



Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Química
Programa de Pós-graduação em Química

Avaliação de sensores ópticos de baixo custo para aplicação em determinações fotométricas ambientais empregando dispositivos IoT's portáteis.

DIOGO MORAIS DE JESUS
Dissertação de mestrado

Uberlândia – MG
2024

Universidade Federal de Uberlândia
Instituto de Química
Programa de Pós-graduação em Química

Avaliação de sensores ópticos de baixo custo para aplicação em determinações fotométricas ambientais empregando dispositivos IoT's portáteis.

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: Diogo Morais de Jesus
Orientador: Sidnei Gonçalves da Silva
Área de concentração: Química Analítica

Uberlândia - MG

Fevereiro - 2024

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

J58
2024

Jesus, Diogo Morais de, 2000-
Avaliação de sensores ópticos de baixo custo para
aplicação em determinações fotométricas ambientais
empregando dispositivos IoT's portáteis. [recurso
eletrônico] / Diogo Morais de Jesus. - 2024.

Orientador: Sidnei Gonçalves Silva.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de
Uberlândia, Pós-graduação em Química.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2024.121>
Inclui bibliografia.

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

CDU: 54

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
 Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química
 Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 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, 390, PPGQUI				
Data:	Vinte e um de fevereiro de dois mil e vinte e quatro	Hora de início:	8:00h	Hora de encerramento:	10:30h
Matrícula do Discente:	12212QMI002				
Nome do Discente:	Diogo Morais de Jesus				
Título do Trabalho:	"AVALIAÇÃO DE SENSORES ÓPTICOS DE BAIXO CUSTO PARA APLICAÇÃO EM DETERMINAÇÕES FOTOMÉTRICAS AMBIENTAIS EMPREGANDO DISPOSITIVOS IOT'S PORTÁTEIS"				
Área de concentração:	Química				
Linha de pesquisa:	Instrumentação Analítica e Preparo de Amostras				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	"Internet das coisas aplicada em química analítica: desenvolvimento de sistemas analíticos portáteis"				
<u>ODS</u>	ODS 6: "Água potável e saneamento: garantir disponibilidade e manejo sustentável da água e saneamento para todos"				

Reuniu-se, por webconferência, [link meet.google.com/rzy-szym-zeg](https://meet.google.com/rzy-szym-zeg), a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Química, assim composta: Professores Doutores: **Eduardo Mathias Richter**, da Universidade Federal de Uberlândia; **Diogo Librandi da Rocha**, da Universidade Federal do ABC 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 21/02/2024, às 10:41, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Eduardo Mathias Richter, Professor(a) do Magistério Superior**, em 21/02/2024, às 10:41, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Diogo Librandi da Rocha, Usuário Externo**, em 21/02/2024, às 10:42, 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, informando o código verificador **5123661** e o código CRC **996BC2DE**.

AGRADECIMENTOS

Às instituições

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), Fapemig (Fundação de amparo à pesquisa do estado de Minas Gerais), DMAE - Uberlândia (Departamento municipal de água e esgoto), IQ-UFU (Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia).

Às pessoas

Servidoras e servidores, prestadores de serviços, secretárias e secretários do Instituto de Química e do programa de pós-graduação. Discentes do programa de pós-graduação, estudantes de iniciação científica, professoras, professores, diretoras, diretores, coordenadoras e coordenadores dos cursos da Universidade Federal de Uberlândia e dos grupos de pesquisa que fazem do PPGQUI-UFU um programa de excelência. Eduardo Richter e João Petrucci, membros da banca de qualificação. Sidnei Gonçalves, exímio e sábio orientador. Colegas de laboratório e amigos.

Alegre Cadeado, Cecília Muquiuti, e Yugo Satoshi.

Felippe Delaqua e Giovanna Ávila.

Caio Cesar e Júlia Resende, grandes amigos.

Jacinta de Fátima, mãe.

Aos álbuns

No Highs de Tim Hecker

Volcano de Jungle e

Systeme de Bersarin Quartett

RESUMO

O desenvolvimento de dispositivos cada vez menores e com maior poder de processamento representa inegável avanço da tecnologia nos tempos atuais. Tal movimento aponta ao facilitado e amplo acesso a ferramentas, componentes e itens especialmente voltados ao desenvolvimento independente e criativo, em alto nível de personalização. A química analítica encontra grande valor em tais avanços instaurando a *Internet of Analytical Things* (IoAT). Dada a variedade de opções disponíveis, o estudo entre cada componente, de suas limitações e funcionalidades se faz necessário. O objetivo deste trabalho foi avaliar sensores de luz para aplicações em dispositivos colorimétricos de baixo custo, desta forma, diferentes fotodiodos e um fotorresistor foram avaliados evidenciando as suas faixas espectrais de melhor aplicabilidade. Alguns analitos de interesse ambiental foram avaliados e as figuras de mérito obtidas foram comparadas àquelas obtidas por espectrofotometria UV-vis. Utilizando o fotômetro portátil desenvolvido, foi aplicado procedimento para determinação de sulfeto em amostras obtidas em estações de tratamentos de água da região do Triângulo Mineiro e as características analíticas obtidas, tais como faixa linear de 0,26 a 3,00 mg/L; Limite de detecção de 0,09 mg/L e coeficiente de variação de 4,77 em medidas de concentração média consideradas comparáveis aos obtidos pelo método oficial. O sistema desenvolvido possui 18 horas de autonomia via bateria, microcontrolador com tela integrada e botões para operação do usuário, um LED (635 nm) e sensor LTR-329 para medidas de absorvância. Outro sistema testado para determinações colorimétricas consiste na implementação do sensor em substituição ao detector do espectrofotômetro tradicional. A aplicabilidade foi demonstrada em determinações de ureia em amostras de agente redutor líquido, o sistema obteve $CV = 3,34$; LD de 0,06% (m/v) alcançando determinações estatisticamente iguais ao método espectrofotométrico de referência com 95% de confiança em concentrações com respostas lineares entre 0,2 e 3,0%.

Palavras-chave: Sulfeto; Ureia; sensores de luz; Instrumentação analítica

ABSTRACT

The development of increasingly smaller devices with greater processing power represents undeniable technological advancement in current times. Such a movement points towards facilitated and widespread access to tools, components, and items specially designed for independent and creative development, at a high level of customization. Analytical chemistry finds great value in such advances by instituting the Internet of Analytical Things (IoAT). Given the variety of available options, studying each component, its limitations, and functionalities is necessary. The objective of this work was to evaluate light sensors for applications in low-cost colorimetric devices; thus, different photodiodes and a photoresistor were evaluated, highlighting their spectral ranges of best applicability. Some analytes of environmental interest were assessed, and the obtained figures of merit were compared to those obtained by UV-vis spectrophotometry. Using a portable photometer, a procedure for sulfide determination in samples obtained from water treatment stations in the Triângulo Mineiro region was applied, and the analytical characteristics obtained, such as linear range: 0.26 to 3,00 mg/L; Detection limit of 0.09 mg/L, and coefficient of variation of 4.77 for mid-point measures, considered comparable to those obtained by the official method. The developed system has 18 hours of battery autonomy, a microcontroller with an integrated screen and buttons for user operation, a LED (635 nm), and an LTR-329 sensor for absorbance measurements. Another system tested for colorimetric determinations consists of implementing the sensor to replace the detector of the traditional spectrophotometer. The applicability was demonstrated in urea determinations in liquid reducing agent samples, with the system achieving a CV = 3.34 and DL of 0,06% (w/v) reaching statistically equivalent determinations to the reference spectrophotometric method with 95% confidence in concentrations with linear responses between 0,2 and 3,0%.

Keywords: Sulfide; Urea; Light sensors; Analytical instrumentation

LISTA DE FIGURAS

- Fig. 1.** Imagem do microcontrolador da família ESP32 s3 do modelo Feather rev tft.
- Fig. 2.** Imagem do fotômetro integrado desenvolvido usando LED vermelho, sensor LTR329, microcontrolador e power bank.
- Fig. 3.** Esquema mostrando os componentes do dispositivo integrado desenvolvido.
- Fig. 4.** Imagem do LED SMD sequins Adafruit
- Fig. 5.** Perfis de resposta espectral obtidos para os sensores avaliados
- Fig. 6.** Curva de calibração usando os sensores LTR e TSL para amarelo tartrazina
- Fig. 7.** Curva de calibração usando os sensores LTR e TSL para permanganato
- Fig. 8.** Curva de calibração usando os sensores LTR e TSL para azul de metileno
- Fig. 9.** Reação cromogênica entre ureia e 4-dimetil-aminobenzaldeído formando base de Schiff
- Fig. 10.** Espectros obtidos para soluções com o produto da reação da ureia com o 4-dimetil-aminobenzaldeído e o seu branco analítico.
- Fig. 11.** Imagem mostrando componentes para uso do sensor acoplado ao espectrofotômetro, e ao lado, o sistema encaixado no compartimento interno do aparelho.
- Fig. 12.** Comparação entre as curvas de calibração obtidas para a reação colorimétrica da ureia pelo sensor e pelo detector do espectrofotômetro.
- Fig. 13.** Mecanismo da reação colorimétrica do método do azul de metileno para determinação de sulfeto de hidrogênio aquoso.
- Fig. 14.** Sobreposição mostrando espectro de absorção do azul de metileno frente emissão do LED 635 nm
- Fig. 15.** Respostas em função do tempo obtidas para LED 635 nm e monocromador em 665 nm.
- Fig. 16.** Espectros obtidos para amostra de efluente em diferentes partes do procedimento de determinação de sulfeto.
- Fig. A1.** Esquema de conexão para sensores de luz em microcontroladores
- Fig. A2.** Esquema de conexão para alimentação de LED 5mm usando fonte de tensão constante de microcontroladores.
- Fig. A3.** Espectro de absorção do amarelo tartrazina
- Fig. A4.** Espectro de absorção do permanganato

LISTA DE TABELAS

- Tab. 1.** Comparação entre as principais informações referentes aos sensores de baixo custo avaliados.
- Tab. 2.** Desempenho obtido com os sensores LTR e TSL usando o espectrofotômetro como fonte de luz monocromática.
- Tab. 3.** Comparação de características analíticas entre o sensor acoplado e detector do espectrofotômetro.
- Tab. 4.** Resultados para determinação de ureia em amostras de obtidas
- Tab. 5.** Comparação entre parâmetros obtidos por diferentes fontes de luz frente ao sensor LTR329 em curvas de calibração de do método do azul de metileno
- Tab. 6.** Destaque dos parâmetros para dispositivo portátil e espectrofotômetro.
- Tab. 7.** Identificação e especificação das amostras de efluentes obtidas
- Tab. 8.** Resultados para determinação de sulfeto em amostras obtidas

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

λ	Comprimento de onda
ABS	Acrilonitrilo butadieno estireno
ADC	Conversor analógico para digital
AM	Azul de metileno
Ard-IDE	Espaço de Desenvolvimento Integrado Arduino
CCD	Dispositivo de carga acoplada
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
DFD	N,N-dimetil-p-fenilenodiamino
DMAB	Dimetilaminobenzaldeído
DMAE	Departamento Municipal de Águas e Esgoto
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
FDM	Modelagem em deposição fundida
GND	Ponto comum
H-PTFE	Poli-tetrafluoroetileno hidrofilizado
IoT	Internet das coisas
LDR	Fotorresistor
LED	Diodo emissor de luz
PLA	Ácido polilático
POC	Ponto de cuidado
SCL	Interface serial – <i>clock</i>
SDA	Interface serial – <i>data</i>
SMD	Dispositivo montado em superfície

SUMÁRIO

1. Introdução	10
1.1. Componentes e sensores aplicados a determinações colorimétricas	12
2. Objetivos	15
3. Materiais e métodos	15
3.1. Reagentes e soluções	15
3.2. Equipamentos e acessórios	17
4. Resultados e discussão	22
4.1. Avaliação da resposta espectral e desempenho dos sensores de luz	22
4.2. Emprego de sistema de sensor acoplado para determinação de ureia	28
4.3. Desenvolvimento de procedimento analítico empregando fotômetro portátil	31
5. Conclusões	37
6. Referência bibliográficas	37
7. Apêndice	41

1. Introdução

A internet das coisas (IoT, do inglês, *Internet of Things*) é assunto crescente nas atuais discussões em tecnologia. Tema que agora desponta no Brasil, já é campo extensamente explorado em países desenvolvidos. Tal área se expande com vistas, ao menos em parte, à coleta e uso de cada vez mais dados pessoais de seus usuários. A característica ambivalente dos dispositivos IoT é que justamente do seu potencial de obter e processar informação em dispositivos menores e mais eficientes — o que servirá para usos baseados em consumo ou mesmo para a manipulação de seus usuários — que centros de pesquisa e análise, escolas e hospitais encontrarão caminho para melhorar suas práticas em benefício coletivo^{1 2}.

Espera-se que boa parte do mercado futuro de IoT esteja na área de cuidados com a saúde, com aplicação de monitores integrados de sinais vitais, sensores e aparelhos de uso no ponto de atendimento — *point of care* (POC). O próximo passo da modernização industrial, principalmente em curso em países desenvolvidos, estágio que conhecemos por indústria 4.0, tem como ponto central o uso de sistemas integrados, processos inteligentes e fábricas conectadas. Tudo indica que os dispositivos IoT serão os catalisadores de tais avanços³.

Na química, a exploração de IoTs vem crescendo a cada ano. O termo Internet of Chemical Things (IoCT), como discutido por Fitzpatrick², trata dos IoTs aplicados ao conhecimento químico de forma geral, ampliando e qualificando a capacidade de processamento de dados, compartilhamento, tratamento e comparação entre bancos de dados conectados mundialmente, controle de processos e instrumentos, dos simples aparelhos de bancada a maquinários industriais robustos.

Outro especial enfoque está no que chamamos de *Internet of Analytical Things*, ou IoAT. Termo discutido por MAYER; BAEUMNER, (2019) arranja um entendimento mais específico acerca das inovações em IoT, neste caso, referindo-se a aplicações que buscam detectar ou quantificar espécies de interesse por meio de aparelhos miniaturizados, por vezes vestíveis, atuando de forma inteligente e conectada. Os analitos alvo são inúmeros, por sobre os quais se debruçam áreas diversas do conhecimento, como a bioquímica, física e mesmo a engenharia necessária ao desenvolvimento dos sistemas de coleta e tratamento de dados. São estes conhecimentos combinados que oferecerão respostas às exigências impostas pelas aplicações de dispositivos IoAT.

Discutir a eficiência de um dispositivo em IoAT é mais que apenas aferir sua precisão e exatidão, mas também avaliar, por exemplo, sua viabilidade energética e técnica, sua resistência física frente ao uso contínuo ou mesmo se sua aplicação pode ocorrer de forma não-invasiva e ética. A química analítica soma 5,8% dos artigos publicados em IoT nos últimos 10 anos ². Entre os IoAT, nos pequenos e ágeis dispositivos vestíveis destacam-se os métodos eletroquímicos e colorimétricos, neste caso, o acesso a sensores pequenos atrelados à fácil integração com dispositivos de processamento e registro de sinal de resposta é crucial para permitir a preponderância de tais técnicas.

Enxerga-se nas aplicações de IoT's e IoAT's, o inegável potencial de democratizar o acesso a técnicas analíticas importantes à qualidade de vida de grupos vulneráveis, pois são das soluções em IoAT que devem surgir dispositivos portáteis e de uso prático para aplicações em localidades rurais ou periféricas e, conseqüentemente, distantes dos centros de análise ou mesmo dos focos de aplicação privilegiada de políticas públicas. O uso de sensores de baixo custo, microcontroladores *open source* e estruturas de suporte produzidas via tecnologia de impressão 3D oferecem as ferramentas necessárias.

Um microcontrolador possui todos os componentes básicos necessários ao seu uso imediato, sem exigir habilidades avançadas sobre programação, design e funcionamento de *hardware*, com a disponibilização de arquivos, bibliotecas e exemplos de programação que podem ser integrados e modificados facilmente. Artigos publicados na área por vezes referem-se aos seus procedimentos e instrumentos desenvolvidos como *Do It Yourself* (DIY) ^{6 7 8}, referindo-se à facilidade com que tais aparelhos podem ser construídos e operados.

As análises ambientais são certamente os principais enfoques ao se discutir aparelhos de uso no local (*in situ*). A simplificação das etapas de preparo de amostras e reagentes, bem como a ausência de transporte das amostras até um centro de análise, retiram fontes de perturbações à adequação do procedimento. Utilizando-se de recursos de transmissão sem fio, até mesmo o registro e tratamento dos dados brutos poderão ser feitos no local de análise ¹⁹.

O H₂S, um frequente subproduto industrial, é considerado agente de altíssima preocupação ocupacional ¹⁰ dada a sua capacidade de intoxicar com efeito letal e ainda permanecer indetectável pelo olfato humano ¹¹. Sensores de gás e detectores eletrônicos são exemplos de dispositivos que podem ser usados para acompanhamento em tempo real, capazes de gerar alertas de emergência para níveis pontuais ou mesmo monitorá-lo ao longo do tempo. Outros dispositivos, como fotômetros portáteis podem ser aplicados

para análises em corpos d'água ou efluentes. Analisado em termos do somatório de espécies de sulfeto dispersas na amostra, a concentração de $H_2S_{(aq)}$ acima do normal pode indicar presença de matérias orgânicas em decomposição ou mesmo o despejo direto de esgoto no corpo d'água. Além da própria toxicidade das espécies de sulfeto¹², seu efeito sobre o ciclo de enxofre nos sistemas de sedimentos e minerais em meios aquosos, pode desencadear desequilíbrio pelo qual outros indicadores se somam no efeito negativo sobre a qualidade do sistema aquático¹³.

Métodos de análise de sulfeto em laboratório necessitam de tratamento da amostra na sua coleta e de cuidados em seu armazenamento a fim de evitar a perda do analito na forma de gás^{14 15}. Aplicações desenvolvidas e baseadas em estruturas miniaturizadas com usabilidade portátil permitem contornar tais desafios analíticos sem infringir perda significativa de precisão e reprodutibilidade. Fica evidente o potencial benéfico de aplicação de IoAT's sobretudo com o desenvolvimento de dispositivos de baixo custo, com conectividade sem fio e serviços de armazenamento remoto (*Cloud services*), atributos com os quais poderão se estabelecer abordagens de análise no local de amostragem¹⁶.

Um dos métodos para determinação de sulfeto de hidrogênio aquoso ($\Sigma H_2S_{(aq)}$) envolve a reação das espécies disponíveis em meio ácido para formar o corante azul de metileno. A medida do produto estável é feita em 664 nm¹⁴. O limite de detecção esperado pelo método espectrofotométrico de 0,1 mg/L de $H_2S_{(aq)}$, o que serve para aferições em água doce classe III e efluentes, segundo as especificações previstas pelo Conselho Nacional de Meio Ambiente¹⁷.

Outro ponto de grande preocupação refere-se à qualidade do ar e, dada a magnitude dos seus efeitos, à necessidade crescente de supressão de poluentes atmosféricos. Agentes redutores automotivos vem sendo empregados para mitigar a emissão de espécies tóxicas de nitrogênio, como o monóxido e dióxido de nitrogênio, pelo sistema de exaustão de motores a diesel^{18 19}. Garantir a conformidade de tais produtos, conhecidos no Brasil por ARLA (Agente Redutor Líquido Automotivo), serve a melhorar sua eficiência em reduzir os níveis destes poluentes.

1.1. Componentes e sensores aplicados a determinações colorimétricas

Em termos práticos, uma fonte de radiação no espectro visível de potência P_0 é atenuada a uma potência P ao atingir solução com uma determinada população de espécies absorventes. A razão entre P e P_0 é chamada de transmitância (T), e a absorbância

no comprimento de onda (λ) específico da fonte é medida em função da transmitância calculada. A relação matemática entre tais valores é logarítmica e formalizada pela **Eq. 1** para cálculo de absorvância.

$$A = -\log(P/P_0) \quad \text{Eq. 1}$$

Onde a absorvância A , que está relacionada às espécies presentes em solução, também pode ser expressa em termos das propriedades específicas destas pela lei de Beer (**Eq. 2**).

$$A = b(\epsilon_1c_1 + \epsilon_2c_2 + \epsilon_nc_n) \quad \text{Eq. 2}$$

Onde ϵ_n é a absorvância molar para a espécie de concentração c_n na solução analisada em compartimento transparente à radiação emitida e com caminho óptico b . A proposta de dispositivo miniaturizado para medida de absorvância reproduz as funções básicas desenvolvidas por espectrofotômetros de bancada tradicionais. Utilizar os valores fornecidos por um fotodiodo como detector é possível já que este pode adequadamente mensurar a proporção de luz não absorvida pela amostra ²⁰.

Ao desenvolver um fotômetro que possa servir para realizar medidas de absorção precisamos de uma fonte de luz com espectro de emissão compatível com a absorvância a ser medida, neste escopo, um diodo emissor de luz — LED (*Light emitting diode*), e um detector com resposta ótima no mesmo intervalo de medida. Em se tratando de sensores ópticos, são dois os principais dispositivos: fotodiodos e fotoresistores. Em ambos os casos, corrente elétrica gerada deve ser proporcional à intensidade de luz incidida ²¹. Nas fotoresistências, a incidência de luz permite maior deslocamento de elétrons através do material resistivo, isto é, com menos luz, a resistência prática aumenta e a corrente elétrica diminui. Nos fotodiodos, a luz recebida é instantaneamente convertida em corrente ao provocar a promoção de elétrons entre as bandas do semicondutor ^{22 23}.

Dentre os sensores de baixo custo integráveis em dispositivos, existem diferentes formas pelas quais os sensores tipificam seu sinal bruto. Os mais complexos dividem o sinal em diferentes canais discriminados por λ , faixa ou cor. Outros sensores atuam analogamente especificando a resposta dentro de três canais de cores específicas: vermelho, verde e azul (RGB). Por fim, os sensores de luz são aqueles cujo mecanismo

de funcionamento não qualifica a luz incidida entre qualquer faixa de λ ou cor, respondendo apenas um valor numérico que diz respeito à intensidade de luz que atinge o fotodiodo ²¹.

São diversos os registros da literatura de uso de sensores de luz e cor no desenvolvimento de dispositivos analíticos de baixo custo². Fotoresistores se provaram úteis apenas em situações em que o sinal de resposta pode ser adequadamente processado por circuito anexo ao sensor, o que aumenta a complexidade do sistema envolvido na detecção o tornando inviável principalmente se comparado a fotodiodos com sistema integrado de tratamento de sinal.

Alguns registros descrevem aplicações do sensor TSL2591 como detector. Em diferença aos fotoresistores, este fotodiodo pode ser utilizado em diferentes parâmetros de amplificação de sinal e tempo de integração ²⁴. Tais sensores possuem conversores analógico-digital — ADCs (*Analogic to digital conversor*) integrados que permitem a leitura do valor em unidades de iluminância sem limitação de resolução pela entrada analógica do microcontrolador.

Os diferentes sensores de luz e cor disponíveis no mercado possuem respostas diferentes entre si, mas que são particularmente eficientes no espectro visível ²⁵. Apesar de existirem diferentes aplicações destes componentes na literatura, a devida comparação entre eles não está bem estabelecida. Entender em quais faixas cada sensor possui melhor resposta é especialmente importante para a otimização do método fotométrico de aplicação, já que quanto maior a resposta do sensor em determinado λ , mais alta será sua sensibilidade frente ao gradiente de concentração do analito que possui máximo de absorvidade molar no λ correspondente.

Existem registros na literatura de aplicações para sensores de luz e cor voltadas a determinações colorimétricas. Os sensores de cor mais comumente usados envolvem LED branco integrado em suas placas — *surface mounted device* (SMD) e são especialmente úteis para medidas baseadas no fenômeno da reflectância. Algumas aplicações e dispositivos colorimétricos, *Do It Yourself* de baixo custo são registradas para sensores como, AS7341, AS7262, TCS34725 e APDS9960^{8 26 27}. Os sensores de cor podem funcionar com características diferentes entre si e algumas desvantagens podem ser levantadas para sensores cuja operação, por exemplo, ofereça poucos canais ou com resposta absoluta muito mais baixa em um dos canais que nos outros, ou ainda, quando não oferecem canal dedicado a medidas da luz difusa geral.

Há pouca ou nenhuma ocorrência na literatura do uso dos sensores de luz LTR329 ou LTR303 em dispositivos fotométricos de baixo custo voltados ou relacionados a aplicações em química analítica. Os sensores TSL, presentes há mais tempo no mercado, correspondem a algumas aplicações presentes na literatura, estas vão desde o uso de versões como 230R²⁸, 260R²⁹ e 257³⁰ — modelos voltados a aplicações que envolvem eletrônica especializada e fora do escopo deste trabalho — ao modelo com placa integrada TSL2591, este último, de implementação simples e imediata em dispositivos de “faça você mesmo” — *Do It Yourself* (DIY).^{31 24}

O uso da impressão 3D se mostra como alternativa de baixo custo e altamente customizável ao desenvolvimento de dispositivos analíticos. Principalmente se enfoque for o desenvolvimento de dispositivos DIY. Usando destes dispositivos, alguns trabalhos se desdobraram em desenvolver fotômetros portáteis para análise química. No entanto, são limitados no tipo de conectividade empregada³², tamanho³³, autonomia energética ou uso de bateria³⁴. Entre outros casos em que alguma potencialidade de implementação da IoAT não é utilizada^{35 36}. Outra limitação refere-se a especificidade de alguns dispositivos a analitos específicos, impassíveis de serem adaptados ou redirecionados a outra aplicação.

2. Objetivos

Os objetivos dos estudos neste trabalho foram os de avaliar diferentes sensores de luz para uso como detector em aplicações espectrofotométricas, investigando o desempenho dos sensores em amplo espectro e validando os procedimentos propostos para determinações de espécies de interesse ambiental.

Construir dispositivo de baixo custo, acessível e adequado para o uso *in situ* que permitirá reduzir perturbações geradas com transporte e manuseio de amostras e reduzir o tempo gasto até obtenção de resultado e tomada de decisão.

Otimizar parâmetros instrumentais para aumento da razão sinal ruído e alcançar determinações comparáveis àquelas obtidas por método de referência.

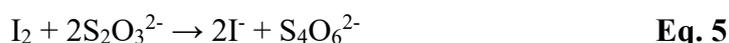
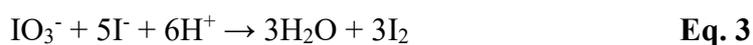
3. Materiais e métodos

3.1. Reagentes e soluções

Os métodos espectrofotométricos de referência foram desenvolvidos nos equipamentos do laboratório de análise instrumental do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (Smart – IQUFU) e de miniaturização e sensores

(Lamins – IQUFU). Todos os reagentes utilizados neste estudo são de pureza analítica e foram preparados por diluição em água ultrapura de resistividade $\geq 18,2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ (sistema Milli-Q Direct-Q3, Millipore, MA, EUA). Soluções estoque de amarelo tartrazina (Merck, Alemanha), permanganato de potássio (Êxodo, Brasil) e azul de metileno (Reagen, Brasil) foram preparadas diluindo-se as quantidades apropriadas dos reagentes em água ultrapura.

A determinação de sulfeto seguiu o procedimento descrito pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* — SM (APHA). A solução estoque de oxalato de N,N-dimetil-p-fenilendiamino (DFD) (Neon, Brasil) foi preparada dissolvendo 0,27 g do reagente em 10 mL de H_2SO_4 (Dinâmica, Brasil) 50% v/v. A solução final de DFD foi obtida diluindo a solução estoque em 40 vezes em H_2SO_4 50%. Em um recipiente, 50 g de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 99% (Cromoline, Brasil) foram adicionados a 100 mL de água deionizada, e 100 g de $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 99,5% (Dinâmica, Brasil) foram dissolvidos em 40 mL de água deionizada. O padrão de sulfeto foi obtido dissolvendo cristais de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Êxodo, Brasil) em água deionizada e titulando a solução resultante por iodometria (APHA, 2017 p. 556). Um volume conhecido da solução de sulfeto foi adicionado em excesso de I_2 , preparado através da reação (**Eq. 3**) entre IO_3^- e I^- em meio ácido, utilizando KIO_3 99,5% (Merck, Alemanha) seco em estufa como fonte de iodato (padrão primário). O iodo remanescente da reação com S^{2-} (**Eq. 4**) foi titulado com solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (**Eq. 5**), usando solução de amido a 1% como indicador^{37 38}.



As soluções padrão para o método de determinação de ureia foram preparadas dissolvendo quantidades apropriadas de reagente em água deionizada. O reagente de Schiff foi preparado diariamente a partir da dissolução de 0,8 g de dimetilaminobenzaldeído 99% (DMAB) (Vetec, Brasil) em etanol com 10% de ácido clorídrico e volume total de 50 mL (Sol. 1,6% DMAB)³⁹.

Para o procedimento de desenvolvimento de coloração, 1 mL da solução de DMAB foi adicionada a 9 mL de amostra ou solução padrão, esta última preparada a partir de

ureia 99,5% (Vetec, Brasil) em água ultrapura. A medida de P_0 foi obtida em cubeta com conteúdo que se refere à composição final das soluções padrão, neste caso, solução 10% etanol e HCl 1%. O tempo necessário para reação completa foi de 2 minutos.

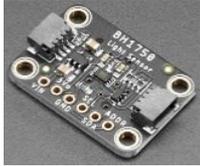
3.2. Equipamentos e acessórios

Os espectros de absorção e emissão foram registrados por meio de um espectrofotômetro multicanal com base em um arranjo de CCD (Dispositivo de Carga Acoplada — *coupled charge device*) (USB 2000, Ocean Optics, Dunedin, FL, EUA). A resposta ao comprimento de onda dos sensores e as medidas de absorbância foram adquiridas utilizando um espectrofotômetro (FEMTO 600s) equipado com cubeta de plástico de 1 cm de caminho óptico, seguindo um procedimento anteriormente descrito na literatura²⁵. Neste procedimento, os sensores foram estrategicamente posicionados diante da fonte de luz, fixados no porta-cubetas do espectrofotômetro. A fonte de radiação foi fornecida pela saída do monocromador do espectrofotômetro, e o λ selecionado por mecanismo do aparelho. As respostas obtidas pelos sensores para cada λ foram registradas e utilizadas na elaboração dos gráficos de resposta do sensor.

Duas opções de LEDs 5mm foram consideradas neste caso, com λ de emissão máxima em 640 e 632 nm para os diodos de alto brilho e difuso. O LED utilizado, do modelo Sequin-Adafruit, possui resistor integrado e foi especificamente fabricado para uso envolvendo circuitos com alimentação direta pela dupla de *pins* GND e 3,3V (**Fig. 3**), típica de microcontroladores ESP32.

Foram adquiridos seis sensores para avaliar seu desempenho analítico como detectores no fotômetro projetado. Os sensores abrangem dispositivos em características distintas de funcionamento. Um módulo LDR (MakerHero), baseado em componente de fotoresistência, funciona via entrada analógica do microcontrolador utilizando os 10 bits reservados para conversão em saída digital, desta forma, oferecendo máximo de 1024 estados possíveis. Já os sensores da Adafruit - BH1750, TSL2591, LTR329, e LTR303 são fotodiodos que fornecem saída digital, utilizando 16 bits de resolução, isto é, com escala de 65536 estados. A **Tabela 1** apresenta as principais características de cada sensor avaliado. O Esquema de conexão destes sensores com um microcontrolador Arduino é apresentado na **Figura A1** (anexos).

Tab. 1. Imagens e informações sobre os detectores testados. As letras (A) e (D) indicam se o sinal é recebido por entrada analógica ou digital respectivamente.

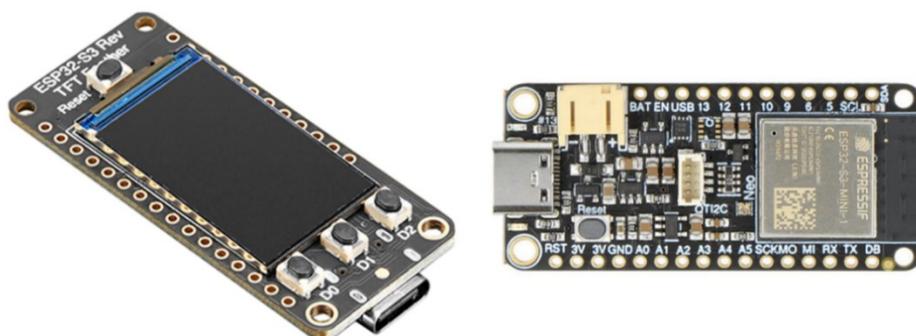
Detector		Tipo	Dimensões (mm)	Bits	Sinal (A/D)
BH1750 (Adafruit)		Fotodiodo	26 x 18	16	D
TSL2591 (Adafruit)		Fotodiodo	26 x 18	16	D
LTR329 (Adafruit)		Fotodiodo	26 x 18	16	D
LTR303 (Adafruit)		Fotodiodo	26 x 18	16	D
LDR (MakerHero)		Fotoresistor	31 x 14,3	10	A

Para o controle dos sensores utilizados como detectores e do LED empregado como fonte de luz, foi adotada uma placa Adafruit ESP32-S3 Feather Reverse TFT. Esta placa incorpora um display TFT de 240x135 posicionado na face oposta do microcontrolador, o que a torna adequada para projetos montados em painéis. Adicionalmente, a placa conta com três botões táteis que funcionam como interface para interação. As principais características da Adafruit ESP32-S3 Reverse TFT Feather incluem um microcontrolador ESP32-S3 Dual Core 240MHz Tensilica, com armazenamento de 4 MBytes. A tela IPS

TFT colorida de 1,14 polegadas, proporciona uma visualização clara e colorida de qualquer ângulo. Três botões táteis do usuário (D0, D1 e D2), com a possibilidade de utilizar D0/BOOT0 para entrar no modo ROM bootloader, se necessário, são integrados. Os botões táteis foram programados para funcionalidades específicas, como salvar o valor da célula de referência para cálculos de absorção e alterar o ganho do sensor. As rotinas de trabalho (*firmware*) foram desenvolvidas para cada caso e estabelecem o conjunto de operações sequenciais realizadas pelo microcontrolador. O programa Arduino *Integrated Development Environment* (Ard-IDE) foi utilizado para desenvolver e compilar o *firmware*, exibir os valores brutos recebidos e realizar a devida organização sistemática de cada sinal fornecido.

A placa oferece opções de alimentação via barramento serial universal — *universal serial bus* (USB) tipo C ou bateria Lipoly, com carregamento integrado quando alimentado por tensão e corrente adequada. Uma fotografia do microcontrolador é apresentado na **Figura 1**.

Fig. 1. Fotografia da placa Adafruit ESP32-S3 Reverse TFT Feather utilizada como microcontrolador no fotômetro.



Diferentes tipos de LEDs foram avaliados como fonte de luz para medidas espectrofotométricas. Essas opções incluíam LEDs com máxima emissão de λ em 640 (alto brilho) e 632 nm (difuso) e o modelo Sequins Ruby Red (Adafruit), que emite em 635 nm.

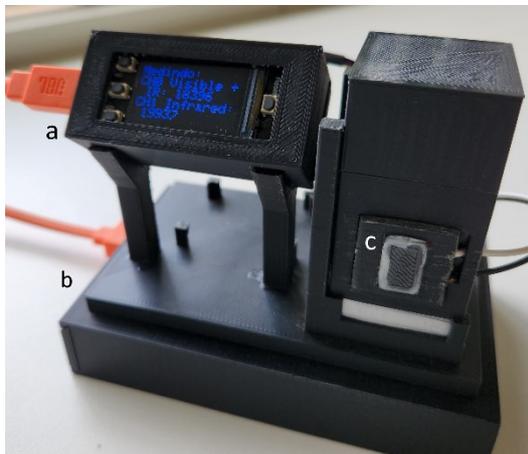
A implementação e alimentação do LED é relevante e deve ser levada em consideração na construção do dispositivo⁴⁰. Fontes de corrente constante, como um LED driver, podem ser utilizados. Outros esquemas alternativos (**Fig. A2**) podem ser empregados utilizando fontes de tensão constante, usualmente, as saídas de 5V presentes em placas Arduino Uno ou 3,3V das placas ESP32. A alimentação com corrente constante em LEDs ao invés de tensão é preferível já que deve permitir funcionamento mais estável.

Tais implementações e ajustes podem melhorar o desempenho da fonte ou da detecção, mas exigem arquiteturas de circuito e estruturas mais robustas ⁴¹, menos adequadas se o objetivo da implementação buscar acessibilidade técnica ou ser uma proposta “faça você mesmo”.

Para a construção do dispositivo portátil foi desenvolvida estrutura por meio da tecnologia de impressão 3D, com o propósito de acomodar integralmente todos os componentes do fotômetro. Nesse processo, utilizando-se a deposição do material fundido — *fused deposition modeling* (FDM), empregando filamentos de materiais como ácido polilático — *polilatic acid* (PLA) e acrilonitrilo butadieno estireno (ABS) empregando impressora GTMax3D Core A2v2. Essa abordagem visou otimizar a disposição dos elementos, incluindo a cubeta, uma bateria de 5000 mA e o microcontrolador ESP-32. A estrutura projetada, ao atuar como um porta-cubeta, posicionando o sensor e o LED em 180° para medidas de absorbância (Fig. 2).

Fig. 2. Fotografia da placa Adafruit ESP32-S3 Reverse TFT Feather utilizada como microcontrolador no fotômetro. (A) vista destacando a) microcontrolador ESP-32, b) alocação da bateria de 5000 mAh e c) LED; (B) destaque mostrando encaixe para cubeta e d) sensor LTR.

A



B

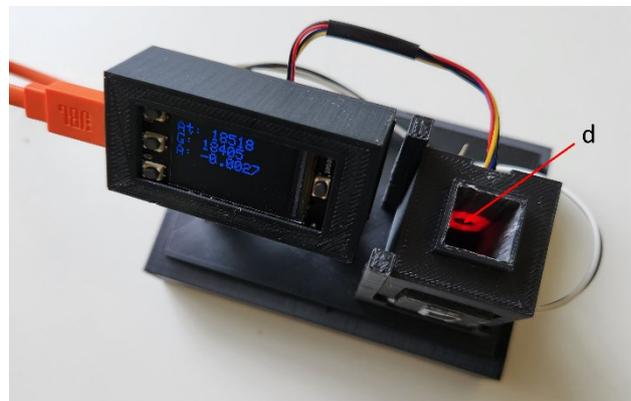
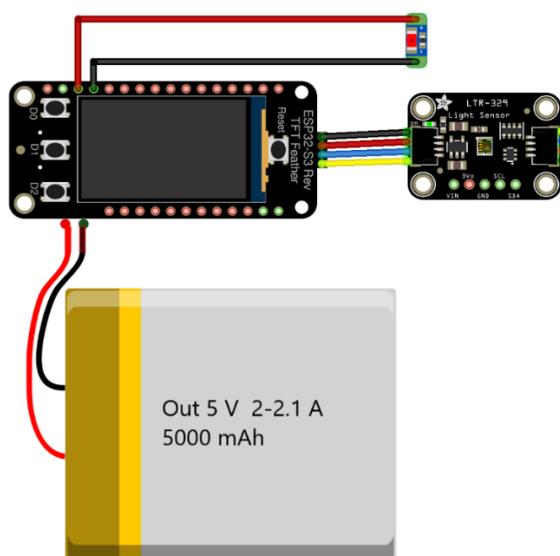


Fig. 3. Esquema de conexões do dispositivo portátil desenvolvido.



O LED sequins adafruit utilizado (**Fig. 4**) permite integração facilitada ao dispositivo portátil.

Fig. 4. O LED montado em superfície — *surface mounted device* (SMD) que possui dimensões de 3,5 x 9,3 mm. É possível ver acima do LED o resistor integrado de 220 Ohm.



Para avaliar a exatidão do método para o dispositivo proposto, foram analisadas três amostras de água na estação de tratamento de águas da cidade de Iturama (19°44'41.0"S 50°12'02.0"W) e duas no Departamento Municipal de Água e Esgoto (DMAE) de Uberlândia (18°52'52.7"S 48°19'44.1"W) (**Tab. 7**).

Tab. 7. Identificação e caracterização das amostras usadas nas determinações de sulfeto oriundas de a) Iturama/MG e b) Uberlândia/MG

a)			b)		
Amostra	data	Hora	Amostra	Data	Hora
A3	11/12/23	12:00	A6: Saída do tratamento biológico	15/12/23	9:00
A4	12/12/23	7:00	A7: Saída do tratamento químico	15/12/23	9:30
A5	12/12/23	12:00			

Todas as amostras foram obtidas diretamente da saída dos reatores de tratamento usando amostrador de líquidos do tipo sonda. As alíquotas para determinação foram aspiradas de frasco em armazenamento refrigerado a 18°C usando seringa e dispensadas através de filtro de 0,45 µm de Poli-tetrafluoroetileno hidrofílicado (H-PTFE) em tubo plástico e diluído em 5x. As amostras foram analisadas pelo método proposto e os resultados comparados entre os obtidos por espectrofotometria UV-vis.

4. Resultados e discussões

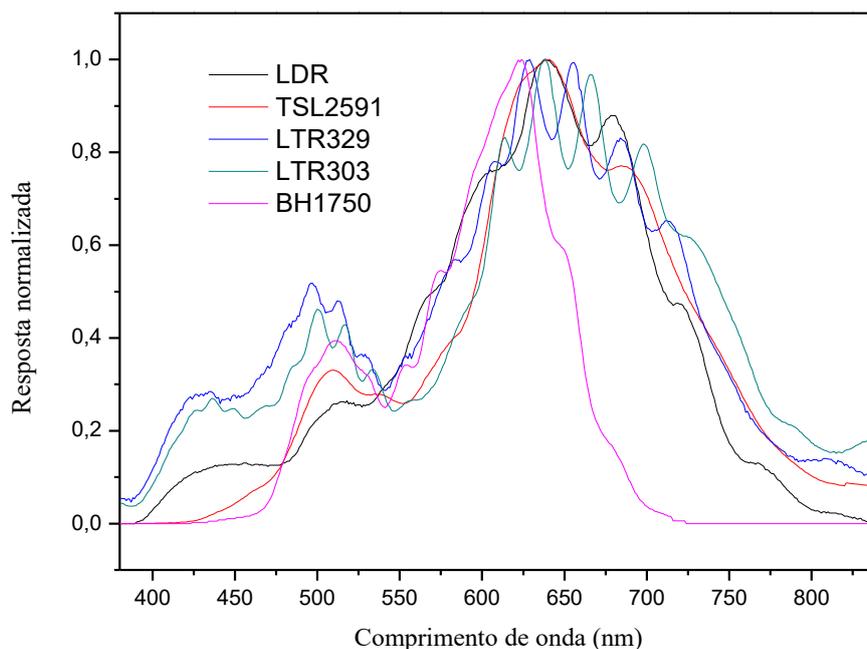
4.1. Avaliação da resposta espectral e desempenho dos sensores de luz.

Para a construção do fotômetro proposto neste trabalho, inicialmente realizamos um estudo da avaliação de sensores, considerando critérios técnico-analíticos essenciais para sua aplicação como detector para medidas fotométricas. Dentre os sensores considerados, destacam-se o módulo LDR, e os sensores BH1750, TSL2591, LTR329 e LTR303. A seleção desses dispositivos levou em consideração não apenas as especificações técnicas intrínsecas, mas também fatores práticos, como disponibilidade comercial, facilidade de integração com microcontroladores, aderindo à filosofia "faça você mesmo" (DIY), e custo acessível, além da consideração do tamanho compacto para ampliar a versatilidade na aplicação em fotometria e integração com componentes IoTs. Nesse sentido buscou-se garantir um desempenho otimizado do fotômetro, alinhando as características específicas dos sensores escolhidos com as demandas técnicas exigidas pela química analítica. A conversão de sinais analógicos para digitais é essencial na eletrônica. Os microcontroladores Arduino e ESP-32, por exemplo, operam com 10 bits quando a porta analógica é selecionada.

A resolução do conversor analógico para digital (ADC) desempenha um papel crucial na sensibilidade e na precisão dos sensores de luz. Sensores que utilizam a porta analógica do microcontrolador, limitada a 10 bits, têm uma resolução máxima de 2^{10} , ou seja, 1024 valores distintos para representar a intensidade da luz. Em contraste, sensores que empregam a porta digital, com resolução de 16 bits, podem representar até 2^{16} (65536) valores diferentes. A diferença de resolução resulta na capacidade de capturar nuances mais sutis na intensidade luminosa. Sensores de 16 bits podem discernir variações mais finas, resultando em melhores respostas a mudanças graduais na luz. Isso é particularmente vantajoso em aplicações que exigem alta sensibilidade. No entanto, é importante notar que a resolução do ADC não é o único fator determinante no desempenho do sensor de luz, outros elementos, como a sua resposta à faixa de comprimentos de onda também desempenham um papel crucial.

Ainda que o princípio de funcionamento dos sensores de luz não tenha o objetivo de discriminar a luz incidida entre os diferentes comprimentos de onda ou faixas do espectro visível, as respostas obtidas podem variar significativamente para diferentes áreas do espectro. Primeiro pelas diferenças entre as composições e formas de fabricação dos fotodiodos, que especificam e limitam as respostas dos fotodiodos nas diferentes faixas do espectro ⁴². Neste sentido, foi realizada a avaliação da resposta espectral dos sensores (Fig. 5) utilizando um espectrofotômetro como fonte de radiação monocromática.

Fig. 5. Respostas normalizadas dos sensores avaliados para $380 < \lambda < 840$ em intervalos de 1 nm.



Os sensores LTR329 e LTR303 exibiram respostas abrangentes em toda a faixa espectral avaliada, destacando-se pela similaridade em suas respostas. Trata-se de dois modelos iguais de fotodiodo, apenas diferentes na presença de um *pin* INT, usado para implementação de códigos que prevêm quebras sistemáticas na sequência de operações do sensor. O LTR329 (a partir desta parte citado apenas como LTR) foi escolhido como sensor a ser utilizado no fotômetro desenvolvido. Em contraste, o BH1750 e o TSL2591 apresentaram limitações, com detecção restrita a comprimentos de onda específicos (acima de 460 nm e 425 nm, respectivamente) e abaixo de 700 nm para o BH1750. Na escolha de sensores para aplicações analíticas na região visível, é crucial priorizar aqueles com maior resposta espectral.

O fotorresistor (LDR) possui operação ampla no espectro visível, mas é, no entanto, limitado pelo processamento do *hardware* empregado ao funcionar com saída analógica ao invés de digital. Apesar de não possuir resposta linear em função da luminosidade e do funcionamento em sinal analógico do módulo ou do fotorresistor apenas, o sensor ainda pode ser aplicado de forma instrumentalmente confiável se adequadamente inserido em circuito com meios de amplificar e processar o sinal analítico obtido.

Em uma investigação subsequente visando a seleção do sensor mais sensível, optou-se por comparar o desempenho analítico entre o sensor TSL2591 e o LTR329. O sensor BH1750 não foi incluído na avaliação devido à sua menor faixa espectral de resposta em comparação com os demais sensores. Além disso, o módulo LDR não foi considerado devido à sua baixa sensibilidade no contexto proposto. Dado que as respostas espectrais dos sensores LTR329 e LTR303 foram semelhantes, decidiu-se avaliar apenas o LTR329.

Para avaliar a capacidade analítica de cada sensor, foram obtidas curvas de calibração para soluções coloridas que absorvem em diferentes regiões do espectro eletromagnético, como a tartrazina (**Fig. A3**) ($\lambda_{\text{máx}} = 430$ nm), permanganato de potássio (**Fig. A4**) ($\lambda_{\text{máx}} = 545$ nm) e azul de metileno ($\lambda_{\text{máx}} = 665$ nm). As respostas analíticas (**Tab. 2**) foram obtidas posicionando-os no suporte de cubeta do espectrofotômetro, sendo o comprimento de onda de medida selecionado pelo monocromador do instrumento e os resultados comparados com aqueles obtidos pelo sistema de detecção original do espectrofotômetro.

Tab. 2. Características analíticas encontradas nos diferentes sistemas empregando os sensores para três soluções coloridas diferentes.

Analito	Deteccção	Equação da reta	Faixa linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	R ²	LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
Amarelo tartrazina (Fig. 6)	TSL	A = 0,01 + 5,46C	10 – 50	0,935	0,30
	LTR	A = 0,02 + 6,48C	10 – 70	0,995	0,13
	Uv-vis	A = 0,01 + 6,50C	10 – 70	0,996	0,32
KMnO ₄ (Fig. 7)	TSL	A = -0,01 + 1,77C	75 – 400	0,997	0,9
	LTR	A = 0,01 + 1,76C	75 – 400	0,996	0,5
	Uv-vis	A = 0,01 + 1,75C	75 – 400	0,997	1,2
Azul de metileno (Fig. 8)	TSL	A = 0,04 + 58,05C	1 – 25	0,993	0,03
	LTR	A = 0,00 + 59,91C	1 – 25	0,997	0,02
	Uv-vis	A = 0,11 + 48,39C	1 – 25	0,994	0,04

Os limites de deteção (LD) foram calculados (Eq. 6) segundo o que é estabelecido pela União Internacional de Química Pura e Aplicada — *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC).

$$LD = \frac{3,3 \cdot sd}{b} \quad \text{Eq. 6}$$

Onde sd é o desvio padrão calculado para 10 soluções de branco preparadas individualmente, e b, o coeficiente angular da reta de regressão linear.

Ao comparar as sensibilidades dos sensores para os diferentes analitos, observou-se que, em geral, apresentaram valores bastante similares, indicando consistência em seus desempenhos. Entretanto, em específico para a deteção da tartrazina (Fig. 6), a sensibilidade do sensor TSL foi menor que em comparação aos sensores LTR e UV-vis. O sensor TSL alcançou LD semelhante àquele obtido pelo espectrofotômetro, ao contrário do que foi calculado para os outros corantes, cujos valores de LD calculados foram menores que do espectrofotômetro. O sensor LTR obteve desempenho satisfatório em termos de sensibilidade e linearidade nas três faixas do espectro.

Fig. 6. Curvas de calibração para amarelo tartrazina

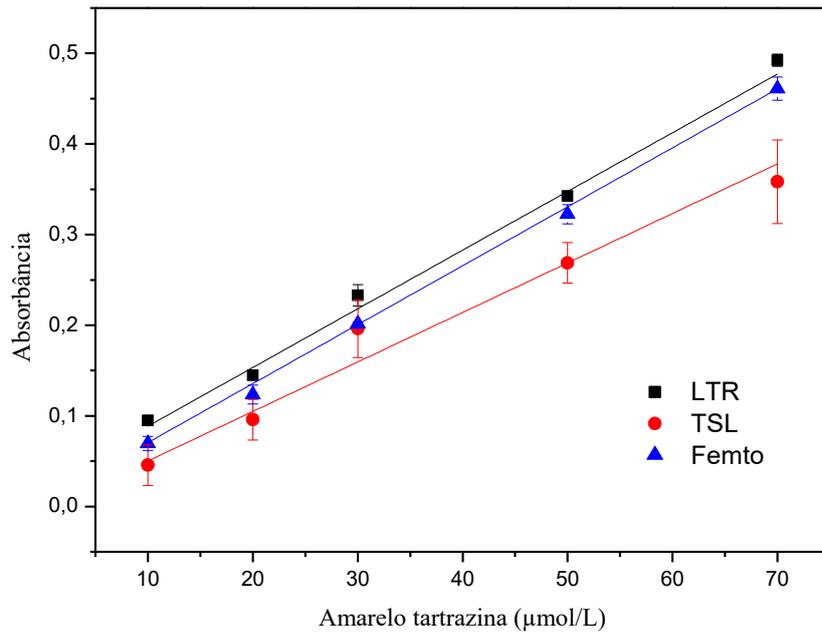


Fig. 7. Curvas de calibração para permanganato de potássio

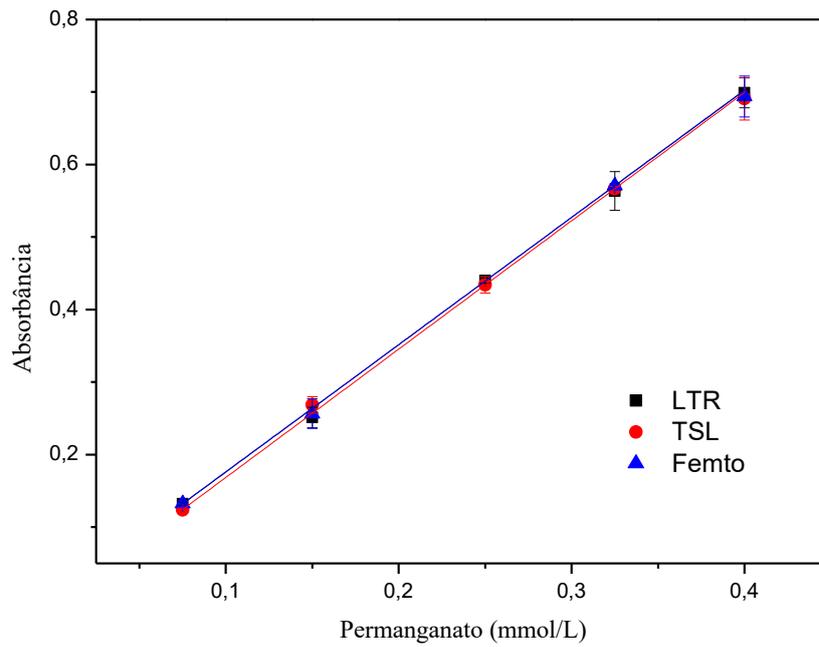
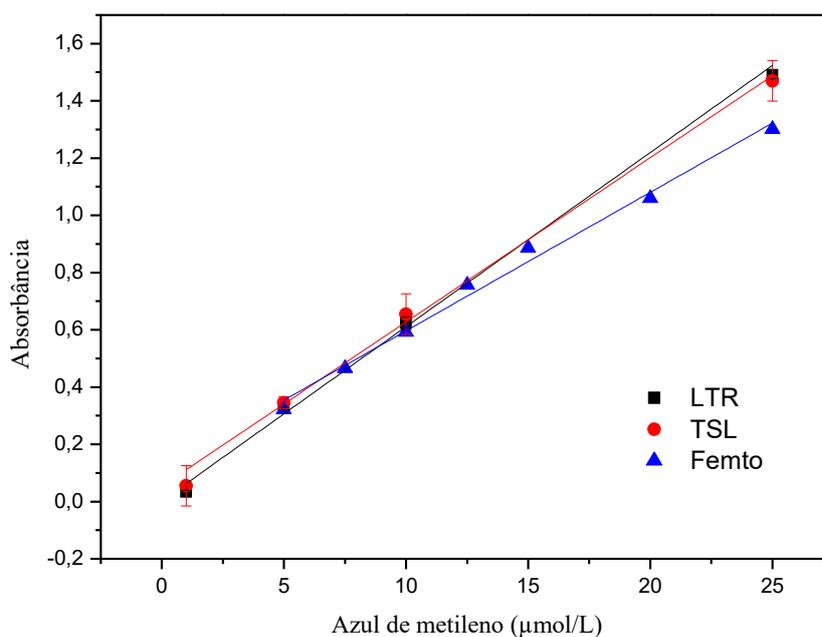


Fig. 8. Curvas de calibração para azul de metileno



Parâmetros de otimização no âmbito eletrônico também foram consideradas, o “ganho” estabelece a amplificação do sinal obtido, geralmente dado em termos de um multiplicador. Os sensores LTR, permitem ajuste de ganho em 6 níveis diferentes (1x, 2x, 4x, 8x, 48x e 96x), já o TSL2591, 4 níveis (1x, 25x, 428x e 9876x) 2 dos quais — 25x e 428x, possuem usabilidade possível em medidas de absorvância, já que permitem consistente sensibilidade e quantificação, possibilitando que o sensor realize medições sem atingir seu limite de sinal.

Ajustes de tempo de integração e taxa de medição também podem estar inseridos em alguns fotodiodos, o primeiro estabelece o tempo de exposição do sensor à luz, o segundo define o número de medições consecutivas, apensadas geralmente na forma de média, pela qual o sensor responderá o valor final. Tanto o ganho quanto o tempo de integração são parâmetros que dependem da maneira com que o sensor é construído para abarcar tais características.

Para o sensor TSL, os parâmetros de amplificação de sinal empregados estabeleceram ganho de 25x e tempo de integração de 300ms, para o LTR, o ganho aplicado foi de 96x e 200ms de tempo de integração. As configurações especificadas foram definidas observando a maximização do sinal analítico sem atingir o limite de processamento do sensor.

Tanto o sensor LTR como o TSL obtêm valores processados de intensidade de luz na resolução de 16 bits, o que deve permitir a obtenção de sinal analítico sem grandes

limitações. O sensor BH também possui a mesma característica operacional, mas está limitado pelo funcionamento do fotodiodo em faixas que excluem parte do espectro visível, motivo pelo qual este sensor não é recomendado a aplicação em fotômetro portátil.

4.2. Emprego do sistema de sensor acoplado para determinação de ureia.

Considerando esta diferença de resposta analítica no espectro eletromagnético na região do visível para comprimentos de ondas menores, foi avaliada a determinação de ureia, pelo método de Schiff. Neste método, a ureia reage em meio levemente ácido com o dimetil-aminobenzaldeído (DMAB) (**Fig. 9**) e o produto da reação apresenta faixa de absorção no visível medida em 420 nm (**Fig. 10**)⁴³.

Fig. 9. Reação de formação da base de Schiff entre a ureia e o dimetil-aminobenzaldeído (DMAB).

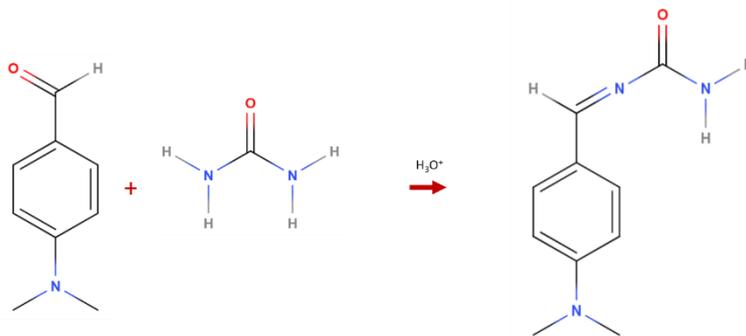
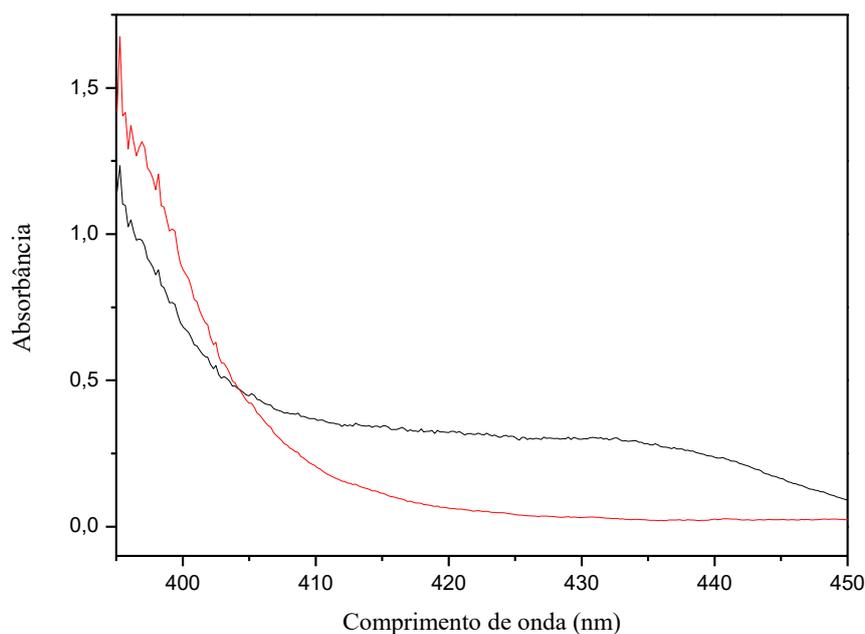
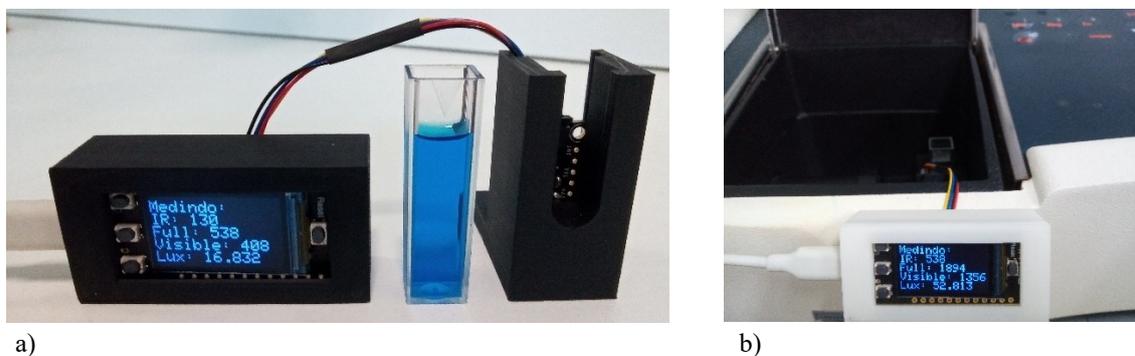


Fig. 10. Espectro de absorção da base de Schiff formada (—) e o branco analítico (—).



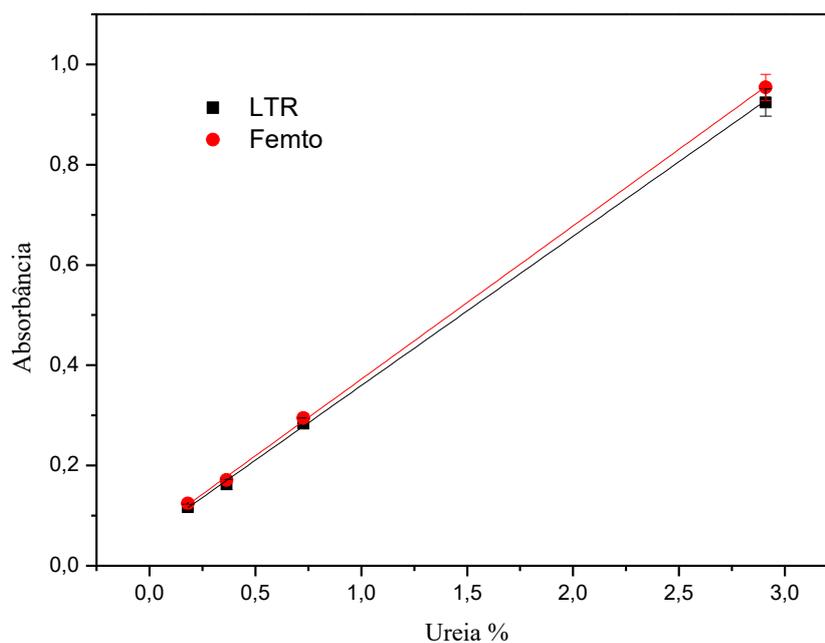
A escolha da reação entre a ureia e DMAB para a determinação de ureia foi estratégica, pois o produto formado, a base de Schiff, apresenta absorção em uma região específica do espectro eletromagnético. Essa característica foi identificada como particularmente adequada para o sensor LTR, que demonstrou uma resposta mais eficiente na faixa espectral entre 400 e 450 nm que todos os outros sensores avaliados. A resposta do sensor LTR nessa faixa espectral contribui para sinal analítico mais sensível, superando outros sensores avaliados. Assim, foram avaliadas as características analíticas para a determinação de ureia em amostras de agente redutor líquido automotivo, como o Arla-32. O número anexado refere-se à concentração de ureia que deve estar presente nas composições comerciais, em torno de 32% (m/v).

Fig. 11. a) Visão frontal do suporte de cubeta adaptado para acomodar o sensor LTR. b) O suporte de cubeta já inserido no espectrofotômetro.



As curvas de calibração obtidas pelo sensor e pelo espectrofotômetro são mostradas na **Figura 12**.

Fig. 12. Curva de calibração para o sensor LTR e espectrofotômetro (Femto).



Tab. 3. Comparação das características analíticas entre o sistema de detecção proposto e a espectrofotometria Uv-vis (Femto 600-s).

Detector	Equação da reta	Faixa linear % (m/v)	R ²	LD % (m/v)
LTR329	A = 0,062 + 0,298C	0,20 - 3,00	0,998	0,06
Uv-vis	A = 0,066 + 0,306C	0,20 - 3,00	0,998	0,07

A avaliação das características analíticas para a determinação de ureia pelo método de Schiff, utilizando o sensor LTR329 como detector, revelou resultados comparáveis aos obtidos pelo espectrofotômetro comercial. A semelhança entre os resultados pode ser atribuída a várias razões fundamentais. Primeiramente, a reação, escolhida gera um produto que absorve luz na região do espectro eletromagnético onde o sensor LTR demonstrou apresentar satisfatória resposta espectral, entre 400 e 450 nm. Essa compatibilidade entre a região de absorção do produto formado e a faixa de resposta eficiente do sensor contribui significativamente para a similaridade dos resultados. Outro aspecto importante a ser considerado é a natureza confiável e estável do sensor LTR em fornecer respostas consistentes e precisas ao longo do tempo.

Para verificar a exatidão do método de determinação de ureia utilizando o método de Schiff, foram analisadas duas amostras de Agente Redutor Líquido Automotivo (Arla-32) obtidos do comércio local de Uberlândia/MG, as amostras foram preparadas diluindo-se alíquotas de ARLA em 12x em água deionizada. Os resultados obtidos (**Tab. 4**) foram comparados entre o uso do sensor LTR e o espectrofotômetro UV-vis

Tab. 4. Comparação dos resultados da determinação de ureia em duas amostras utilizando o sensor LTR329 e espectrofotometria UV-VIS.

Amostra	Fotômetro (%)	Uv-vis (%)
A1	32,97 ± 0,67	33,6 ± 1,01
A2	33,9 ± 0,70	35,28 ± 1,1

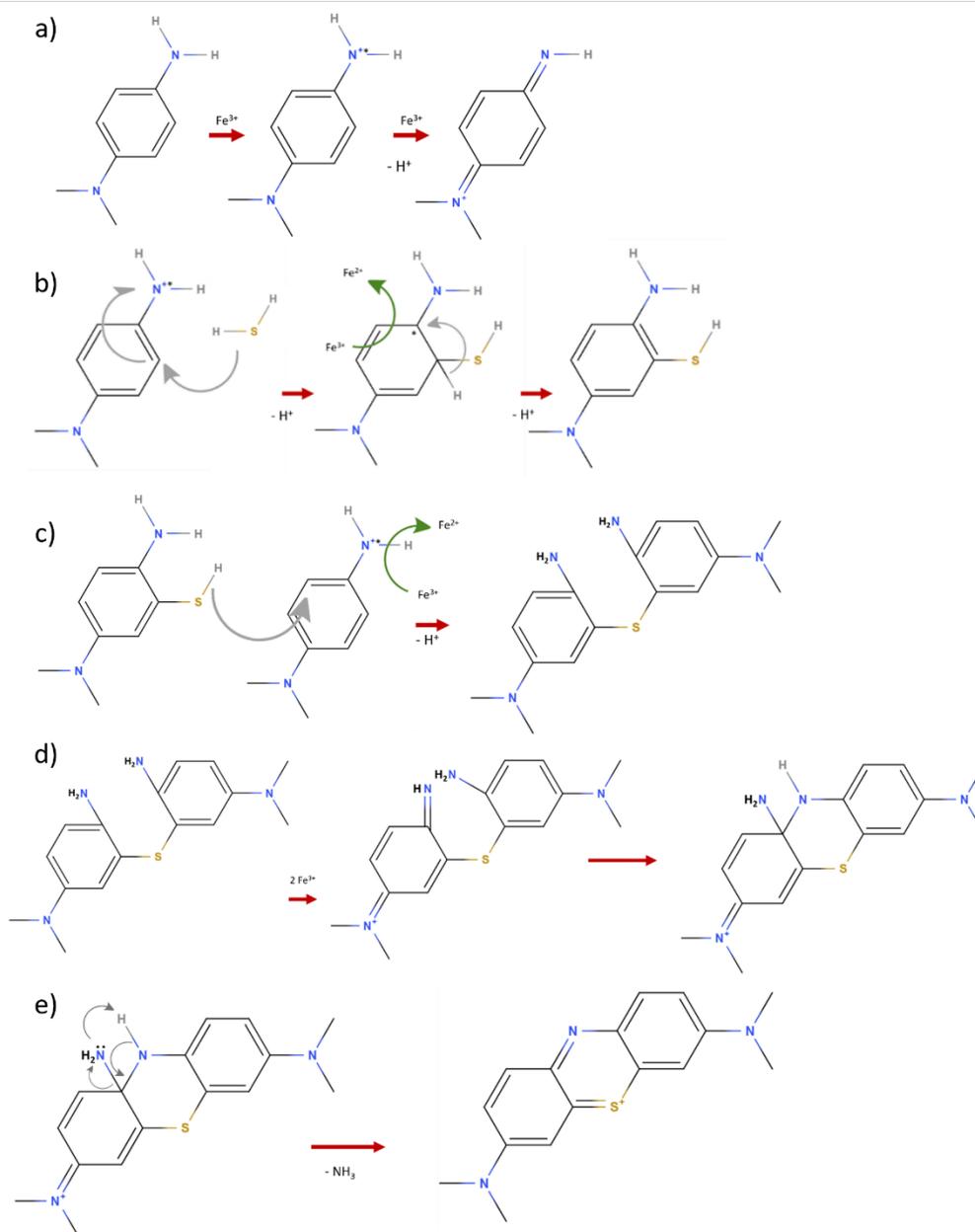
Os resultados obtidos foram concordantes no intervalo de confiança de 95% ($t_{\text{crítico}} = 12,706$ e $t_{\text{calculado}} = 2,68$; (n=2)). Esses resultados apresentam eficácia do sensor LTR como detector em um espectrofotômetro para produzir resultados exatos, comparáveis aos obtidos pela espectrofotometria UV-vis. As curvas com o sistema obtiveram em coeficiente de variação de 3,34 em medidas de concentração intermediária (0,75%).

4.3. Desenvolvimento de procedimentos analíticos empregando fotômetro portátil.

Após a avaliação do desempenho dos sensores, foram desenvolvidos procedimentos analíticos visando a determinação de sulfeto. Desta forma, foi construído um fotômetro empregando o sensor LTR como detector, com base em seu melhor desempenho analítico em uma ampla faixa espectral. Essa propriedade não apenas evidencia a eficácia do sensor, mas também amplia consideravelmente a aplicabilidade do dispositivo em diversas análises quantitativas ao longo do espectro visível.

O estudo concentrou-se na avaliação do dispositivo para a determinação de sulfeto, utilizando o método do azul de metileno, que determina a concentração de espécies disponíveis em solução [$\Sigma\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$] através de reação com DFD para formação do corante azul de metileno (AM) com λ máximo de absorção em 665 nm. A reação ⁴⁴ (**Fig. 13**) ocorre em meio ácido na presença de agente oxidante, geralmente usando H_2SO_4 e FeCl_3 . A solução de bifosfato de diamônio é adicionada ao final para a conversão do excesso de Fe^{3+} adicionado em fosfato férrico.⁴⁵

Fig. 13. Mecanismo para reação colorimétrica do método do azul de metileno proposta por Dasgupta e colaboradores. a) A oxidação do DFD reduzindo uma e duas espécies de Fe^{3+} para a formação do cátion radical e de uma diimina respectivamente. b) Adição do sulfeto para formação da 4-Amino-3-mercaptodimetilanilina. Seguido de oxidação para recomposição do anel aromático. c) O mesmo mecanismo da parte (b) se repete com o grupo tiol usando o substituinte restante. A reação iniciada por uma mercaptana, exceto dialquilas, estaria bloqueada a partir desta etapa. d) Oxidação do diamino como na parte (a) seguida de um rearranjo. e) Saída de um grupo amônia e formação do corante azul de metileno.

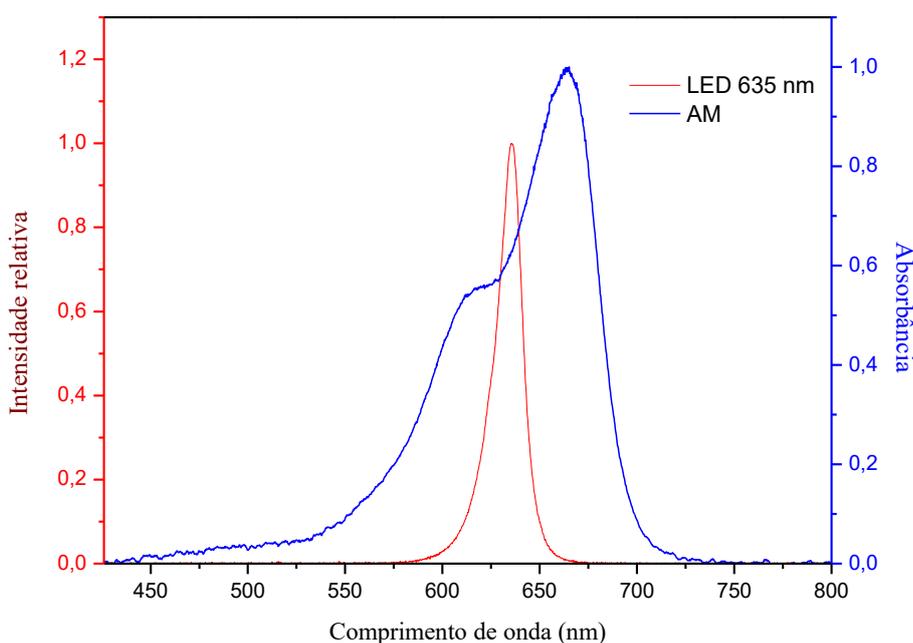


Baseado nessas considerações e com o intuito de construir um dispositivo portátil para análise *in situ*, empregou-se um LED ($\lambda_{\text{máx}} = 635 \text{ nm}$) como fonte de luz para medições de absorvância. O LED SMD utilizado é ainda menor se comparado a LEDs

5mm tradicionais e possui resistor integrado para alimentação de 3,3V, típica de microcontroladores ESP32.

Na **Figura 14** é mostrado o espectro de emissão do LED utilizado como fonte de luz, junto com os espectros de absorção do azul de metileno (produto da reação para a determinação de sulfeto). Nota-se que a fonte de luz selecionada emite na região de absorção da espécie colorida monitoradas para a determinação do analito.

Fig. 14. Espectro de emissão do LED ($\lambda_{\text{máx}} = 635 \text{ nm}$) empregado como fonte de luz, sobreposto aos espectros de absorção do azul de metileno (produto da reação para a determinação de sulfeto).



Curvas de calibração para o método do azul de metileno foram realizadas, para o mesmo sensor (LTR), testando diferentes fontes de luz (**Tab. 5**).

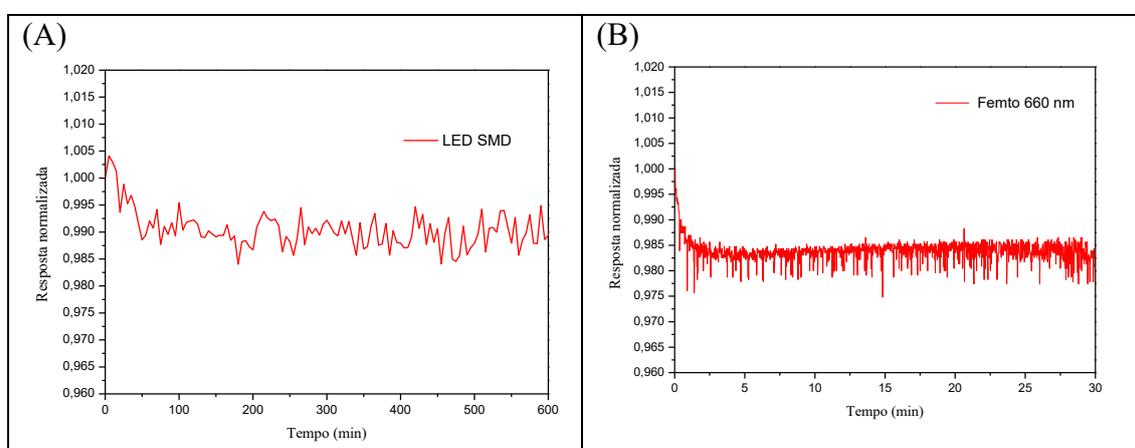
Tab. 5. Os diferentes parâmetros obtidos em cada sistema (sensor LTR + fonte de luz) em comparação com o espectrofotômetro Femto 600-s.

Parâmetro	LTR +			Femto
	LED 632	LED 635	Femto 665	
a	0,06943	0,04186	0,09296	0,01378
b	0,35155	0,37591	0,54402	0,49371
R ²	0,996	0,999	0,997	0,997
Faixa linear	0,10-5mg/L	0,10-3mg/L	0,04-3mg/L	0,05-1mg/L

A estabilidade do sinal analítico do fotômetro proposto foi criteriosamente avaliada em um experimento monitorado por 600 minutos, onde o sensor foi exposto à luz do LED. Este tempo avaliado diz respeito a autonomia da bateria empregada para alimentar o fotômetro, que foi estimada em 18 horas. A variação observada do sinal, em forma de

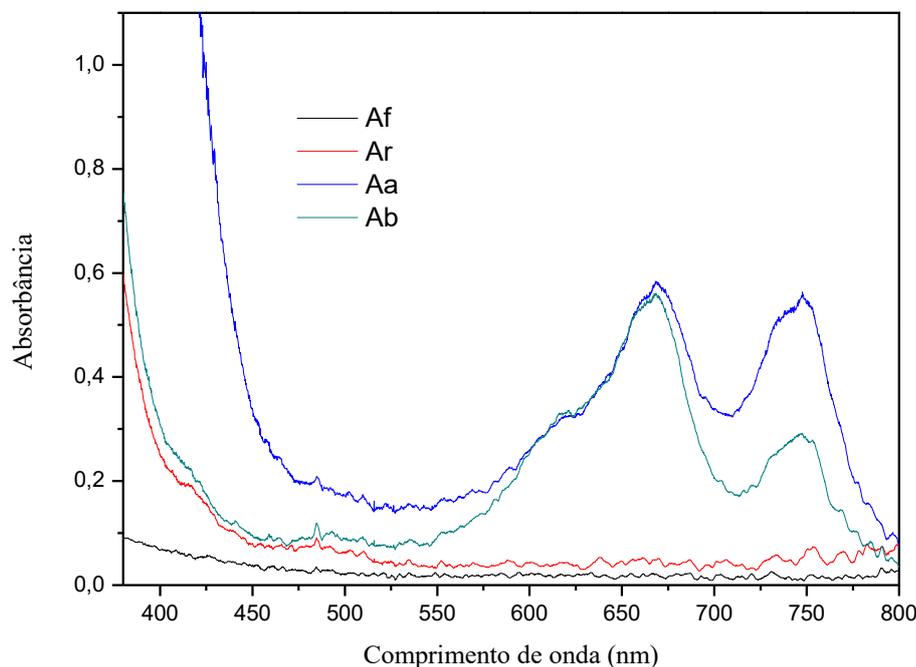
desvio padrão relativo, foi de 0,24%. Adicionalmente, o ruído gerado pelo dispositivo foi comparado com o espectrofotômetro UV-vis, utilizando uma fonte de luz monocromática deste equipamento (**Fig. 15**). Os sinais obtidos são compatíveis aos obtidos empregando o LED como fonte de luz, com desvio padrão relativo igual a 0,20 %. Isso indica que a variação do sinal do LED, mesmo alimentado por uma bateria de lítio, é equiparável àquela obtida com a fonte do espectrofotômetro. Este resultado evidencia que a eficiência do dispositivo proposto, que, ao integrar o sensor LTR e um LED apropriado, emerge como uma ferramenta promissora para aplicações analíticas qualitativas e quantitativas.

Fig. 15. Monitoramento do sinal vs tempo observado para sistema usando LTR e LED SMD com dados registrados com frequência 0,083 Hz a) e b) fonte do monocromador do espectrofotômetro e frequência de 1,083 Hz.



A determinação de sulfeto foi realizada empregando um procedimento que consiste na adição rápida e simultânea dos reagentes, sendo 0,15 mL de solução de DFD, 0,05 mL de FeCl_3 , 0,25 mL de bifosfato e 2,5 mL da amostra. A homogeneização do sistema ocorreu com leve agitação, evitando a volatilização do sulfeto. Embora a absorção possa ser medida pouco após o início da reação, especialmente para determinações *in situ*, a literatura frequentemente sugere um tempo de 3 a 10 minutos para o completo desenvolvimento da coloração⁴⁶. A **Figura 16** apresenta espectros obtidos em diferentes etapas do procedimento.

Fig 16. Espectros de absorção obtidos para amostra de efluente com nível de $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}$ abaixo do limite de detecção. Af (—) Amostra que passou por filtro H-PTFE 0,45 μm e diluída. Ar (—) Após adição de DFD e FeCl_3 . Aa (—) Amostra com adição de sulfeto e adição dos reagentes empregados no método (DFD e FeCl_3) e Ab (—) depois de adicionada solução de bifosfato.



É possível observar o perfil de absorbância do azul de metileno em cada caso. A banda de absorção que aparece 750 nm é discutida por autores diversos e pode estar relacionada à presença de íons Fe^{3+} e seu decréscimo, pela formação de fosfato férrico após adição de bifosfato. Diferentes estudos avaliaram o perfil de absorbância do corante frente às características do meio⁴⁷⁻⁴⁴. No escopo deste trabalho, o perfil de absorbância na faixa em torno de 635 nm está razoavelmente preservado, mesmo após adição do bifosfato.

A **Tabela 6** compara as características analíticas obtidas pelo fotômetro proposto com a espectrofotometria UV-vis. Observou-se que a sensibilidade do método proposto foi aproximadamente 24% menor em comparação com espectrofotômetro comercial UV-vis. Embora as características tenham mostrado uma ligeira inferioridade em relação ao método oficial, o sistema proposto oferece a vantagem de permitir determinações in situ, resultando em uma resposta mais rápida. Além disso, a capacidade de transmitir os sinais de forma autônoma pela internet é uma característica adicional do sistema. Essa funcionalidade contribui para a praticidade e eficiência do método, destacando sua aplicabilidade em ambientes onde a autonomia e a agilidade na obtenção de resultados são prioritárias.

Tab. 6. Comparação das características analíticas entre o fotômetro proposto e a espectrofotometria UV-vis (Femto 600-s).

	Equação da reta	Faixa linear (mg L⁻¹)	R²	LD (mg L⁻¹)
Fotômetro	A = 0,042 + 0,376C	0,10-3,00	0,996	0,08
Uv-vis	A = 0,014 + 0,494C	0,05-1,00	0,997	0,17

A resolução CONAMA que regulamenta a qualidade dos corpos d'água estabelece limites de 0,3 mg/L de sulfeto em água doce classe 3, isto é, água que pode ser destinada ao consumo humano — após alguma etapa de tratamento convencional — e de animais, à pesca e/ou recreação, não incluindo atividades como natação ou mergulho. Para efluentes, o limite especificado é de 1 mg/L. Com o limite de detecção alcançado, o dispositivo pode adequadamente quantificar as concentrações de sulfeto previstas para ambas as classificações. Outras categorias de águas estabelecem padrões de qualidade superior e preveem limite de 0,002 mg/L. As determinações das amostras obtidas são relacionadas na **Tabela 8**.

Tab. 8. Concentrações de sulfeto (mgL⁻¹) determinadas pelo método proposto e por espectrofotometria UV-VIS em amostras de água coletadas na Estação de Tratamento de Iturama e no Departamento Municipal de Água e Esgoto (DMAE) de Uberlândia. Amostras foram diluídas 5 vezes para adequação da faixa linear.

Amostra	Fotômetro (mg/L)	Uv-vis (mg/L)
A3 Iturama	6,1 ± 0,2	5,61 ± 0,01
A4 Iturama	3,7 ± 0,2	3,74 ± 0,01
A5 Iturama	3,1 ± 0,3	2,76 ± 0,02
A6 Uberlândia	2,0 ± 0,1	1,72 ± 0,01
A7 Uberlândia	1,5 ± 0,1	1,55 ± 0,01

Os resultados obtidos foram concordantes para o teste-t emparelhado em 95% de confiança ($t_{\text{crítico}} = 2,776$ e $t_{\text{calculado}} = 1,549$; (n=5)), isto é, as medidas obtidas para o sistema portátil e espectrofotômetro referem-se estatisticamente à mesma média. O limite de detecção calculado reafirma a otimização dos parâmetros de ganho e tempo de integração do sensor, minimizando ruído em amostras de branco analítico. A análise dos dados pode confirmar a confiabilidade do dispositivo, e atestar sua capacidade de fornecer resultados exatos e consistentes para a determinação de sulfeto em amostras reais de água provenientes de diferentes estações de tratamento. A variância entre as medidas, encontrada para o sistema portátil deve referir-se à estrutura reduzida e à inevitável movimentação entre as partes do fotômetro, sendo aceitável para medidas no local da

coleta da amostra. Medidas obtidas em curvas de calibração forneceram coeficiente de variação de 4,77 em pontos de concentração intermediária.

5. Conclusões

Os sensores testados, sobretudo os fotodiodos, mostraram potencial em ser implementados como detectores para medidas espectrofotométricas. Observando a melhor faixa de resposta de cada fotodiodo, o sensor LTR demonstrou poder atuar com características analíticas satisfatórias em todas as faixas do espectro visível e semelhantes às aquelas obtidas por instrumentos espectrofotométricos comerciais.

Adicionalmente à construção de dispositivos portáteis, os resultados obtidos para o sensor LTR comprovam aplicabilidade em substituição ao sistema de detecção de dispositivos com fonte própria de emissão de luz e totalmente funcional, onde os dados podem ser obtidos e exibidos diretamente pelo visor LCD integrado.

O desenvolvimento de dispositivos portáteis de baixo custo usando componentes de fácil acesso se mostra como caminho em grande potencial para a instrumentação em análise química de espécies de interesse ambiental. Sobretudo em métodos ópticos, a fácil integração entre sensores, LEDs, e microcontroladores permite o alcance de desempenho semelhante e, em alguns casos, melhores que os dispositivos convencionais, como demonstrado pelas determinações de sulfeto e ureia em amostras reais realizadas pelo método proposto.

O dispositivo final para determinação de sulfeto é modular e pode ter suas partes substituídas com facilidade. O LED, sensor e microcontrolador podem ser substituídos ou mesmo este último, reprogramado através do software Arduino-IDE. As características do dispositivo podem ser então adaptadas para qualquer aplicação analítica fotométrica.

6. Referências bibliográficas

1. Capella J V., Bonastre A, Campelo JC, Ors R, Peris M. IoT & environmental analytical chemistry: Towards a profitable symbiosis. *Trends in Environmental Analytical Chemistry*. 2020;27:e00095. doi:10.1016/j.teac.2020.e00095
2. Cadeado A, Machado C, Oliveira G, e Silva D, Muñoz R, Silva S. Internet of Things as a Tool for Sustainable Analytical Chemistry: A Review. *J Braz Chem Soc*. Published online 2022. doi:10.21577/0103-5053.20220048
3. Meira J, Matos G, Perdigão A, et al. Industrial Internet of Things over 5G: A Practical Implementation. *Sensors*. 2023;23(11). doi:10.3390/s23115199

4. Fitzpatrick DE, O'Brien M, Ley S V. A tutored discourse on microcontrollers, single board computers and their applications to monitor and control chemical reactions. *React Chem Eng.* 2020;5(2):201-220. doi:10.1039/C9RE00407F
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. Pap LG. An Inexpensive 3D-Printable Do-It-Yourself Visible Spectrophotometer for Online, Hybrid, and Classroom-Based Learning. *J Chem Educ.* 2021;98(8):2584-2591. doi:10.1021/acs.jchemed.0c01345
7. Cadeado ANS, Silva SG. Development of a portable optical device with a multi-channel spectrometer sensor for quantification of glycerol in wine: a maker approach for on-site analysis. *Analytical Methods.* 2023;15(35):4477-4484. doi:10.1039/D3AY00972F
8. Grazioli C, Dossi N, Cesaro F, Svirgelj R, Toniolo R, Bontempelli G. A 3D printed Do-It-Yourself miniaturized device with a sensor responsive at six different wavelengths for reflectance measurements on paper-based supports. *Microchemical Journal.* 2022;182. doi:10.1016/j.microc.2022.107857
9. Bluett S, O'Callaghan P, Paull B, Murray E. Robust off-grid analyser for autonomous remote in-situ monitoring of nitrate and nitrite in water. *Talanta Open.* 2023;7. doi:10.1016/j.talo.2022.100173
10. Jiang J, Chan A, Ali S, et al. Hydrogen Sulfide-Mechanisms of Toxicity and Development of an Antidote. *Sci Rep.* 2016;6. doi:10.1038/srep20831
11. Beauchamp RO, Bus JS, Popp JA, Boreiko CJ, Andjelkovich DA, Leber P. A Critical Review of the Literature on Hydrogen Sulfide Toxicity. *CRC Crit Rev Toxicol.* 1984;13(1):25-97. doi:10.3109/10408448409029321
12. Truong DH, Eghbal MA, Hindmarsh W, Roth SH, O'Brien PJ. Molecular Mechanisms of Hydrogen Sulfide Toxicity. *Drug Metab Rev.* 2006;38(4):733-744. doi:10.1080/03602530600959607
13. Wang F, Chapman PM. Biological implications of sulfide in sediment—a review focusing on sediment toxicity. *Environ Toxicol Chem.* 1999;18(11):2526-2532. doi:10.1002/etc.5620181120
14. American Public Health Association. Sulfide. 2017;(23). doi:https://doi.org/10.2105/SMWW.2882.096
15. Guenther EA, Johnson KS, Coale KH. Direct ultraviolet spectrophotometric determination of total sulfide and iodide in natural waters. *Anal Chem.* 2001;73(14):3481-3487. doi:10.1021/ac0013812
16. 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

17. Conama. RESOLUÇÃO CONAMA N° 357, DE 17 DE MARÇO DE 2005. Published online 2005.
18. Fojtíková P, Kahoun D, Boček J, Burian M, Kupka R, Schwarz J. Tracking AdBlue properties during tests of selective catalytic reduction (SCR) systems - the suitability of various analytical methods for urea content determination. *Int J Energy Res.* 2020;44(4):2549-2559. doi:10.1002/er.4921
19. Guan B, Zhan R, Lin H, Huang Z. Review of state of the art technologies of selective catalytic reduction of NOx from diesel engine exhaust. *Appl Therm Eng.* 2014;66(1-2):395-414. doi:10.1016/j.applthermaleng.2014.02.021
20. Barreto DN, Leal VG, Conrado JAM, et al. Performing reliable absorbance and fluorescence measurements with low budget - A tutorial for beginners. *Quim Nova.* 2021;44(9):1184-1191. doi:10.21577/0100-4042.20170758
21. O'Toole M, Diamond D. Absorbance Based Light Emitting Diode Optical Sensors and Sensing Devices. *Sensors.* 2008;8(4):2453-2479. doi:10.3390/s8042453
22. Garbovskiy YA, Glushchenko A V. Light Detectors Based on Semiconductors: Photoresistors, Photodiodes in a Photo-Galvanic Regime – Principles of Operation and Measurement. In: *A Practical Guide to Experimental Geometrical Optics.* Cambridge University Press; 2018:28-39. doi:10.1017/9781316758465.004
23. Desmarais L. *Applied Electro-Optics.* 1st ed. Prentice Hall; 1998.
24. Cesar Souza Machado C, da Silveira Petrucci JF, G. Silva S. An IoT optical sensor for photometric determination of oxalate in infusions. *Microchemical Journal.* 2021;168. doi:10.1016/j.microc.2021.106466
25. de Carvalho Oliveira G, Machado CCS, Inácio DK, Silveira Petrucci JF da, Silva SG. RGB color sensor for colorimetric determinations: Evaluation and quantitative analysis of colored liquid samples. *Talanta.* 2022;241. doi:10.1016/j.talanta.2022.123244
26. Cadeado ANS, Machado CCS, Costa MQ, Silva SG. A palm-sized wireless device for colorimetric nitrite determination in water. *Microchemical Journal.* 2022;183. doi:10.1016/j.microc.2022.108138
27. Greenawald LA, Boss GR, Snyder JL, Reeder A, Bell S. Development of an Inexpensive RGB Color Sensor for the Detection of Hydrogen Cyanide Gas. *ACS Sens.* 2017;2(10):1458-1466. doi:10.1021/acssensors.7b00396
28. Anzalone GC, Glover AG, Pearce JM. Open-source colorimeter. *Sensors (Switzerland).* 2013;13(4):5338-5346. doi:10.3390/s130405338
29. Santos VB dos, Guerreiro TB, Suarez WT, Faria RC, Fatibello-Filho O. Evaluation of turbidimetric and nephelometric techniques for analytical determination of n-acetylcysteine and thiamine in pharmaceutical formulations employing a lab-made portable microcontrolled turbidimeter and nephelometer. *J Braz Chem Soc.* 2011;22(10):1968-1978. doi:10.1590/S0103-50532011001000019

30. Santos VB dos, Guerreiro TB, Faria RC, Fatibello-Filho O, Suarez WT. Construction and application of a portable microcontrolled turbidimeter for the in situ determination of sulfate. *Quim Nova*. 2012;35(4):802-807. doi:10.1590/S0100-40422012000400027
31. da Silva Sousa D, Leal VG, dos Reis GT, da Silva SG, Cardoso AA, da Silveira Petrucci JF. An Automated, Self-Powered, and Integrated Analytical Platform for On-Line and In Situ Air Quality Monitoring. *Chemosensors*. 2022;10(11):454. doi:10.3390/chemosensors10110454
32. Yu Z, Meng R, Deng S, Jia L. An open-source handheld spectrometer for colorimetric and fluorescence analyses. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*. 2023;287. doi:10.1016/j.saa.2022.122072
33. Antela KU, Sáez-Hernández R, Cervera ML, Morales-Rubio Á, Luque MJ. Development of an automated colorimeter controlled by Raspberry Pi4. *Analytical Methods*. 2023;15(4):512-518. doi:10.1039/d2ay01532c
34. Otal EH, Kim ML, Dietrich S, Takada R, Nakaya S, Kimura M. Open-Source Portable Device for the Determination of Fluoride in Drinking Water. *ACS Sens*. 2021;6(1):259-266. doi:10.1021/acssensors.0c02273
35. Grazioli C, Faura G, Dossi N, et al. 3D printed portable instruments based on affordable electronics, smartphones and open-source microcontrollers suitable for monitoring food quality. *Microchemical Journal*. 2020;159. doi:10.1016/j.microc.2020.105584
36. Yulkifli, Dewantara KS, Sari MB, Ramli, Razi F, Handayani W. A Low-cost Digital Spectrophotometer for Heavy Metal Absorbance Measurements. *Instruments and Experimental Techniques*. 2023;66(1):147-155. doi:10.1134/S0020441223010256
37. Kolthoff IM, Belcher R, Stenger VA, Matsuyama G. Volumetric Analysis: Oxidation-reduction reactions. *Interscience Publishers*. Published online 1957.
38. Andrade JC de. Determinações iodométricas. *Revista Chemkeys*. 2018;(2):1-6. doi:10.20396/chemkeys.v0i2.9623
39. da Silva Souza D, Fernandes GM, Dias BC, Stefanelli Junior JR, Sequinel R, da Silveira Petrucci JF. A Green Analytical Methodology for Detecting Adulteration in Automotive Urea-SCR Products Using Microfluidic-Paper Analytical Devices. *Sustainability (Switzerland)*. 2022;14(6). doi:10.3390/su14063363
40. Bui DA, Hauser PC. Analytical devices based on light-emitting diodes - A review of the state-of-the-art. *Anal Chim Acta*. 2015;853(1):46-58. doi:10.1016/j.aca.2014.09.044
41. Wang Y, Fang Y, Liu H, et al. A Highly Integrated and Diminutive Fluorescence Detector for Point-of-Care Testing: Dual Negative Feedback Light-Emitting Diode (LED) Drive and Photoelectric Processing Circuits Design and Implementation. *Biosensors (Basel)*. 2022;12(9). doi:10.3390/bios12090764

42. Grundmann M. *The Physics of Semiconductors*. Springer International Publishing; 2016. doi:10.1007/978-3-319-23880-7
43. GIRALDO JD, RIVAS BL. DETERMINATION OF UREA USING p -N,N-DIMETHYLAMINO BENZALDEHYDE: SOLVENT EFFECT AND INTERFERENCE OF CHITOSAN. *Journal of the Chilean Chemical Society*. 2017;62(2):3538-3542. doi:10.4067/S0717-97072017000200023
44. Kuban Vlastimil, Dasgupta PK, Marx JN. Nitroprusside and methylene blue methods for silicone membrane differentiated flow injection determination of sulfide in water and wastewater. *Anal Chem*. 1992;64(1):36-43. doi:10.1021/ac00025a008
45. Reese BK, Finneran DW, Mills HJ, Zhu MX, Morse JW. Examination and Refinement of the Determination of Aqueous Hydrogen Sulfide by the Methylene Blue Method. *Aquat Geochem*. 2011;17(4-5):567-582. doi:10.1007/s10498-011-9128-1
46. Fogo JK, Popowsky M. Spectrophotometric Determination of Hydrogen Sulfide. *Anal Chem*. 1949;21(6):732-734. doi:10.1021/ac60030a028
47. Sartori RA, Morais LC de, Consolin-Filho N, Marques DD, Gessner F. Adsorção do corante azul de metileno em partículas de argilominerais: análise dos tamanhos das partículas. *Quim Nova*. 2011;34(4):584-588. doi:10.1590/S0100-40422011000400006

7. Apêndice

Fig. A1. a) Esquema de exemplo de conexão do sensor TSL2591 a um microcontrolador e b) para um módulo de fotorresistência. Para placas Arduino Uno, como na imagem, ou outras placas, a forma de conexão é a mesma para sensores digitais que usam protocolo I²C, desta forma, usando a dupla de *pins* SCL e SDA. Para o fotorresistor a entrada de sinal ocorre em *pin* analógico

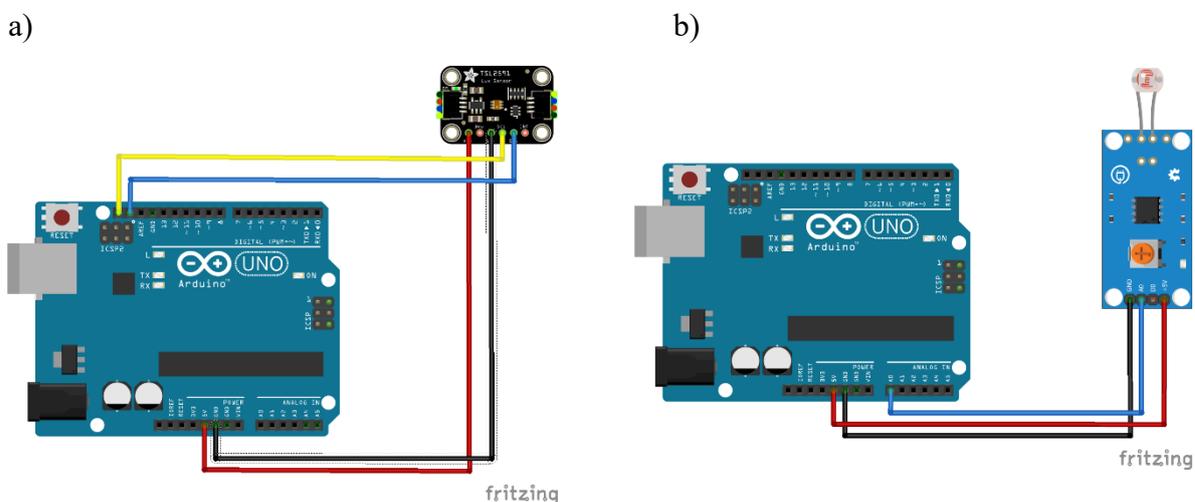


Fig. A2. Representação esquemática do uso do microcontrolador com alimentação de LED através dos *pins* de tensão constante.

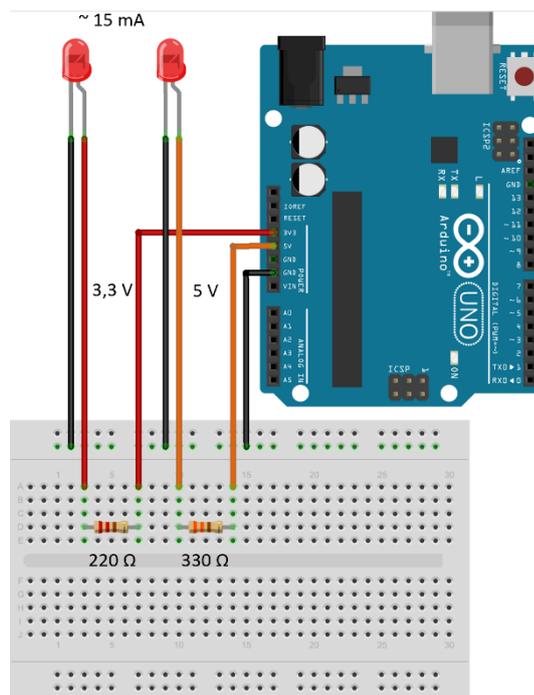


Fig. A3. Espectro de absorção da tartrazina

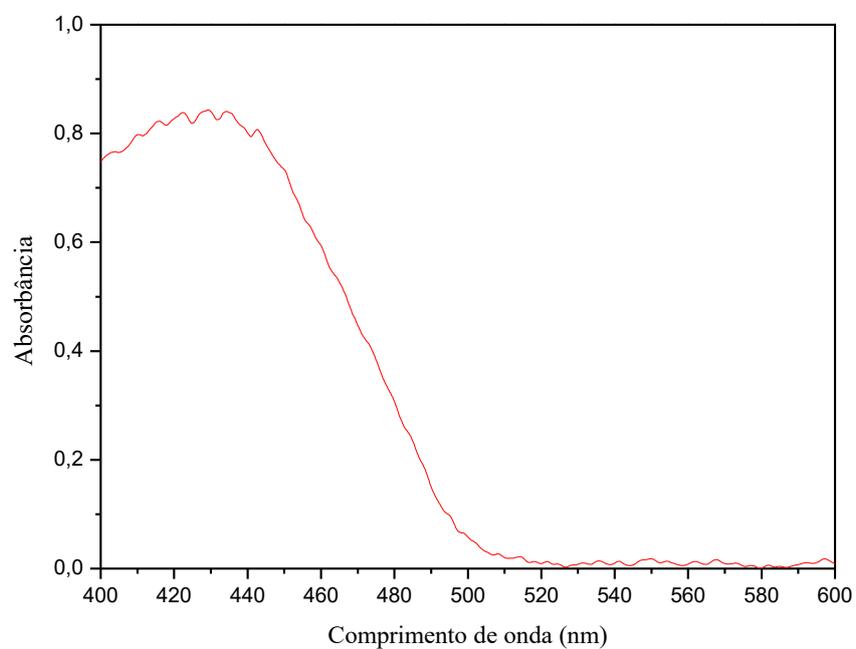


Fig. A4. Espectro de absorção do permanganato

