimento dos elétrons em circuitos elétricos que acompanham movimentos térmicos dos átomos, levando às flutuações da tensão elétrica em presença de um elemento resistivo, é chamado de ruído térmico ou de Johnson. Defeitos e variações nos materiais empregados na fabricação de equipamentos podem gerar o ruído Flicker, que é inversamente proporcional à frequência do sinal. Estes ruídos são provenientes de flutuações associadas ao processo de introdução de amostras<sup>50</sup>.

Considerando apenas as variações provenientes da fonte de radiação e a conversão da energia radiante em sinal analítico foi avaliado a variação do sinal de Lux obtido pelo sensor em função do tempo. Fixando os parâmetros instrumentais para o detector e a corrente aplicada na fonte de radiação (18 mA), o sinal analítico foi monitorado durante 10 minutos (tempo de integração igual a 100 ms). Durante este experimento a variação do sinal foi baixa (RSD = 0,17%). O mesmo experimento foi realizado com o LED desligado e nenhuma variação de sinal foi observada durante as medidas (sinal constante igual a zero), indicando que as flutuações observadas foram ocasionadas pela presença de radiação eletromagnética proveniente da fonte de excitação. Este experimento indica que o dispositivo proposto está livre de radiações espúrias, ocasionadas por imperfeições na construção do fotômetro ou reflexões de radiações distintos dos da fonte de excitação.

O sensor TSL2591 permite que alguns parâmetros instrumentais, tais como ganho e tempo de integração, possam ser diretamente controlados empregando microcontroladores. Estes parâmetros podem ser ajustados para tornar o sensor mais ou menos sensível à luz incidente. Com o sensor empregado neste trabalho, o ganho pode ser ajustado para um dos seguintes valores: 1x, 25 x, 428x e 9.876 x. O valor mais alto é recomendado para situações com luz extremamente baixa. O tempo de integração pode ser fixado entre 100 e 600 ms.

Os efeitos da variação do ganho e do tempo de integração aplicados no sensor foram avaliados visando otimizar a sensibilidade. Neste estudo, a radiação emitida pelo LED foi direcionada diretamente ao sensor. Os sinais foram obtidos durante 30 minutos e a **Figura 17** apresenta os sinais para cada parâmetro avaliado. Foram avaliados apenas dois valores de ganho, 1x e 25x, pois em valores maiores foram observadas a saturação do sinal. Melhores resultados foram obtidos para valor de ganho de 1x e tempo de integração de 100 ms. Os sinais de intensidade diminuem com o aumento do tempo de integração até 300 ms. Em valores de tempo de integração mais elevados o detector é ajustado para coletar mais fótons e aumentar a relação sinal/ruído até que um ponto seja alcançado em que o ruído do fóton exceda o ruído de leitura.

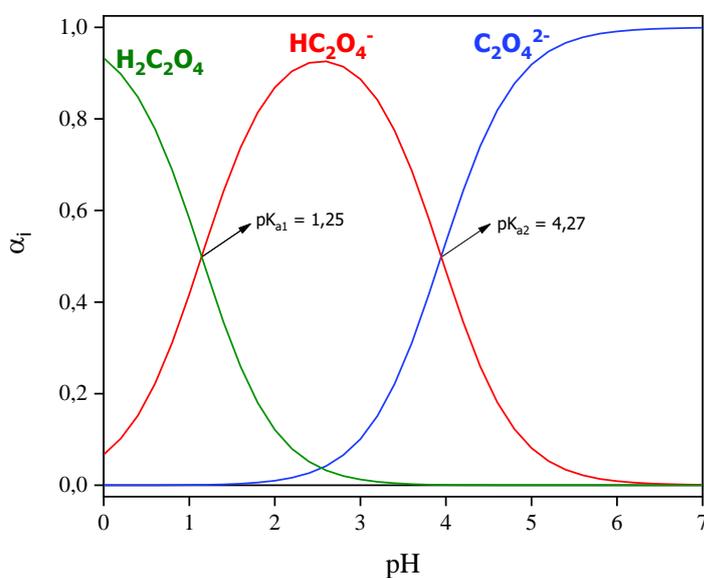
**Figura 17** – Avaliação do efeito do ganho (em preto ganho 1x; em vermelho ganho 25x) e do tempo de integração em função do sinal analítico.



Após a otimização dos parâmetros instrumentais do fotômetro proposto, as condições químicas foram otimizadas visando atingir melhor sensibilidade e precisão. A concentração do reagente foi fixada em  $0,43 \text{ mmol L}^{-1}$  de SPADNS e  $0,10 \text{ mmol L}^{-1}$  de cloreto de zircônio. A avaliação do efeito do sinal analítico em função da acidez foi avaliada para a determinação de oxalato empregando o fotômetro proposto. A acidez influencia as duas reações que ocorrem durante as análises: a formação dos complexos  $\text{Zr(IV)-SPADNS}$  e  $\text{Zr(C}_2\text{O}_4)_n^{4-2n}$ . Este parâmetro deve ser tal que favoreça a formação de  $\text{Zr(IV)-SPADNS}$  e forneça condições favoráveis à formação de complexos  $\text{Zr(C}_2\text{O}_4)_n^{4-2n}$ .

<sup>49</sup>. O ácido oxálico é um ácido diprótico fraco ( $K_{a1} = 6 \cdot 10^{-2}$  e  $K_{a2} = 6 \cdot 10^{-5}$ ), sendo que suas formas parcial e totalmente desprotonadas formam complexos mais estáveis com o zircônio<sup>49</sup>. O diagrama de distribuição das espécies de ácido oxálico é apresentado na **Figura 18**.

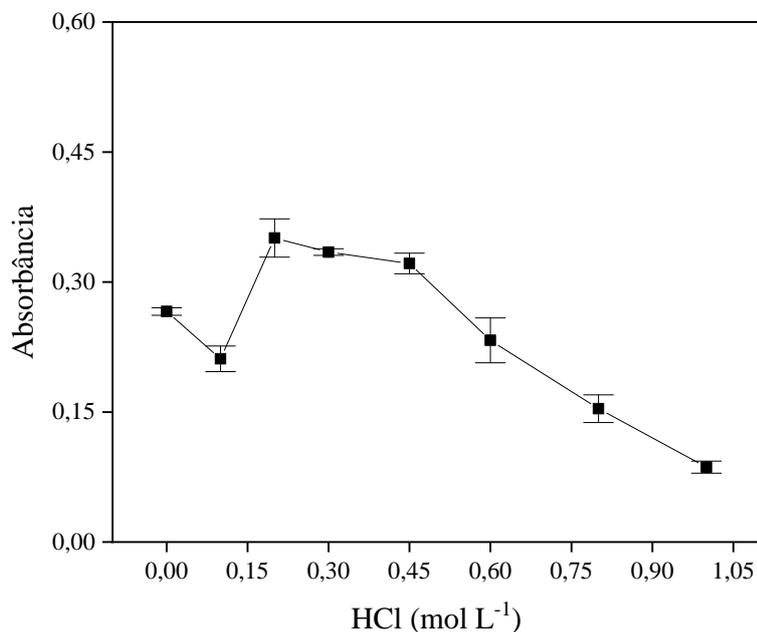
**Figura 18** – Diagrama de distribuição para as espécies de ácido oxálico em função do pH.



Fonte: O autor. Cálculos realizados a partir dos valores de  $K_a$  obtidos na literatura<sup>19</sup>

Embora a formação do complexo de oxalato com zircônio seja favorecida em meio neutro, a formação do complexo Zr(IV)–SPADNS é favorecida em valores de pH mais baixos. Considerando esses aspectos, uma relação de compromisso precisa ser encontrada para o desenvolvimento do método. Desta forma, o efeito da concentração de HCl foi avaliado no intervalo de 0,0 a 1,0 mol L<sup>-1</sup>, sendo os resultados apresentados na **Figura 19**.

**Figura 19** - Efeito da concentração do ácido clorídrico sobre o sinal analítico obtido na análise de uma solução padrão de  $5\text{ mg L}^{-1}$  no comprimento de onda de  $590\text{ nm}$ .



De acordo com a **Figura 19**, o sinal analítico apresentou variações pouco significativas na faixa de concentração entre  $0,2\text{--}0,45$  sendo que a concentração de HCl igual  $0,3\text{ mol L}^{-1}$  foi selecionada para estudos posteriores e nestas condições, a fração molar das espécies foram estimadas em  $0,83$  e  $0,17$  para o  $\alpha\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  e  $\alpha\text{HC}_2\text{O}_4^-$ , respectivamente.

As características analíticas do procedimento proposto foram estimadas nas condições experimentais otimizadas e comparadas àquelas obtidas por um espectrofotômetro convencional com medidas realizadas em  $590\text{ nm}$ . Os resultados estão apresentados na **Tabela 3**. A precisão foi avaliada pelo valor obtido por 10 medidas independentes de uma solução padrão de oxalato ( $4\text{ mg L}^{-1}$ ) para um mesmo operador (repetibilidade) e entre dois operadores diferentes (reprodutibilidade) e os desvios padrão relativos para as determinações foram estimados como  $0,25$  e  $0,75\%$ , respectivamente. Características analíticas similares foram observadas entre o fotômetro proposto e por espectrofotometria uv-vis, indicando que não há perdas significativas de sensibilidade quando o fotômetro LED miniaturizado foi empregado.

**Tabela 3:** Características analíticas obtidas utilizando-se o fotômetro construído neste trabalho e utilizando-se um espectrofotômetro comercial.

Infusões	Procedimento proposto	Espectrofotométrico	F <sup>a</sup>
Preto (I)	141,7 ± 0,6	141,7 ± 0,9	2,19
Preto (II)	141,6 ± 1,2	141,0 ± 0,7	2,15
Preto (III)	116,4 ± 1,4	115,9 ± 0,8	1,27
Preto (IV)	114,2 ± 1,4	113,1 ± 1,5	1,02
Preto com laranja	130,4 ± 0,9	130,3 ± 0,6	0,521
Preto com camomila	133,2 ± 0,6	132,6 ± 0,8	1,57
Verde com hibisco	152,7 ± 1,2	152,6 ± 0,6	0,27
Verde com hibisco	149,7 ± 0,4	149,2 ± 0,8	3,59
Menta	58,5 ± 0,1	58,2 ± 0,1	2,05
Boldo	21,4 ± 0,1	21,2 ± 0,1	0,655

#### 4.2. Estudo de interferência

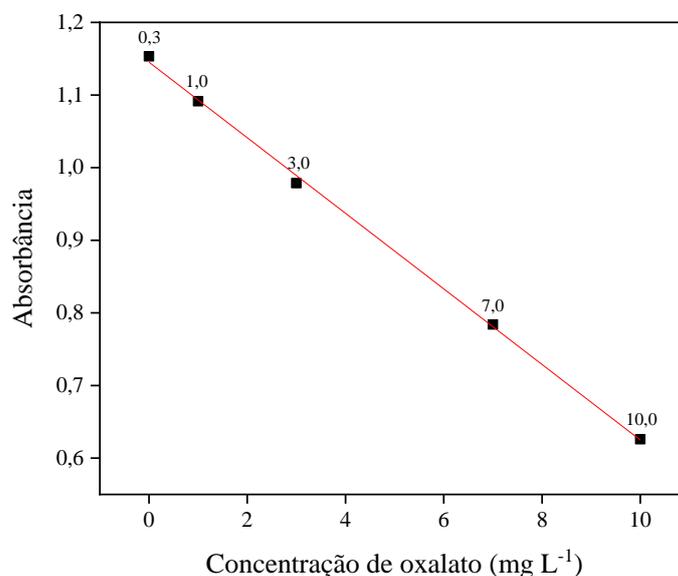
Infusões preparadas a partir da planta *Camellia Sinensis* são ricas em compostos orgânicos, principalmente flavonoides. O chá verde e o chá preto podem conter entre 1,92 - 8,16 mg g<sup>-1</sup> de quercetina e 0,48 - 6,71 mg g<sup>-1</sup> de catequina<sup>52</sup>. Dados na literatura reportam que a concentração total de flúor em amostras de infusões é maior no chá preto com concentração da ordem de 4,5 mg L<sup>-1</sup><sup>53</sup>. Interferências positivas são esperadas para as espécies que formam complexos estáveis com o zircônio (tais como quercetina, catequina e flúor), competindo com o oxalato pelo metal. Para avaliar o efeito da presença destas espécies na determinação de oxalato um estudo de interferência foi realizado utilizando concentrações de interferentes baseadas nas quantidades usualmente encontradas destas espécies em amostras de infusões. Uma espécie concomitante foi considerada interferência quando a variação do sinal foi superior a 5% em comparação a resposta obtida para uma solução de oxalato 5 mg L<sup>-1</sup>.

De acordo com este critério, até 5,0 mg L<sup>-1</sup> de quercetina e catequina e 12,5 mg L<sup>-1</sup> de flúor não interferiram na determinação de oxalato com valores recuperações de 100,1, 96,4 e 98,4% para quercetina, catequina e flúor, respectivamente. Essas quantidades são compatíveis com a determinação de oxalato em infusões, incluindo chá preto e verde, menta e boldo, que correspondem a 30 mg g<sup>-1</sup> desses flavonóides nas amostras, preparadas conforme descrito na seção 3.3. Como será demonstrado a partir dos

resultados, a aplicação do método permite a determinação livre de interferências de oxalato em amostras de chá.

A **Figura 20** a seguir apresenta o gráfico obtido referente à curva de calibração obtida com o fotômetro construído neste trabalho. A Tabela 4, por sua vez, traz as características analíticas do procedimento desenvolvido em comparação com as características obtidas utilizando-se o fotômetro comercial.

**Figura 20:** Curva de calibração obtida utilizando-se o fotômetro construído com após as otimizações químicas.



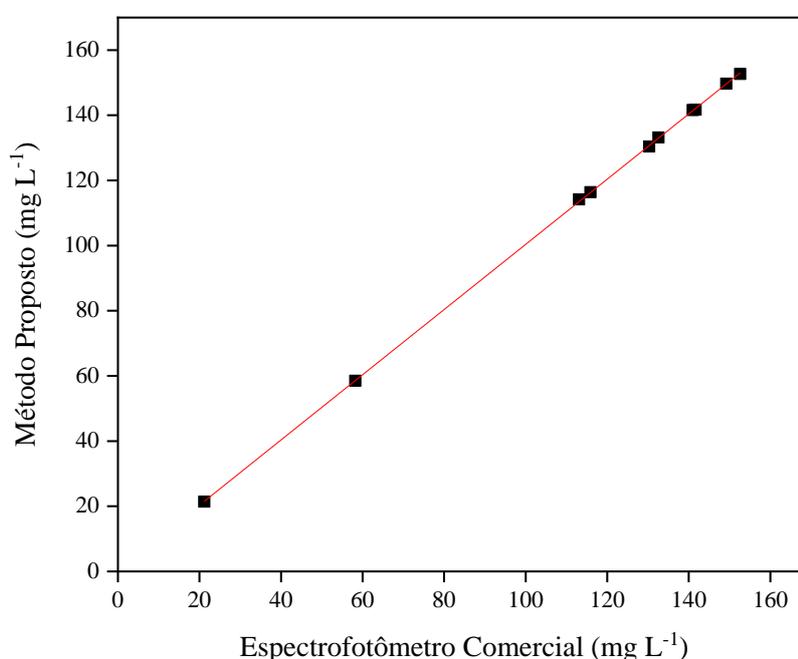
**Tabela 4:** Características analíticas obtidas utilizando-se o fotômetro construído neste trabalho e utilizando-se um espectrofotômetro comercial.

	Fotômetro	Espectrofotômetro
Equação da reta	$A = - 4,6 \cdot 10^{-2} C_{\text{Oxa.}} + 1,1$	$A = - 4,8 \cdot 10^{-2} C_{\text{Oxa.}} + 1,1$
Faixa linear (mg L <sup>-1</sup> )	0,3 – 10	0,3 - 10
RSD (4 mg L <sup>-1</sup> , n = 10)	0,25%	0,5%
LOD (mg L <sup>-1</sup> )	0,2	0,3
LOQ (mg L <sup>-1</sup> )	0,7	1,0
R	0,996	0,997

Para demonstrar a aplicabilidade do método proposto, dez amostras de infusão foram submetidas ao procedimento proposto e os resultados foram comparados com os resultados obtidos empregando um espectrofotômetro comercial<sup>54</sup> (Tabela 3). Devido à

diluição de 100x, nenhuma amostra apresentou coloração, inclusive o chá preto, que apresenta coloração mais intensa, resultando em sinais de absorvância igual a zero para a amostra pura diluída. A análise revelou que as concentrações de oxalato variaram entre 21,4 a 141,7 mg L<sup>-1</sup>. Os resultados da Tabela 3 foram concordantes com o nível de confiança de 95% (teste t pareado), com boa correlação entre os procedimentos propostos (y) e de referência (x);  $y = (1,000 \pm 0,003) x + (0,338 \pm 0,332)$  ( $r = 0,999$ ). Estes valores foram obtidos a partir do gráfico representado na **Figura 21**.

**Figura 21:** Correlação linear dos resultados obtidos pelo fotômetro construído neste trabalho (Eixo Y) e os resultados obtidos utilizando-se um espectrofotômetro comercial.



Além disso, o teste F (nível de confiança de 95%) indica que as variâncias entre dos métodos proposto e os métodos de referência são comparáveis. Ensaio de recuperação foram realizados para seis amostras após a adição de 3,0 mg L<sup>-1</sup>, obtendo-se valores de recuperação entre 96,6 a 109,7%, indicando a ausência de efeitos de matriz na determinação de oxalato (Tabela 5). Estes resultados também indicam que o oxalato não forma complexos com as espécies interferentes estudadas neste trabalho.

**Tabela 5:** Resultados obtidos nos estudos de adição e recuperação de 3 mg L<sup>-1</sup> de oxalato

<b>Infusões</b>	<b>Recuperação Média (%)</b>
Chá Preto Inglês	101,3 ± 3,6
Matte com Limão	98,5 ± 2,0
Hortelã	96,6 ± 3,3
Verde com Hibisco	109,7 ± 1,8
Chá Preto	101,7 ± 1,5
Chá Branco	105,6 ± 1,1

#### 4.3 Comparação com outros procedimentos espectrofotométricos

A Tabela 6 apresenta algumas características analíticas com detecção espectrofotométrica para a determinação de oxalato em amostras de alimentos<sup>54-59</sup>. Como pode ser observado nesta tabela, quatro trabalhos apresentaram limites de detecção ligeiramente mais elevados do que obtido pelo procedimento proposto<sup>54,55,57,59</sup>. Altunay e Gürkan<sup>58</sup> propuseram um procedimento de pré-concentração para a determinação de oxalato após a extração do ponto de nuvem. Este trabalho apresenta o menor limite de detecção, porém, apresenta algumas desvantagens, como o aquecimento da amostra para promover a extração e o uso de agentes mascarantes para remoção de interferências<sup>58</sup>. Etapas adicionais de amostra geralmente requerem aparato adicional que compromete qualquer análise *in situ*. Além disto, amostras de infusões são ricas em matéria orgânica, as quais poderiam ser co-extraídas durante o processo de extração e pré-concentração do analito<sup>60,61</sup>, ocasionando interferências. Procedimentos baseados em reações catalíticas<sup>55-57</sup> são suscetíveis à interferência da matriz causada pela presença de espécies antioxidantes, tais como os flavonoides, presentes em alta concentração nas infusões<sup>26</sup>.

Desta forma, o método desenvolvido oferece vantagens de portabilidade, simplicidade, rapidez e baixo custo analítico quando comparado aos demais procedimentos espectrométricos para determinação de oxalato em amostras de infusões.

**Tabela 6:** Comparação das características analíticas obtidas nesse trabalho frente a resultados apresentados em outros trabalhos da literatura.

<b>Método</b>	<b>Sample</b>	<b>Faixa Linear (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>LD (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>RSD (%)</b>	<b>Ref.</b>
Zr(IV)–SPADNS	Infusões	0,3 – 10	0,2	0,25	Este método
Cinética Catalítica	Chá/Espinafre/Urina	0,4 – 6,0	0,252	2,4	[55]
Oxidação Catalítica Victoria blue B	Espinafre	0,06 – 9,0	0,12	1,1	[56]
Zr(IV)–SPADNS	Chá	1,0 – 6,0	0,3	2,6	[54]
Mo(VI)–(TBH <sup>2+</sup> ) Complexo	Vegetais	0,0012 – 0,24	0,00036	1,1–5,3	[57]
Zr(IV)–(DBS-arsenazo) Complexo	Tomate	0,810 – 45,0	0,815	0,98	[58]
Victoria blue 4R, Dicromato	Espinafre/Raíz de Beterraba/Cogumelo/Água de rio	2 – 180	0,7	0,7	[57]

## 5. Conclusões

Neste trabalho, foi desenvolvido um dispositivo portátil para a determinação de oxalato em amostras de infusões explorando o conceito de Internet das Coisas (IoT) e determinação fotométrica. As determinações foram baseadas no monitoramento da dissociação do complexo Zr(IV)-SPADNS empregando um sensor óptico, TSL2591, controlado via *Bluetooth* e os dados obtidos pelo sensor foram enviados para um *smartphone*. De uma maneira geral, podemos dizer que o procedimento proposto consiste em um dispositivo portátil, de fácil manipulação e baixo custo, com valor total estimando em 40 dólares americanos. A integração do sensor com o módulo *Bluetooth* Hc-05 possibilita análises *in situ*, com transmissão direta de dados para um *smartphone* ou computador, oferecendo uma montagem simples e fácil conexão entre o sensor e o microcontrolador. Além disso, o desempenho analítico obtido com a utilização deste sensor, associado a um LED como fonte de luz, foi comparável com o obtido por um espectrofotômetro comercial, sendo adequado para a determinação de oxalato em amostras de infusões.

Por fim, o procedimento proposto oferece características analíticas comparáveis às obtidas por outros procedimentos espectrofotométricos, com a vantagem de não exigir nenhuma etapa do preparo da amostra, exceto a diluição, (a amostra foi inserida diretamente na célula de medida), tornando-o adequado para aplicações *point-of-care*.

## 6. Referências Bibliográficas

1. Atzori L, Iera A, Morabito G. The Internet of Things: A survey. *Comput Networks*. 2010;54(15):2787-2805. doi:10.1016/j.comnet.2010.05.010
2. Wortmann F, Flüchter K. Internet of Things: Technology and Value Added. *Bus Inf Syst Eng*. 2015;57(3):221-224. doi:10.1007/s12599-015-0383-3
3. Hammi B, Khatoun R, Zeadally S, Fayad A, Khoukhi L. IoT technologies for smart cities. *IET Networks*. 2018;7(1):1-13. doi:10.1049/iet-net.2017.0163
4. Fitzpatrick DE, Battilocchio C, Ley S V. A Novel Internet-Based Reaction Monitoring, Control and Autonomous Self-Optimization Platform for Chemical Synthesis. *Org Process Res Dev*. 2016;20(2):386-394. doi:10.1021/acs.oprd.5b00313
5. Mayer M, Baeumner AJ. A Megatrend Challenging Analytical Chemistry: Biosensor and Chemosensor Concepts Ready for the Internet of Things. *Chem Rev*. 2019;119(13):7996-8027. doi:10.1021/acs.chemrev.8b00719
6. Bonastre A, Ors R, Peris M. Monitoring of a wort fermentation process by means of a distributed expert system. *Chemom Intell Lab Syst*. 2000;50(2):235-242. doi:10.1016/S0169-7439(99)00065-9
7. Chamberlain R, Chambers M, Greenwalt D, et al. Water in the Cloud: Understanding Water Chemistry via the Internet of Things. *Proc - 15th Annu Int Conf Distrib Comput Sens Syst DCOSS 2019*. Published online 2019:408-415. doi:10.1109/DCOSS.2019.00084
8. Capella J V., Bonastre A, Ors R, Peris M. A new application of internet of things and cloud services in analytical chemistry: Determination of bicarbonate in water. *Sensors (Switzerland)*. 2019;19(24). doi:10.3390/s19245528
9. Giannetto M, Bianchi V, Gentili S, Fortunati S, De Munari I, Careri M. An integrated IoT-Wi-Fi board for remote data acquisition and sharing from innovative immunosensors. Case of study: Diagnosis of celiac disease. *Sensors Actuators, B Chem*. 2018;273(March):1395-1403. doi:10.1016/j.snb.2018.07.056
10. Zhu H, Podesva P, Liu X, et al. IoT PCR for pandemic disease detection and its spread monitoring. *Sensors Actuators, B Chem*. 2020;303(August 2019). doi:10.1016/j.snb.2019.127098
11. Kanmani R, Maheswar R, Sureshkumar A, Mugilan A, Praveena V. Non-destructive approach to detect pesticides in fruits and vegetables using IoT technology. *2020 Int Conf Comput Commun Informatics, ICCCI 2020*. Published online 2020:20-27. doi:10.1109/ICCCI48352.2020.9104166
12. Bluetooth. Accessed May 15, 2021. <https://techterms.com/definition/bluetooth>
13. How does Bluetooth work? Accessed May 15, 2021. <https://www.scientificamerican.com/article/experts-how-does-bluetooth-work/>
14. Pro- A. I N D U S T R Y P E R S P E C T I V E S B L U E T O O T H : A V I A B L E S O L U T I O N F O R I O T ? 2018;(December 2014):3-4.
15. Iii AFH, Khanna V, Tuncay G, Want R, Kravets R. Bluetooth Low Energy in

- Dense IoT Environments. *IEEE Commun Mag.* 2016;54(12):30-36.  
doi:10.1109/MCOM.2016.1600546CM
16. Nieminen J, Gomez C, Isomaki M, et al. Machines to the Internet of Things. 2014;(December):83-90.
  17. Niche FI. Smartphones finds its niche the road to Bluetooth LE. *IEEE Pervasive Comput.* 2013;12(4):12-16.
  18. Chawla A, Bangera T, Kolwalkar C, Bhat M. Bluetooth Based Weather Station. *Int J Eng Trends Technol.* 2015;28(2):98-101. doi:10.14445/22315381/ijett-v28p219
  19. What is Arduino? Published 2018. Accessed July 22, 2021. <https://www.arduino.cc/en/Guide/Introduction>
  20. O que é Arduino? 2014. Accessed July 22, 2021. <https://www.filipeflop.com/blog/o-que-e-arduino/>
  21. Moreira AF, Santos SRB dos, Costa Junior AG da. Construção e Caracterização de um Fotômetro Destinado ao Uso de Aulas Experimentais de Química sobre a Lei de Beer-Lambert. *Holos.* 2016;2:142. doi:10.15628/holos.2016.4016
  22. McClain RL. Construction of a photometer as an instructional tool for electronics and instrumentation. *J Chem Educ.* 2014;91(5):747-750. doi:10.1021/ed400784x
  23. Santos GF, Reis FB. Automated analytical procedure using multicommuted flow analysis and organic solvent extraction controlled by an Arduino Due board for photometric determination of zinc in water. *Microchem J.* 2021;163(December 2020):105918. doi:10.1016/j.microc.2021.105918
  24. Charrier MJS, Savage GP, Vanhanen L. Oxalate content and calcium binding capacity of tea and herbal teas. *Asia Pac J Clin Nutr.* 2002;11(4):298-301. doi:10.1046/j.1440-6047.2002.00294.x
  25. Li S, Lo CY, Pan MH, Lai CS, Ho CT. Black tea: Chemical analysis and stability. *Food Funct.* 2013;4(1):10-18. doi:10.1039/c2fo30093a
  26. Konieczynski P, Viapiana A, Wesolowski M. Comparison of Infusions from Black and Green Teas (*Camellia sinensis* L. Kuntze) and Erva-mate (*Ilex paraguariensis* A. St.-Hil.) Based on the Content of Essential Elements, Secondary Metabolites, and Antioxidant Activity. *Food Anal Methods.* 2017;10(9):3063-3070. doi:10.1007/s12161-017-0872-8
  27. SEBRAE. *Alimentos e Bebidas POTENCIAL DO MERCADO DE CHÁ NO BRASIL E EM SANTA CATARINA.*; 2019. <https://atendimento.sebrae-sc.com.br/inteligencia/potencial-de-mercado/mercado-de-cha-no-brasil-e-em-santa-catarina>
  28. Camargo LEA, Pedroso LS, Vendrame SC, Mainardes RM, Khalil NM. Antioxidant and antifungal activities of *Camellia sinensis* (L.) Kuntze leaves obtained by different forms of production. *Brazilian J Biol.* 2016;76(2):428-434. doi:10.1590/1519-6984.18814
  29. Nishiyama MF, Costa MAF, da Costa AM, et al. Chá verde brasileiro (*Camellia sinensis* var *assamica*): Efeitos do tempo de infusão, acondicionamento da erva e

- forma de preparo sobre a eficiência de extração dos bioativos e sobre a estabilidade da bebida. *Cienc e Tecnol Aliment*. 2010;30(SUPPL. 1):191-196. doi:10.1590/s0101-20612010000500029
30. Zhou DGNDYF-D. Outline 1 / 14 Add to Mendeley Save. *Phytichemistry2*. 2006;67:1849-1855.
  31. Wang H, Provan GJ, Helliwell K. Tea flavonoids: Their functions, utilisation and analysis. *Trends Food Sci Technol*. 2000;11(4-5):152-160. doi:10.1016/S0924-2244(00)00061-3
  32. Cabrera C, Giménez R, López MC. Determination of tea components with antioxidant activity. *J Agric Food Chem*. 2003;51(15):4427-4435. doi:10.1021/jf0300801
  33. Vieira Neto J, Dal'Col Lúcio A, Storck L, Chiaradia LA, Lopes SJ. Dinâmica populacional do ácaro-do-bronzeado na cultura da erva-mate em Chapecó, Santa Catarina. *Ciência Rural*. 2007;37(3):612-617. doi:10.1590/s0103-84782007000300002
  34. Bojić M, Simon Haas V, Šarić D, Maleš Ž. Determination of flavonoids, phenolic acids, and xanthenes in mate tea (*Ilex paraguariensis* St.-Hil.). *J Anal Methods Chem*. 2013;2013. doi:10.1155/2013/658596
  35. Jacques RA, Arruda EJ, De Oliveira LCS, et al. Influence of agronomic variables on the macronutrient and micronutrient contents and thermal behavior of mate tea leaves (*Ilex paraguariensis*). *J Agric Food Chem*. 2007;55(18):7510-7516. doi:10.1021/jf071545g
  36. Noonan SC. Oxalate content of foods and its effect on humans. *Asia Pac J Clin Nutr*. 1999;8(1):64-74. doi:10.1046/j.1440-6047.1999.00038.x
  37. Libert B, Franceschi VR. Oxalate in Crop Plants. *J Agric Food Chem*. 1987;35(6):926-938. doi:10.1021/jf00078a019
  38. Taylor EN, Curhan GC. Oxalate intake and the risk for nephrolithiasis. *J Am Soc Nephrol*. 2007;18(7):2198-2204. doi:10.1681/ASN.2007020219
  39. Download Arduino IDE. Accessed April 28, 2021. <https://www.arduino.cc>
  40. Adafruit TSL2591 High Dynamic Range Digital Light Sensor. Accessed June 1, 2021. <https://learn.adafruit.com/adafruit-tsl2591/downloads>
  41. Levin S, Krishnan S, Rajkumar S, Halery N, Balkunde P. Monitoring of fluoride in water samples using a smartphone. *Sci Total Environ*. 2016;551-552:101-107. doi:10.1016/j.scitotenv.2016.01.156
  42. Rocha DP, Terra GC, Nery TS, et al. A flow injection procedure using Layered Double Hydroxide for on line pre-concentration of fluoride. *Talanta*. 2018;178(July 2017):102-108. doi:10.1016/j.talanta.2017.09.015
  43. Vidal E, Lorenzetti AS, Lista AG, Domini CE. Micropaper-based analytical device ( $\mu$ PAD) for the simultaneous determination of nitrite and fluoride using a smartphone. *Microchem J*. 2018;143:467-473. doi:10.1016/j.microc.2018.08.042
  44. Marques TL, Coelho NMM. Proposed flow system for spectrophotometric determination of fluoride in natural waters. *Talanta*. 2013;105:69-74.

doi:10.1016/j.talanta.2012.11.071

45. Papai R, da Silva Mariano C, Pereira CV, et al. Matte photographic paper as a low-cost material for metal ion retention and elemental measurements with laser-induced breakdown spectroscopy. *Talanta*. 2019;205(April):120167. doi:10.1016/j.talanta.2019.120167
46. Rizk M, Zakhari NA, Toubar SS, El-Shabrawy Y. Spectrophotometric determination of aluminum and copper ions using spadns. *Mikrochim Acta*. 1995;118(3-4):239-247. doi:10.1007/BF01244364
47. Banerjee G. Rapid titrimetric determination of thorium with fluoride using SPADNS. *Fresenius' Zeitschrift für Anal Chemie*. 1955;146(6):417-422. doi:10.1007/BF00440623
48. Malik WU, Bembi R, Goyal RN, Paliwal RK. Potentiometric determination of thermodynamic parameters for the complex formation of Arsenazo I and Spadns with yttrium(III), zirconium(IV) and cerium(IV). *Proc Indian Acad Sci - Sect A*. 1977;85(6):531-536. doi:10.1007/BF03051400
49. Kobayashi T, Sasaki T, Takagi I, Moriyama H. Zirconium solubility in ternary aqueous system of Zr(IV)-OH-carboxylates. *J Nucl Sci Technol*. 2009;46(2):142-148. doi:10.1080/18811248.2007.9711515
50. Y. B. A. Spectral and emission characteristics of LED and its application to LED-based sun-photometry. *Opt Laser Technol*. 2005;37(1):547-550.
51. Compendium of Chemical Terminology. Accessed April 28, 2021. <http://goldbook.iupac.org/PDF/goldbook.pdf>
52. Gaiad JE, Hidalgo MJ, Villafañe RN, Marchevsky EJ, Pellerano RG. Tracing the geographical origin of Argentinean lemon juices based on trace element profiles using advanced chemometric techniques. *Microchem J*. 2016;129(February 2018):243-248. doi:10.1016/j.microc.2016.07.002
53. Malinowska E, Inkielewicz I, Czarnowski W, Szefer P. Assessment of fluoride concentration and daily intake by human from tea and herbal infusions. *Food Chem Toxicol*. 2008;46(3):1055-1061. doi:10.1016/j.fct.2007.10.039
54. Rocha DP, Pinto GF, Silva SM, Squizzato AL, Silva SG. A multi-pumping flow system for spectrophotometric determination of oxalate in tea. *Microchem J*. 2020;157(May):104938. doi:10.1016/j.microc.2020.104938
55. Zhai QZ, Zhang XX, Liu QZ. Catalytic kinetic spectrophotometry for the determination of trace amount of oxalic acid in biological samples with oxalic acid-rhodamine B-potassium dichromate system. *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc*. 2006;65(1):1-4. doi:10.1016/j.saa.2005.07.080
56. Yan ZY, Xing GM, Li ZX. Quantitative determination of oxalic acid using victoria blue B based on a catalytic kinetic spectrophotometric method. *Mikrochim Acta*. 2004;144(1-3):199-205. doi:10.1007/s00604-003-0085-2
57. Safavi A, Banazadeh AR. Catalytic determination of traces of oxalic acid in vegetables and water samples using a novel optode. *Food Chem*. 2007;105(3):1106-1111. doi:10.1016/j.foodchem.2007.05.007

58. Altunay N, Gürkan R. A Simple, Low-Cost, and Useful Preconcentration Method for Quantification of Soluble, Insoluble, and Total Oxalate in Selected Vegetables Through Spectrophotometry. *Food Anal Methods*. 2016;9(4):950-965. doi:10.1007/s12161-015-0265-9
59. Zhai QZ. Determination of trace amount of oxalic acid with zirconium(IV)-(DBS-arsenazo) by spectrophotometry. *Spectrochim Acta - Part A Mol Biomol Spectrosc*. 2008;71(2):332-335. doi:10.1016/j.saa.2007.12.026
60. Elias AC, Castro SVF, Muñoz RAA, Silva SG. Voltammetric Determination of Free and Total Manganese in Tea Infusions. *J Braz Chem Soc*. 2020;31(7):1485-1491. doi:10.21577/0103-5053.20200035
61. Yalçın S, Filik H, Apak R. Speciation analysis of manganese in tea samples using flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction. *J Anal Chem*. 2012;67(1):47-55. doi:10.1134/S1061934812010194