



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Química de Araraquara



Dissertação de Mestrado

**Desenvolvimento de equipamento multifuncional
portátil de baixo custo para determinações
fotométricas, turbidimétricas, nefelométricas e
fluorimétricas**

Rodrigo Alexandre Reis

Araraquara – SP
2014

Rodrigo Alexandre Reis

Desenvolvimento de equipamento multifuncional portátil de baixo custo para determinações fotométricas, turbidimétricas, nefelométricas e fluorimétricas

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto

***Araraquara
2014***

FICHA CATALOGRÁFICA

R375d Reis, Rodrigo Alexandre
Desenvolvimento de equipamento multifuncional portátil
de baixo custo para determinações fotométricas,
turbidimétricas, nefelométricas e fluorimétricas /
Rodrigo Alexandre Reis. – Araraquara : [s.n], 2014
70 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Química
Orientador: José Anchieta Gomes Neto

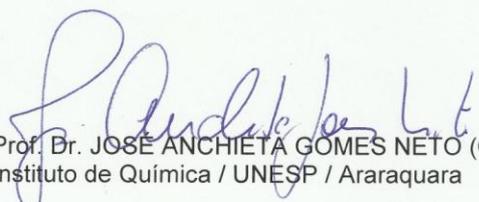
1. Química analítica. 2. Fotometria. 3. Turbidimetria.
4. Nefelometria. 5. Fluorimetria. I. Título.

RODRIGO ALEXANDRE REIS

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química, Universidade Estadual
Paulista, como parte dos requisitos para
obtenção do título de Mestre em
Química.

Araraquara, 17 de fevereiro de 2014.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. JOSÉ ANCHIETA GOMES NETO (Orientador)
Instituto de Química / UNESP / Araraquara



Profª. Drª. MARISA SPIRANDELI CRESPI
Instituto de Química / UNESP / Araraquara



Prof. Dr. JORGE LUIZ RAPOSO JUNIOR
Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia / UFGD / Dourados

Rodrigo Alexandre Reis

1 DADOS PESSOAIS

- 1.1 Data de nascimento: 02/05/1986
- 1.2 Sexo: Masculino
- 1.3 Nacionalidade: Brasileiro
- 1.4 Naturalidade: São Bernardo do Campo-SP
- 1.5 Estado civil: Solteiro
- 1.6 Filiação: Mauricio Alexandre Reis e Vera de Santana Reis
- 1.7 Profissão: Químico
- 1.8 E -mail: rodrigo_areis@yahoo.com.br
- 1.9 Carteira de Identidade: 25.579.817-9
- 1.10 CPF: 332.504.988-58
- 1.11 Endereço residencial: Rua Victor Lacorte, 1526, Santana – Araraquara-SP CEP: 14.801-460
- 1.12 Endereço profissional: Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Instituto de Química de Araraquara, Departamento de Química Analítica - Rua Professor Francisco Degni nº 55, Bairro Quitandinha – Araraquara, SP – Brasil. CEP: 14800-900. Telefone: (16) – 33019738
- 1.13 URL da home page: <http://www.iq.unesp.br>

2 FORMAÇÃO ACADÊMICA

- 2.1 Graduação em Química - Bacharelado
Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista - UNESP,
Araraquara-SP.
Período: 03/2006 – 12/2010
- 2.2 Mestrado em Química
Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista - UNESP,
Araraquara-SP.
Período: 03/2012 – 02/2014

COMUNICAÇÕES APRESENTADAS EM CONGRESSOS NACIONAIS

REIS, R. A.; MIRANDA, K.; GOMES NETO, J. A. Desenvolvimento de fotômetro/turbidímetro portátil e de baixo custo para determinação de enxofre e fósforo. 17º Encontro Nacional de Química Analítica – ENQA, BELO HORIZAONTE-MG, 2013.

REIS, R.A.; SEVERI, J. A.; VILEGAS, W. Atividade antioxidante de *Guapira graciliflora* (Vell.) Reitz (Nyctaginaceae). XXI Congresso de Iniciação Científica da UNESP. Rio Claro-SP, 2009.

REIS, R.A.; SEVERI, J. A.; VILEGAS, W. Variabilidade química de *Guapira opposita* (Vell.) Reitz (Nyctaginaceae). VI Simpósio e VI Reunião de Avaliação do Programa Biota/FAPESP. Araraquara-SP, 2008.

REIS, R.A.; SEVERI, J. A.; VILEGAS, W. Variabilidade química de *Guapira opposita* (Vell.) Reitz (Nyctaginaceae). XX Congresso de Iniciação Científica da UNESP. São José dos Campos-SP, 2008

REIS, R.A.; SEVERI, J. A.; VILEGAS, W. Variabilidade química de *Guapira opposita* (Vell.) Reitz (Nyctaginaceae). XX Simpósio de Plantas Medicinais do Brasil e X International Congress of Ethnopharmacology. São Paulo-SP, 2008

REIS, R.A.; SEVERI, J. A.; VILEGAS, W. Conservação e uso sustentável da diversidade de plantas do Cerrado e Mata Atlântica: Diversidade química e prospecção de Bioprodutos. III Workshop do NuBBE. Araraquara-SP, 2008.

REIS, R.A.; NEHME, C. J.; VILEGAS, W. Compostos apolares isolados e identificados por cromatografia gasosa no extrato hexânico das folhas de *Serjania* sp. (Sapindaceae) Will. XIX Congresso de Iniciação Científica da UNESP. Presidente Prudente - SP, 2007.

REIS, R.A.; NEHME, C. J.; VILEGAS, W. Compostos apolares isolados e identificados por cromatografia gasosa no extrato hexânico das folhas de *Serjania* sp. (Sapindaceae) Will. I Simpósio Paulista de Farmacognosia. Araraquara-SP, 2007.

Dedico este trabalho...

*Aos meus pais Mauricio e Vera e aos meus irmãos
Juliana e Mauricio Jr. pelo amor, incentivo, apoio,
paciência e compreensão.*

*À minha família e aos amigos pela presença
nos melhores momentos da minha vida.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. José Anchieta Gomes Neto pela orientação, aprendizado, confiança e pela oportunidade para desenvolver este trabalho.

Ao meu pai por me ajudar com seus conhecimentos de eletrônica.

Aos professores e servidores do Departamento de Química Analítica e da biblioteca pela atenção, disponibilidade e auxílio, em especial aos técnicos Ricardo e João.

Ao amigo Antônio Carlos pela grande contribuição neste trabalho e pela amizade.

Ao pessoal do laboratório GEA: Bruno, Jardes, Tiago, Marcos, Felipe, Alex, Kelber e Ariane pelas conversas descontraídas, convívio e amizade e por suas valiosas colaborações com auxílio em relatórios e em minha dissertação.

Aos amigos sempre presentes: Eduardo Küll, Cesão, Marli, Ric, Naira, Adalberto, Naiara, Felps, Carol Flores, Michel, Carol, Kajú, Lili, Jim, Jãozinho, Fernandinho, Rodrigão, Jão, Diogo, Martim, Zaia, Spyke, Alexander, Mantea, Wendell, Juninho, Gigante, Quatrochi, André Sambiasi, Clebão, Carlinhos, Paulinho, Inf, Filé, Renan, Simone, Japa, Piasi, Flávio, Tiagão, Thi Thi Thi, Aline, Cesar Leite, Cibele, Jabú, Maicon, Mari, Fleury, Wesley, Willian, Zanon, Brunão, Rafael Sierra, Deivão, Caminhão, Everton Jardim, Pepe, Coxinha, Pezão, Pedim, Guilherme Bessegato, Curumin, Zuia, Pablo, Liba, Letícia e Isabele.

Ao Instituto de Química da UNESP Araraquara e ao Programa de Pós Graduação pela qualidade do ensino e estrutura excelentes.

As bancas examinadoras (qualificação e dissertação).

A Capes pela bolsa concedida.

Epígrafe

“Ninguém é tão grande que não possa aprender, nem tão pequeno que não possa ensinar.”

Esopo

“Os professores abrem a porta, mas você deve entrar por você mesmo.”

Provérbio Chinês

“A mais profunda raiz do fracasso em nossas vidas é pensar: 'Como sou inútil e fraco'. É essencial pensar poderosa e firmemente, 'Eu consigo', sem ostentação ou preocupação.”

Dalai Lama

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

Marthin Luther King

Resumo

Foi desenvolvido um equipamento de baixo custo, portátil e multifuncional que integra num único dispositivo quatro técnicas analíticas: fotometria, turbidimetria, nefelometria e fluorimetria. Os principais componentes do equipamento proposto são: diodo emissor de luz (LED) como fontes de radiação; resistor dependente de luz (LDR) como fotodetector; multímetro digital como dispositivo de leitura; um bloco cilíndrico de Nylon preto. Para avaliar o desempenho do equipamento, fez-se a determinação de fósforo (fotometria) e de enxofre (turbidimetria) em fertilizante, de enxofre em material vegetal (nefelometria) e de quinina em água tônica (fluorimetria). As determinações também foram feitas em um equipamento comercial para fins comparativos. Para a determinação de fósforo pelo método do fosfovanadomolibdato, a faixa de trabalho foi de 0,07 a 6,52 mg L⁻¹ (r= 0,9944) e o limite de detecção foi de 0,06 mg L⁻¹. Para a determinação turbidimétrica de sulfato pelo método da precipitação de sulfato de bário, a calibração foi de 2,5 a 100 mg L⁻¹ (r= 0,9982), sendo o limite de detecção 0,23 mg L⁻¹. Na determinação nefelométrica de sulfato, a faixa linear foi de 0,2 a 1,8 mg L⁻¹ (r= 0,9948) e o limite de detecção de 0,10 mg L⁻¹. Na determinação fluorimétrica de quinina, a faixa linear foi de 0,16 a 8,0 mg L⁻¹ (r= 0,9982) e limite de detecção de 0,011 mg L⁻¹. Os resultados obtidos foram comparados com aqueles fornecidos por equipamentos comerciais e resultados concordantes foram observados ao nível de 95% de confiança. Materiais de referência foram analisados pelo equipamento proposto e os resultados para fósforo e enxofre foram concordantes com os respectivos valores certificados ao nível de 95% de confiança. Além do potencial analítico, o equipamento proposto apresenta utilidade como ferramenta didática. O aprendizado do conteúdo de métodos ópticos de análise pode ser estimulado quando há melhor visualização e entendimento dos componentes dos equipamentos e suas funções.

Palavras-Chave: Equipamento multifuncional. Fotometria. Turbidimetria. Nefelometria. Fluorimetria.

Abstract

A new portable, low cost and multifunctional equipment comprising four analytical techniques (photometry, turbidimetry, nephelometry and fluorimetry) in one single device was developed. The main components of the developed device are light emitting diode (LED) as radiation source, light-dependent resistor (LDR) as photodetector, digital multimeter as reading device, and a black plastic container. The performance of the device was checked by determining phosphorus in fertilizer (photometry), sulfur in fertilizer (turbidimetry), sulfur in vegetable samples (nephelometry) and quinine in tonic water (fluorimetry). All determinations were also made in commercial equipments for comparison purposes. The phosphovanadomolibdate method was employed for phosphorus determination within the 0.07 – 6.52 mg L⁻¹ concentration range ((r= 0.9944), and the detection limit was 0.06 mg L⁻¹. The precipitation of barium sulfate was employed for turbidimetric and nephelometric determination of sulfate. For the turbidimetric technique, the calibration range was in the 2.5 - 100 mg L⁻¹ (r= 0.9982), and the detection limit was 0.23 mg L⁻¹.

For nephelometry, calibration within 0.2 – 1.8 mg L⁻¹ (r= 0.9948) resulted in detection limit of 0.10 mg L⁻¹. The fluorimetric determination of quinine in the 0.16 – 8.0 mg L⁻¹ linear working range (r= 0.9982) resulted in 0.011 mg L⁻¹ detection limit. Results found by the proposed device were in agreement with those obtained by commercial equipments at 95% confidence level. Standard reference materials were also analyzed, and results for P and S were in agreement with certified values. Besides analytical capabilities, the proposed device may be useful for teaching. The learning goals of some optical techniques may be easier using easy-to-make instruments.

Keywords: Multifunctional equipment. Photometry. Turbidimetry. Nephelometry. Fluorimetry.

Lista de Figuras

Figura 1: Transições energéticas de uma substância excitada.	17
Figura 2: Absorção de luz em recipiente de passo óptico b.....	18
Figura 3: Espalhamento da radiação por partículas em suspensão. Em (A) a suspensão menos concentrada; em (B) mais concentrada.	22
Figura 4: Aumento do espalhamento da radiação por partículas em suspensão. Em (A) solução menos concentrada; em (B) mais concentrada.	23
Figura 5: Aumento da emissão da radiação por elementos fluorescentes. A incidência de luz UV excita moléculas com potencial fluorescente (Excitação). Uma vez excitada, as moléculas tendem a emitir a energia em forma de luz no processo de emissão (Relaxamento).	25
Figura 6: Diagrama representando um diodo polarizado.	26
Figura 7: Aparência de um LDR comum.	29
Figura 8: Cubeta utilizada nas determinações nefelométricas e fluorimétricas.	38
Figura 9: Espectro de emissão do LED RGB para a cor amarela.	43
Figura 10: Espectros de emissão dos LEDs utilizados no equipamento desenvolvido.	44
Figura 11: Corpo de Teflon primeiramente utilizado no equipamento.	45
Figura 12: Esquema contendo os principais componentes do equipamento desenvolvido em Teflon.....	45
Figura 13: Esquema contendo os principais componentes do equipamento desenvolvido em Nylon preto.	46
Figura 14: Componentes do equipamento desenvolvido, sendo (a) tampa e corpo do equipamento; (b) compartimento da amostra; (c) parafuso contendo (LDR); (d) parafuso contendo (LED); (e) fontes de radiação (LEDs) e (f) cubetas	46
Figura 15: Fotômetro/turbidímetro desenvolvido.	47
Figura 16: Curva analítica para permanganato empregando LED verde	47
Figura 17: Curva analítica para cobre empregando LED vermelho.	48
Figura 18: Curva analítica para fosfato empregando LED azul utilizando método fosfovanadomolibdato.	48
Figura 19: Curvas analíticas para fósforo empregando o equipamento proposto em três dias consecutivos, sendo o gráfico (1) = 1º dia, (2) = 2º dia e (3) = 3º dia.	50
Figura 20: Curvas analíticas para fósforo empregando o equipamento comercial em três dias consecutivos, sendo o gráfico (1) = 1º dia, (2) = 2º dia e (3) = 3º dia.	51

Figura 21: Curvas analíticas para sulfato empregando o equipamento proposto em três dias consecutivos, sendo o gráfico (1) = 1º dia, (2) = 2º dia e (3) = 3º dia.	55
Figura 22: Curvas analíticas para sulfato empregando o equipamento comercial em três dias consecutivos, sendo o gráfico (1) = 1º dia, (2) = 2º dia e (3) = 3º dia.	56
Figura 23: Curvas analíticas para sulfato empregando o equipamento proposto em três dias consecutivos, sendo o gráfico (1) = 1º dia, (2) = 2º dia e (3) = 3º dia.	60
Figura 24: Curvas analíticas para quinina empregando o equipamento proposto em três dias consecutivos, sendo o gráfico (1) = 1º dia, (2) = 2º dia e (3) = 3º dia.	63
Figura 25: Curvas analíticas para quinina empregando o equipamento comercial em três dias consecutivos, sendo o gráfico (1) = 1º dia, (2) = 2º dia e (3) = 3º dia.	64

Lista de Tabelas

Tabela 1: Intervalos de comprimento de onda e cores correspondentes a cada intervalo na região do visível.	20
Tabela 2: Materiais utilizados na fabricação de alguns tipos de LEDs e comprimentos de onda emitidos por cada semicondutor.	27
Tabela 3: Equações de reta e coeficientes de correlação obtidos no equipamento proposto.	49
Tabela 4: Equações de reta e coeficientes de correlação referentes a calibração em três dias diferentes obtidas no equipamento proposto e com o espectrofotômetro Femto 482 para determinação fotométrica.	52
Tabela 5: Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) referentes as curvas de calibração (expressos em mg L^{-1}) para determinação fotométrica.	52
Tabela 6: Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação ($n=3$) de fósforo em fertilizantes [% (m/m) de P_2O_5] obtidos no equipamento proposto e no equipamento comercial utilizando método fosfovanadomolibdato.	53
Tabela 7: Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação ($n=3$) de fósforo em material de referência certificado [% (m/m) de P_2O_5] obtidos no equipamento proposto e no equipamento comercial utilizando método fosfovanadomolibdato.	53
Tabela 8: Equações de reta e coeficientes de correlação referentes a calibração em três dias diferentes obtidas no equipamento proposto e com o espectrofotômetro Femto 482 para o método turbidimétrico.	57
Tabela 9: Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) obtidos no equipamento proposto e no equipamento comercial (expressos em mg L^{-1}) pelo método turbidimétrico para determinação de enxofre.	57
Tabela 10: Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação ($n=3$) de enxofre em fertilizante [% (m/m) de sulfato solúvel] obtidos no equipamento proposto e no equipamento comercial por turbidimetria pelo método da precipitação do sulfato de bário.	58
Tabela 11: Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação ($n=3$) de enxofre em materiais de referência certificados [% (m/m) de sulfato solúvel] obtidos no equipamento proposto e no equipamento comercial por turbidimetria pelo método da precipitação do sulfato de bário.	58
Tabela 12: Equações de reta e coeficientes de correlação obtidos para cada dia no equipamento proposto pelo método nefelométrico para determinação de enxofre.	61

Tabela 13: Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) obtidos no equipamento proposto (expressos em mg L^{-1}) para o método nefelométrico.	61
Tabela 14: Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação (n=3) de enxofre em materiais de referência certificados [% (m/m) de sulfato solúvel] obtidos no equipamento proposto e no equipamento comercial por nefelometria pelo método da precipitação do sulfato de bário.	61
Tabela 15: Equações de reta e coeficientes de correlação obtidos para cada dia no equipamento proposto e no equipamento comercial para o método fluorimétrico.	62
Tabela 16: Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) obtidos no equipamento proposto e para o equipamento comercial (expressos em mg L^{-1}) pelo método fluorimétrico para determinação de quinina.	62
Tabela 17: Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação fluorimétrica (n=3) de quinina (mg L^{-1}) obtidos no equipamento proposto e no equipamento comercial.	65

Lista de Abreviaturas

LED – Light Emiting Diode - Diodo Emissor de Luz

LDR – Light Dependent Resistor – Resistência Dependente de Luz

RGB – Red Green Blue – Vermelho Verde Azul

PWM – Pulse Width Modulation – Modulação por Largura de Pulso

LOD – Limit of Detection – Limite de Detecção

LOQ – Limit of Quantification – Limite de Quantificação

Uv-Vis – Ultravioleta –visível

Sumário

1. INTRODUÇÃO	16
1.1. Métodos espectrofotométricos de análise	16
1.1.1. Espectofotometria de absorção molecular Uv-Vis.....	18
1.1.2. Turbidimetria e nefelometria	21
1.1.3. Fluorimetria.....	24
1.2 LED como fonte de radiação	26
1.3 Multímetro como dispositivo de leitura	28
1.4 LDR como fotodetector	28
1.5 Portabilidade analítica	30
2. OBJETIVOS	37
2.1.1. Objetivos específicos	37
3. MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1 Projeto e construção do equipamento	38
3.2 Avaliação do equipamento construído	39
3.2.1. Outros equipamentos utilizados na avaliação.....	39
3.2.2. Reagentes e soluções	39
3.2.3. Preparo das curvas de calibração	41
3.2.4. Preparo de amostras	42
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
4.1 Avaliação das fontes de radiação	43
4.2 Construção do equipamento	44
4.3 Avaliação do equipamento	47
4.4 Determinação fotométrica: determinação de fósforo em fertilizante e em materiais certificados de referência	49
4.5 Determinação turbidimétrica: determinação de sulfato em fertilizante e em materiais certificados de referência	54
4.6 Determinação nefelométrica: determinação de sulfato em materiais certificados de referência	59
4.7 Determinação fluorimétrica: determinação de quinina em águas tônica comercial	62
5. Conclusão	66
Referências	67

1. INTRODUÇÃO

Técnicas espectroanalíticas que envolvem absorção, espalhamento e emissão de radiação eletromagnética são de grande importância no ramo das análises químicas. Exemplos da utilização destas técnicas são a espectrometria de absorção molecular Uv-Vis e técnicas de espalhamento como a turbidimetria e nefelometria que são amplamente utilizadas em análises de rotina de insumos agroindustriais (1) e a fluorimetria que pode ser empregada na determinação de compostos orgânicos com atividade biológica em fármacos (2).

O surgimento dos diodos emissores de luz (LEDs) permitiu a simplificação, miniaturização e a portabilidade de alguns equipamentos. Estes, no entanto, estão sempre voltados a aplicações específicas, contendo uma ou duas técnicas num único dispositivo.

Apesar do desenvolvimento tecnológico dos equipamentos que empregam tais técnicas, pouca atenção foi dada a multifuncionalidade instrumental. É possível utilizar um fotômetro como turbidímetro (detector a 180° em relação a fonte de radiação). Com um simples rearranjo instrumental, detector a 90° em relação a fonte de radiação, este mesmo equipamento pode ser empregado para nefelometria e fluorimetria, integrando quatro técnicas num único dispositivo. Assim, um equipamento que contenha estas técnicas é uma ferramenta analítica útil e atrativa não apenas para o setor industrial, mas também como recurso didático no ensino dos princípios teóricos envolvidos nessas técnicas.

1.1. Métodos espectrofotométricos de análise

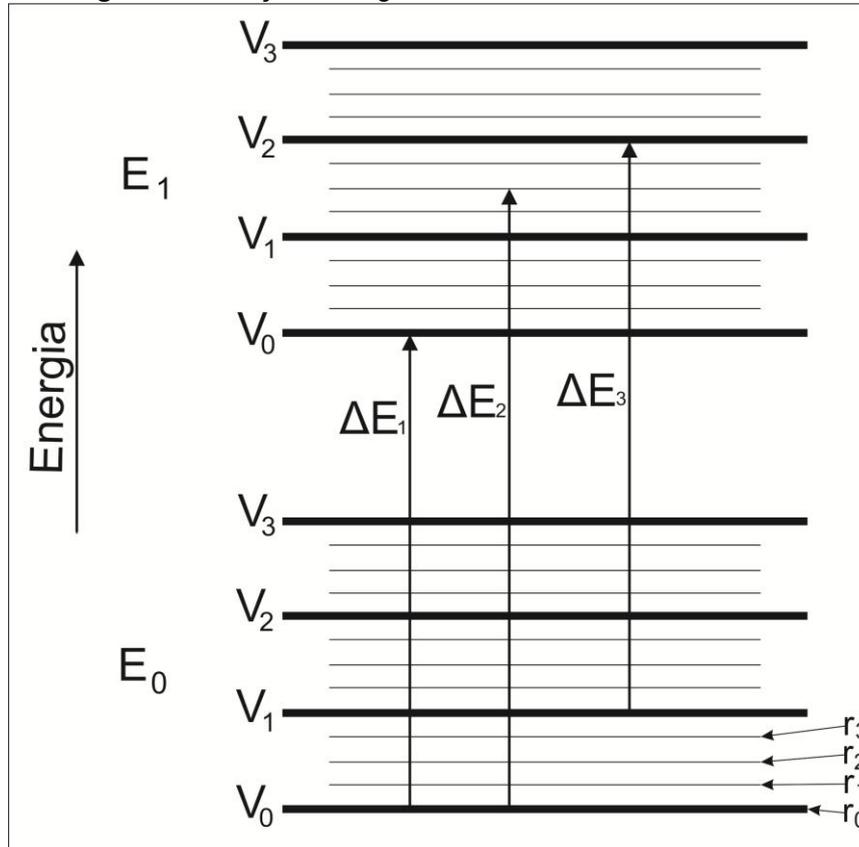
Métodos espectrométricos são baseados na interação da radiação eletromagnética com a matéria (3).

Quando a radiação eletromagnética atinge um meio material podem ocorrer os fenômenos de transição eletrônica, transições vibracionais e transições rotacionais, que tem energias quantizadas, logo pode-se descrever a energia de uma molécula que absorveu radiação eletromagnética por:

$$E_{total} = E_{eletrônico} + E_{vibracional} + E_{rotacional}$$

A figura 1 esquematiza a os níveis energéticos eletrônicos (E), vibracionais(V) e rotacionais (r), onde E_0 , V_0 e r_0 são os níveis fundamentais (3).

Figura 1: Transições energéticas de uma substância excitada.



Fonte: Próprio autor

A energia de uma radiação é expressa por:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

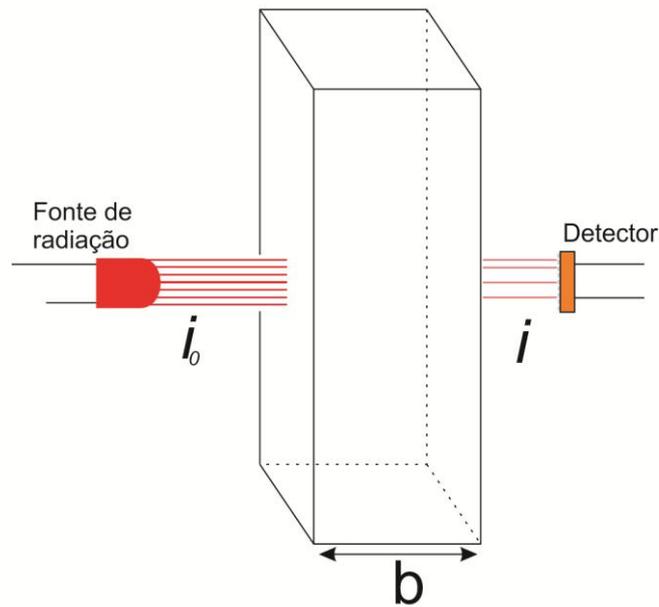
onde “h” é a constante de planck, “c” é a velocidade da luz e “λ” é o comprimento de onda da radiação (4).

Quando se trata de radiação no comprimento do ultravioleta-vísivel, alguns fenômenos como absorção, espalhamento e emissão são comuns em soluções. Explorando esses fenômenos pode-se obter informações qualitativas ou quantitativas de uma amostra.

1.1.1. Espectofotometria de absorção molecular Uv-Vis

A espectofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta-visível é uma técnica analítica que se baseia-se na absorção de radiação eletromagnética de um determinado comprimento de onda (λ) na região do ultravioleta próximo ou da região do visível por uma espécie absorvente supondo que esta esteja contida em um recipiente de passo óptico fixo (b), como ilustra a Figura 2.

Figura 2: Absorção de luz em recipiente de passo óptico b .



Fonte: Próprio autor

A radiação incidente sobre a amostra (i_0) é atenuada, sendo transmitida ao detector a parte da radiação não absorvida (i). Segundo estudos conduzidos por Lambert, quando energia radiante (luz) atravessa um meio transparente, a luz diminui exponencialmente com o aumento aritmético da espessura do meio que ela atravessa (4). Dessa forma pode-se escrever as observações em forma de lei diferencial:

$$-\frac{dI}{dl} = kb$$

onde “ I ” é a intensidade da luz incidente, “ b ” é a espessura do meio e “ k ” é um fator de proporcionalidade dependente do meio absorvente e do comprimento de onda incidente. Integrando e admitindo $I_t = I_0$, tem-se:

$$I_t = I_0 \times 10^{-kb} \quad (1)$$

onde “ I_t ” é a intensidade da luz transmitida, “ I_0 ” é a intensidade da luz incidente e “ b ” é a espessura do meio e “ k ” é um fator de proporcionalidade dependente do meio absorvente e do comprimento de onda incidente. O rearranjo dos termos resulta em:

$$\frac{I_t}{I_0} = 10^{-Kb} \quad (2)$$

onde “ K ” é o coeficiente de absorção definido como sendo o inverso da espessura necessária para que $I_t/I_0 = 0,1$. A absorção do meio é dada então por:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I_t}\right) \quad (3)$$

Anos mais tarde, Beer estudou o efeito da concentração de constituintes coloridos sobre a transmissão da luz e observou que a transmissão da luz que atravessa um meio tinha ligação direta com a concentração do constituinte colorido do meio (4), dessa forma tem-se:

$$I_t = I_0 \times 10^{-K'c} \quad (4)$$

combinando as equações 2 e 4 obtidas por Lambert e Beer, tem-se:

$$I_t = I_0 \times 10^{-abc}$$

onde “ a ” é o coeficiente de absorção e “ b ” é passo óptico e “ c ” é a concentração do analito. A combinação das leis é conhecida por lei de Lambert-Beer. A combinação das leis com a equação 3 pode ser escrita como sendo:

$$A = -\log \frac{i}{i_0} = abc$$

onde “A” é a absorvência da amostra; “a” é a absorvência do analíto; “b” é o passo óptico; “c” é a concentração do analíto.

Sabe-se que compostos absorvem energias específicas para que ocorra os fenômenos de transição, vibração ou rotação. Como a energia da radiação eletromagnética é dependente do comprimento de onda, como mostra a equação de Planck (equação 5), é possível concluir que cada composto absorve um comprimento de onda específico.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (5)$$

A tabela 1 mostra intervalos de comprimentos de onda e a cor da radiação, e as cores complementares de cada comprimentos de onda.

Tabela 1: Intervalos de comprimento de onda e cores correspondentes a cada intervalo na região do visível.

λ (nm)	Cor	Cor complementar
400 – 465	Violeta	Verde – amarelo
465 – 482	Azul	Amarelo
482 – 487	Azul – esverdeado	Alaranjado
487 – 493	Turquesa	Vermelho alaranjado
493 – 498	Verde	Vermelho
498 – 530	Verde azulado	Vermelho púrpura
530 – 559	Verde amarelado	Púrpura avermelhado
559 – 571	Amarelo – verde	Púrpura
571 – 576	Amarelo esverdeado	Violeta
576 – 580	Amarelo	Azul
580 – 587	Laranja amarelado	Azul
587 – 597	Alaranjado	Azul esverdeado
597 – 617	Laranja avermelhado	Turquesa
617 – 780	Vermelho	Turquesa

Fonte: JUDD (1950, p. 520)

A técnica pode ser utilizada tanto qualitativamente (análise do espectro de absorção da amostra) quando quantitativamente (determinação do analíto) (5).

1.1.2. Turbidimetria e nefelometria

Quando radiação é incidida sobre uma suspensão, diversos fenômenos como dispersão, absorção, reflexão e transmissão ocorrem. Partículas, átomos e agregados moleculares podem provocar dispersão de radiação se o diâmetro de suas partículas for de 1 a 1,5 vezes o comprimento de onda da radiação incidente. A dispersão de radiação por partículas é conhecida como efeito Tyndall (3). Turbidimetria e nefelometria são métodos fotométricos que se baseiam na dispersão da radiação por partículas em suspensão.

No método turbidimétrico mede-se a intensidade de radiação que chega ao fotodetector após ser dispersa por partículas em suspensão. Lord Rayleigh derivou a relação de radiação incidente e radiação dispersa levando em consideração diversos fatores como o tamanho da partícula, o comprimento de onda da radiação, propriedades dos centros de dispersão (3). Freunlich apresenta que, para um número N de partículas, a radiação dispersa é dada por:

$$I_d = I_0 \left(\frac{24\pi^3 v^2 N n^4}{\lambda^4} \right) \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)$$

onde " I_0 " é a radiação incidente, " n_2 " é o índice de refração do meio, " n_1 " é o índice de refração das partículas, " v " é o volume de uma partícula e " λ " é o comprimento de onda da radiação incidente. Com exceção do volume e do número de partículas, todos os outros termos são constantes, logo:

$$I_d = kNv^2$$

Considerando que " d " é a densidade das partículas e " c " a concentração, tem-se que $Nxv = c/d$, logo:

$$I_d = \frac{kcv}{d}$$

Quando a uma radiação com intensidade I_0 atravessa um meio capaz de dispersar luz, a intensidade de radiação transmitida é dada por:

$$I_t = I_0 \times 10^{-\tau b}$$

onde " I_t " é a intensidade da luz transmitida, " I_0 " é a intensidade da luz incidente e " b " é a espessura do meio e " τ " é a turbidez (3). Como " τ " é função da concentração, e I_t é função de " τ " e admitindo-se que $b = 1$, pode-se afirmar que:

$$\tau = -\log\left(\frac{I_t}{I_0}\right)$$

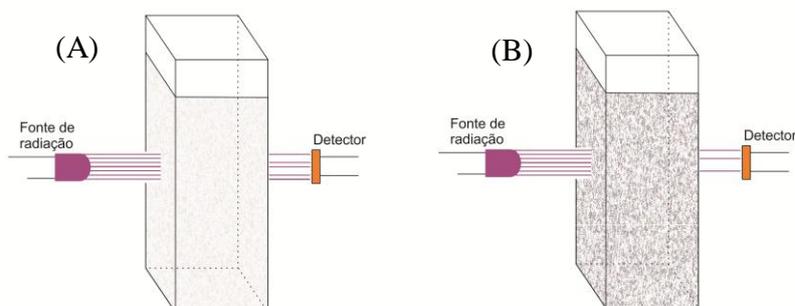
Que é muito parecido com a lei de Lambert-Beer:

$$A = -\log\left(\frac{I_t}{I_0}\right) = acb$$

Dessa forma é possível dizer que a turbidez de uma amostra é função da concentração da substância suspensa.

A turbidimetria é uma técnica analítica que se baseia no espalhamento de luz em um meio causado por partículas (suspensão ou colóides). Quanto maior o número de partículas na amostra, maior será o espalhamento da radiação e, portanto, menor será a quantidade de radiação que chegará ao detector (6). A Figura 3 ilustra o processo.

Figura 3: Espalhamento da radiação por partículas em suspensão. Em (A) a suspensão menos concentrada; em (B) mais concentrada.



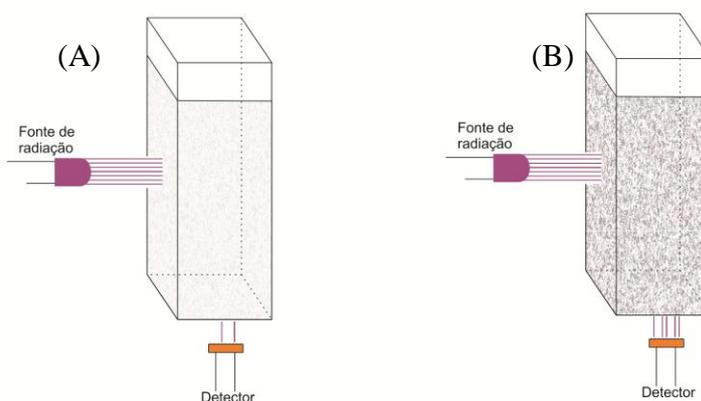
Fonte: Próprio autor

Este método se diferencia do método fotométrico pelas seguintes características: i) a amostra é uma suspensão ou suspensão coloidal com partículas dispersas uniformemente e ii) a radiação deve ter comprimento de onda próxima ao do tamanho das partículas ou colóides, independente da cor que esta apresenta.

Apesar da simplicidade, um dos desafios da técnica é a necessidade de um rígido controle de tempo no preparo das amostras e dos pontos da curva de calibração (formação da suspensão com distribuição uniforme das partículas). Para medida da turbidez de uma amostra pode-se utilizar equipamentos específicos (turbidímetros) ou espectrofotômetros (feixe simples ou duplo) (6).

A nefelometria é uma técnica de dispersão da luz em um meio, causada pelo espalhamento da radiação por partículas em suspensão (7). A Figura 4 ilustra o processo.

Figura 4: Aumento do espalhamento da radiação por partículas em suspensão. Em (A) solução menos concentrada; em (B) mais concentrada.



Fonte: Próprio autor

A radiação dispersa é proporcional a quantidade de partículas, ou seja, quanto mais partículas a amostra apresentar, maior será a radiação dispersada que chega ao detector. O arranjo instrumental é diferente da técnica turbidimétrica, sendo a fonte de radiação posicionada em ângulo de 90° em relação ao detector, de forma que somente a radiação refletida nesse ângulo chega ao detector (7).

1.1.3. Fluorimetria

Fluorimetria é o método fotométrico que se aplica a substâncias capazes de absorver radiação de determinado comprimento de onda e posteriormente emitir radiação de comprimento de onda maior (3;7). A(s) banda(s) emitida(s) pela substância podem ser utilizados como fins qualitativos. Com objetivos quantitativos, relaciona-se a intensidade de emissão com a concentração do composto fluorescente (3). De acordo com a lei de Beer, a absorção é dada por:

$$\frac{I_t}{I_0} = 10^{-acl}$$

Para compostos fluorescentes, tem-se que intensidade luminosa absorvida e não emitida pelo processo de emissão é dada por:

$$1 - \frac{I_t}{I_0} = 1 - 10^{-acl}$$

A intensidade de fluorescência é o produto entre a razão da energia radiante pelo rendimento quântico φ . Com a rearranjo dos termos, tem-se:

$$I_0 - I_t = I_0(1 - 10^{-acl})$$

Multiplicando pelo termo de rendimento quântico (φ), tem-se:

$$(I_0 - I_t)\varphi = \varphi I_0(1 - 10^{-acl})$$

A fluorescência de uma amostra é:

$$F = (I_0 - I_t)\varphi$$

Assim:

$$F = \phi I_0(1 - 10^{-acl})$$

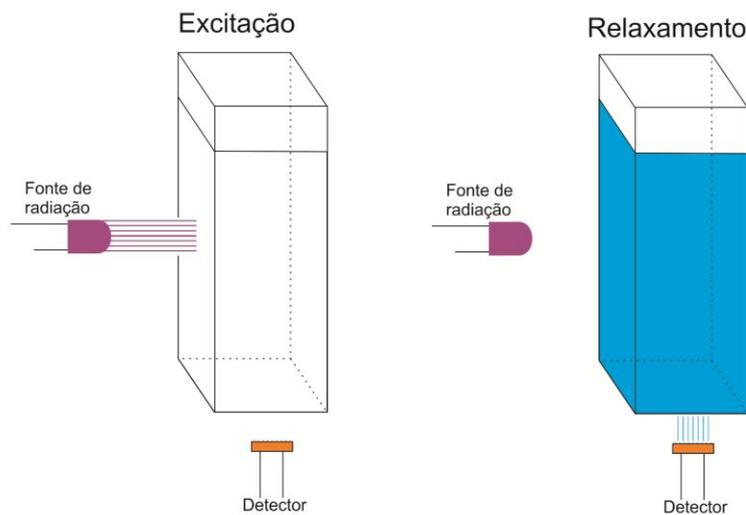
Para soluções muito diluída ($acl < 0,05$), a porção absorvida é muito pequena, logo pode-se concluir que:

$$F = k\phi I_0acl$$

onde “ k ” é uma constante instrumental. Dessa forma pode-se afirmar que a intensidade de fluorescência é proporcional a concentração da espécie fluorescente (3).

Um exemplo desse tipo de substâncias é a quinina que, ao absorver radiação na região do ultravioleta, emite cor azul. A Figura 5 ilustra o exemplo.

Figura 5: Aumento da emissão da radiação por elementos fluorescentes. A incidência de luz UV excita moléculas com potencial fluorescente (Excitação). Uma vez excitada, as moléculas tendem a emitir a energia em forma de luz no processo de emissão (Relaxamento).



Fonte: Próprio autor

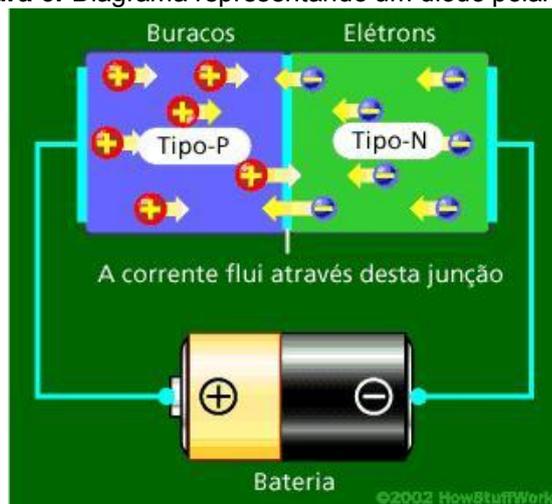
Quanto mais elevada a concentração do composto fluorescente na amostra, maior será a quantidade de radiação emitida que chega ao detector. Assim como a nefelometria, o arranjo instrumental é diferente, sendo a fonte de radiação posicionada em ângulo de 90° em relação ao detector.

1.2 LED como fonte de radiação

O LED é um dispositivo constituído de materiais semicondutores que possuem lacunas e elétrons livres. O número de lacunas e de elétrons livres em um semicondutor puro é igual, mas a adição de algumas impurezas (materiais dopantes) produz semicondutores com excesso de elétrons livres, chamados de semicondutores do tipo N, ou com excesso de lacunas, chamados de tipo P. Os diodos e transistores são construídos pela junção de semicondutores do tipo P e do tipo N (8).

No diodo existe apenas uma junção N-P, que quando submetidas a uma diferença de potencial negativa do lado N e positiva do lado P, os elétrons livres do lado N e as lacunas do lado P são empurrados pelo campo elétrico em direção à junção (Figura 6) (8). Na recombinação há liberação de uma quantidade de energia na forma de fóton, ou seja, ocorre a emissão de luz.

Figura 6: Diagrama representando um diodo polarizado.



Fonte: <http://blogluminescencia.blogspot.com.br/p/led.html>

A cor da luz emitida depende apenas da energia que é liberada, como mostra a equação Planck:

$$E = h\nu \quad (1)$$

Porém a frequência é igual ao quociente da velocidade da luz pelo comprimento de onda, logo:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (2)$$

Combinando as equações (1) e (2), tem-se:

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

Como a energia que pode ser absorvida pelos elétrons é função do semicondutor e do material dopante escolhido, a cor emitida pelo diodo é determinada pelo material semicondutor e pelo material escolhido como dopante.

.A Tabela 2 apresenta os diferentes materiais utilizados como dopantes para obtenção das diferentes cores de emissão em LEDs.

Tabela 2: Materiais utilizados na fabricação de alguns tipos de LEDs e comprimentos de onda emitidos por cada semicondutor.

Cor	Comprimento de onda (nm)	Voltagem (ΔV)	Material semicondutor
Infravermelho	$\lambda > 760$	$\Delta V < 1.9$	Arseneto de gálio (GaAs) Alumínio arseneto de gálio (AlGaAs)
Vermelho	$610 > \lambda > 760$	$1.63 < \Delta V < 2.03$	Alumínio arseneto de gálio (AlGaAs) Fosfeto de arsenieto de gálio (GaAsP) Alumínio gálio fosfeto de índio (AlGaInP) Gálio (III) fosforeto(GaP)
Laranja	$590 > \lambda > 610$	$2.03 < \Delta V < 2.10$	Fosfeto de arsenieto de gálio (GaAsP) Alumínio gálio fosfeto de índio (AlGaInP) Gálio (III) fosforeto(GaP)
Amarelo	$570 > \lambda > 590$	$2.10 < \Delta V < 2.18$	Fosfeto de arsenieto de gálio (GaAsP) Alumínio gálio fosfeto de índio (AlGaInP) Gálio (III) fosforeto(GaP)
Verde	$500 > \lambda > 570$	$1.9 < \Delta V < 4.0$	Índio nitreto de gálio (InGaN) Alumínio gálio fosfeto de índio (AlGaInP) Gálio (III) fosforeto(GaP) Alumínio fosfeto de gálio (AlGaP)
Azul	$450 > \lambda > 500$	$2.48 < \Delta V < 3.7$	Seleneto de zinco (ZnSe) Índio nitreto de gálio (InGaN)
Violeta	$400 > \lambda > 450$	$2.76 < \Delta V < 4.0$	Índio nitreto de gálio (InGaN)
Ultravioleta	$\lambda < 400$	$3.1 < \Delta V < 4.4$	Diamante Nitreto de boro (BN) Nitreto de alumínio (AlN) Alumínio nitreto de gálio (AlGaIn) Alumínio nitreto de índio e gálio (AlGaInN)
Branco	Amplio espectro	$\Delta V = 3.5$	Diodo azul/violeta com fosforo amarelo

Fonte: BUITRAGO, 2012

O LED apresenta diversas características interessantes como: feixe de radiação com estreita faixa de comprimentos de onda; quase toda a energia fornecida para o LED é convertida em luz; vida útil longa (100.000 horas ou mais); opera com baixa tensão (1,6 a 3,3 V) tornando-o ideal para utilização em circuitos eletrônicos que operam a baixas tensões; acende e apaga em alta frequência o que possibilita sua utilização na transmissão de dados digitais (9).

1.3 Multímetro como dispositivo de leitura

Um Ohmímetro é um instrumento de medida elétrica que mede a resistência elétrica (10), ou seja, a oposição à passagem da corrente elétrica.

O modelo original de um ohmímetro provinha de uma pequena bateria que aplica uma tensão à uma resistência. É usado um galvanômetro para medir a corrente elétrica através da resistência. A escala do galvanômetro era marcada em ohms, porque a tensão fixa da bateria garantia que, conforme a resistência diminuísse, a corrente através do medidor aumentaria (10).

Um tipo de ohmímetro mais preciso possui um circuito eletrônico que fornece uma corrente constante “*i*” através da resistência, e outro circuito mede a tensão “*V*” (o *V* é usado pela física, mas os técnicos em eletrônica usam “*E*” ou “*U*”) sobre a resistência (10). De acordo com a seguinte equação, derivada da Lei de Ohm, o valor de resistência é dada por:

$$U = Rxi$$

onde “*U*” é a tensão, “*R*” é a resistência e “*i*” é a corrente.

1.4 LDR como fotodetector

Também chamado de célula fotocondutiva, ou ainda de fotoresistência, o LDR é um componente constituído de material semicondutor (o sulfeto de cádmio (CdS) ou o sulfeto de chumbo (PbS)) (11). O processo de construção de um LDR consiste na conexão do material fotossensível com os terminais, sendo que uma fina camada é simplesmente exposta à incidência luminosa externa. A resistência varia linearmente com a intensidade de luz incidente, obedecendo a equação:

$$R = L \cdot a \cdot C$$

Onde “R” é a resistência, “L” é a luminosidade em Lux, “C” e “a” são constantes dependentes do processo de fabricação e material utilizado.

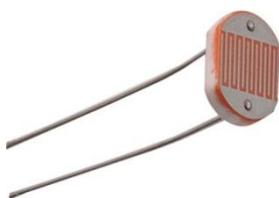
A energia luminosa desloca elétrons da camada de valência para a de condução (mais longe do núcleo), aumentando a disponibilidade de elétrons (aumento da corrente), diminuindo a resistência, conforme lei de Ohm (12).

$$U = Rxi$$

onde “U” é a tensão em Volts, “R” é a resistência em Ohms e “i” é a corrente em Amperes. É possível observar que, a uma tensão constante, “R” e “i” são grandezas inversamente proporcionais, ou seja, quando uma aumenta, a outra tende a diminuir.

Aplicando a lei de Ohm a um LDR quando se incide luz sobre o mesmo, o aumento de elétrons livres e elétrons fracamente presos ao núcleo devido a energia dos fótons faz com que a corrente aumente, o que conseqüentemente diminui a resistência. A Figura 7 ilustra a imagem de um LDR comercial.

Figura 7: Aparência de um LDR comum.



Fonte: <http://www.te1.com.br/2011/03/circuito-sensor-luz-ldr>

A radiação proveniente do LED que atravessa a cela é atenuada, sendo que parte desta sofre absorção ou dispersão pelas espécies presentes na amostra, provocando um aumento da resistência do LDR.

Medidas de resistência podem ser convertidas em condutância pela relação:

$$G = \frac{1}{R} \quad (1)$$

onde “G” é a condutância e “R” o valor da resistência medida (9).

O valor do branco analítico corresponde ao valor de 100% de transmitância que equivale a condutância máxima. Dessa forma, condutâncias podem ser convertidas em absorbâncias, empregando as relações abaixo, onde: T_0 = transmitância do branco analítico; T = transmitância das amostras; $G_{amostra}$ = condutância das amostras e G_{branco} = condutância do branco analítico, como mostra a equação abaixo:

$$A = -\log \frac{T}{T_0} = -\log \frac{G_{amostra}}{G_{branco}} \quad (2)$$

1.5 Portabilidade analítica

A portabilidade analítica é tida como a capacidade de um procedimento, método ou técnica ser utilizado para amostragem, determinação ou análise química *in situ*, independentemente da forma em que a amostra se apresenta. A portabilidade consiste em desempenhar análises antes feitas apenas com equipamentos de bancada com a mesma precisão e exatidão, mas com aparelhos simples e que podem ser levados a campo (13).

As análises químicas conduzidas *in situ* são muito importantes nas atividades de fiscalização. Estas medidas minimizam a possibilidade de contaminação das amostras e facilitam o controle de qualidade. De posse de instrumentos portáteis, ou até mesmo de laboratórios móveis, que forneçam resultados analíticos rápidos, o fiscal dispõe de informações preliminares que determinarão se uma amostra deve ou não ser enviada ao laboratório para ser analisada pelo método oficial.

Deve-se destacar que já são encontrados fotômetros simples e de baixo custo que empregam LED como fonte de radiação, contudo as suas configurações impossibilitam seu transporte. O desenvolvimento de um “kit” para análise rápida não é tarefa fácil: a dificuldade reside na sensibilidade limitada dos métodos envolvidos e/ou dos equipamentos de medida ou mesmo na falta de seletividade de ambos. Todavia, projetar um “kit” para algumas espécies químicas é viável como, por exemplo, para determinar P total (14), P solúvel em água, P solúvel em citrato neutro de amônio, P solúvel em ácido cítrico, ou mesmo determinar P na forma de fosfito (15). O desafio está em projetar um equipamento portátil, de baixo custo, que seja

robusto e tenha possibilidade de efetuar a determinação de vários analitos por meio de diferentes procedimentos.

Equipamentos ou sistemas portáteis tem, em sua maioria, uma desvantagem em relação a equipamentos de bancada: eles requerem muito mais tecnologia para que seu tamanho seja relativamente pequeno, possibilitando seu transporte e montagem. Assim um equipamento portátil deve apresentar estabilidade ao transporte (não conter componentes que possam sair do lugar, descalibrar ou quebrar) mediante troca de local e/ou ambiente. A tecnologia para fabricar componentes com tais características existe, tendo como exemplos LED, LDR, fotodetectores, integrados de liga de silício e germânio, entre muitos outros.

Na literatura são descritos diversos equipamentos baseados em LEDs como fonte de radiação e algum tipo de fotodetector de estado sólido como detector. Esses equipamentos podem ser microcontrolados ou não, podendo alguns deles trabalhar com sistemas de fluxo.

Em 1973, FLASCHKA e colaboradores realizaram os primeiros trabalhos utilizando LED como fonte de radiação em medidas de absorbância tendo um fototransistor como detector (16).

Em 1976, ANFALT e colaboradores apresentaram um titulador fotométrico usando LED como fonte de radiação, com célula de fluxo, utilizando dois fotodiodos e duas lentes para variar o caminho ótico e gerar feixe duplo (17).

Em 1996, HAUSER e GATES, utilizaram um sistema contendo LED como fonte de radiação, um fotodiodo como detector e sistema de injeção de fluxo para determinações fotométricas em aulas práticas de química analítica (18). No mesmo ano, ARAÚJO e colaboradores apresentam o fotômetro de LED e baixo custo para determinações na área de análises clínicas de albumina, uréia, colesterol hemoglobina, ácido úrico e glicose, obtendo resultados concordantes ao nível de 95% de confiança. Foram observados coeficientes de correlação maiores que 0,99 quando se construiu curvas de calibração de KMnO_4 (1,0 a 15,0 mM) e CuSO_4 (1,0 a 120 mM) para avaliação da resposta do detector. O equipamento apresenta possibilidade de acoplamento de sistema em fluxo, sendo um grande atrativo para atividades de monitoramento (19).

Em 1998, SHIMAZAKI, FUJIOKA e IWATSUKI publicaram um trabalho sobre o uso da transformada de Fourier na obtenção de sinal em um colorímetro portátil, com fotodiodos como detectores acoplados a um microcomputador para a aquisição

de sinais. Obtiveram no trabalho dois intervalos lineares distintos obtidos por métodos diferentes na determinação de ferro (um de 0,0 a 0,2 mg L⁻¹ e outro de 0,0 a 4,0 mg L⁻¹ Fe) com coeficientes de correlação maiores que 0,99. Os resultados obtidos para amostras foram concordantes ao nível de 95% de confiança em comparação com outras duas técnicas (F AAS e ICP AES) (20).

Em 1999, HIGUCHI e colaboradores construíram um aparelho portátil para determinações “*in situ*” de nitrogênio, utilizando um sistema de injeção em fluxo. O aparelho possuía LED como fonte de radiação, um filtro de interferência, injetor de amostra, entre outros componentes, acoplados a um microcomputador para aquisição de sinal e controle do sistema de fluxo. Curvas de calibração de 0 a 1,0 mg L⁻¹ NO₃⁻ e 0 a 100 µg L⁻¹ NO₂⁻, com coeficientes de correlação maiores que 0,99 foram obtidos e o equipamento apresentou uma frequência analítica de 40 a 50 amostras por hora. Os resultados obtidos no sistema foram concordantes ao nível de 95% de confiança com os encontrados por sistema em fluxo (21).

Em 2000, ROSSI, HE e TUBINO propuseram um aparelho simples de baixo custo e portátil para determinações colorimétricas quantitativas. O aparelho foi feito de teflon preto, possuía uma lâmpada de 15 W como fonte de radiação, um filtro verde para limitar o comprimento de onda emitido e um LDR como detector, tendo um multímetro como medidor. Curvas de calibração de 10 a 70 µmol L⁻¹ V foram obtidas com coeficiente de correlação linear superiores a 0,99. Resultados obtidos em amostras foram concordantes ao nível de 95% de confiança em relação a resultados obtidos por um espectrofotômetro comercial (22).

Em 2000, ROCHA e colaboradores utilizaram um sistema em fluxo explorando a multicomutação para a especiação de nitrogênio em água. A fonte de radiação utilizada foi um LED bicolor (verde e vermelho) e o detector foi um fotodiodo. Curvas de calibração de NO₂⁻ (0,025 a 1,0 mg L⁻¹), NO₃⁻ (0,1 a 5,0 mg L⁻¹) e NH₄⁺ (0,1 a 2,0 mg L⁻¹) foram obtidas com coeficientes de correlação superiores as 0,99. Os resultados obtidos em amostras foram concordantes ao nível de 95% de confiança em comparação aos obtidos através de análise por injeção em fluxo e cromatografia (23).

Em 2001, ORPWOOD e HARGAN patentearam um colorímetro portátil que utilizava o LED como fonte de radiação e um fotodiodo como detector, para análise de nível de hemoglobina em amostras de sangue (24).

Em 2002, DASGUPTA e colaboradores propuseram um método de determinação de arsênio em água potável pelo método do azul de molibdênio em um aparelho simples utilizando LED como fonte de radiação e um injetor de fluxo. A curva de calibração apresentou um intervalo linear de 15 a 2400 $\mu\text{g L}^{-1}$. Testes de adição e recuperação mostram recuperações de 92,5% a 108,1% (25). No mesmo ano, FERNANDES e REIS descreveram um fotômetro de baixo custo utilizando LED como fonte de radiação, com o objetivo de realizar a determinação simultânea de ortofosfato e amônio utilizando sistema em fluxo e multicomutação, sendo os resultados concordantes ao nível de 95% de confiança quando comparados com cromatografia líquida. Os limites de detecção foram de 7,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para a amônia e 17,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o ortofosfato (26).

Em 2003, MATIAS, VILLA e TUBINO desenvolveram um reflectômetro simples, de baixo custo para medidas de colorimetria de reflectância difusa, utilizando um LED verde como fonte de radiação e LDR como detector para análises quantitativas. Para avaliação do equipamento, uma solução de níquel, precipitado na forma de $\text{Ni}(\text{DMG})_2$. O LED e o LDR estavam posicionados num ângulo de 90° entre si, e 45° com o plano. A curva de calibração teve intervalo linear de 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ a 1,25 mmol L^{-1} Ni. Os resultados para as amostras foram concordantes ao nível de 95% de confiança quando comparados com método gravimétrico (27).

Em 2004, SUZUKI e colaboradores desenvolveram um colorímetro portátil, utilizando um LED tricolor (azul, verde e vermelho) que foi testado com sucesso na determinação de ferro e nitrito em água de rio. No trabalho, utilizava-se um microcomputador acoplado ao sistema que controlava todo o sistema, incluindo o LED. Os limites de detecção para nitrito e para o ferro foram de 0,7 $\mu\text{g L}^{-1}$. Os resultados obtidos foram comparados com os de um espectrofotômetro de duplo feixe e um espectrômetro de absorção atômica de chama, sendo os resultados concordantes entre si ao nível de 95% de confiança (28).

Em 2005, SILVA e colaboradores desenvolveram um fotômetro multi-led microcontrolado portátil e de baixo custo tendo um fototransistor como detector. O equipamento foi utilizado para medir Fe pelo método da 1,10-fenantrolina em fármacos (xaropes) (29). A curva de calibração teve intervalo linear de 2,0 a 10,0 mg L^{-1} Fe.

Em 2006, FERES JUNIOR propôs dois fotômetros, um utilizando o fotodiodo e o outro o fototransistor como detector. Ambos eram acoplados em células de fluxo

utilizando multicomutação e um computador para controle da célula. A utilização dos equipamentos para determinação de vários ânions e cátions apresentou curvas de calibração com coeficientes superiores a 0,99 e os resultados apresentaram concordância ao nível de 95% de confiança quando comparados com método de referência (30). No mesmo ano, CHAGAS desenvolveu um equipamento para análise de água em combustíveis baseado em LED na região do infravermelho próximo e LDR como fotodetector. A faixa linear de trabalho se deu 2% a 12% de água no álcool combustível e de 20% a 30% de álcool em gasolina. Todos os resultados obtidos pela análise de amostras foram concordantes ao nível de 95% de confiança (31).

UGUCIONE E CARDOSO, em 2007, desenvolveram um sensor de absorvância em célula de fluxo, utilizando LED vermelho como fonte de radiação e um fotodiodo como detector. O sensor foi testado pela determinação colorimétrica de azul de metileno e amônio pela reação de Berthelot, obtendo um limite de detecção de 125,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ (32).

Em 2008, SILVA desenvolveram um equipamento de baixo custo baseado em LED como fonte de radiação e com outro LED como fotodetector e exploraram a multicomutação em fluxo para utilização de procedimentos automatizados de análise. Curvas de calibração obtiveram intervalos lineares de 0,1 a 0,8 $\text{mg L}^{-1} \text{PO}_4^{3-}$ e coeficientes de correlação maiores que 0,99 (33). No mesmo ano, GAIÃO e colaboradores desenvolvem um fotômetro de baixo custo microcontrolado para determinações em gasolina na região do infravermelho próximo. As curvas de calibração foram feitas em função da porcentagem de adulterante sendo que essas compreendiam um intervalo de 2,0% a 7,0% (v/v) de adulterante, tendo estas coeficiente de correlação superior a 0,98. Os resultados para amostras de gasolina eram concordantes com resultados obtidos em espectrômetro de infravermelho próximo ao nível de 95% de confiança (34).

Em 2009, SOROURADDIN e SAADATI propuseram um colorímetro portátil, barato e de simples construção, que possui como detector um LDR. Este mostrava os princípios básicos de colorimetria, relacionando a intensidade da luz diretamente com a resistência medida, obtendo coeficientes de correlação maiores que 0,99 e foi empregado na determinação de permanganato, ferro e ericromo T (35). Ainda em 2009, VERAS e colaboradores propõem um fotômetro utilizando um LED de luz branca, um CD como rede de difração e um fototransistor como detector utilizado na

determinação de corantes alimentícios e ferro, obtendo resultados concordantes ao nível de 95% de confiança com resultados obtidos em outros dois espectrofotômetros comerciais (36). Ainda no mesmo ano, FERNANDES e colaboradores desenvolvem um equipamento baseado em LED como fonte de radiação para quantificação de selênio em águas naturais por análise em fluxo. A curva de calibração apresentou intervalo linear de 0,01 a 0,50 mg L⁻¹ Se com coeficiente de correlação 0,99. Com uma frequência analítica de 23 amostras por hora, o novo procedimento empregando o equipamento desenvolvido na determinação desse analito mostrou-se promissor (37).

Em 2010, ROHIT, KANWAR e RAO propuseram um fotômetro para determinação de fluoreto em água potável utilizando um fotodiodo como detector. O trabalho desenvolvido compara a utilização de três tipos de medida: corrente, voltagem e resistência. Todos os resultados foram comparados entre si e não possuíam diferenças significativas ao nível de 95% de confiança, sendo a opção mais simples a de resistência, que foi preferível para a determinação de fluoreto (38). No mesmo ano, CARDOSO apresentou dois equipamentos simples e de baixo custo baseado em LED como fonte de radiação e LDR como fotodetector para determinação de fósforo em insumos agropecuários. Com intervalo linear de 0,2 a 1,6 mg L⁻¹ P e coeficientes de correlação superiores a 0,99 (39).

Em 2011, VIEIRA e colaboradores propõem um equipamento para determinações de microcistinas em águas superficiais (lagos, rios, represas, etc). O equipamento utiliza LED como fonte de radiação e um fotodetector de estado sólido OPT301 operando em sistema em fluxo, sendo todo o controle do sistema e aquisição de dados feita por microcomputador com intervalo linear de 0,05 a 2,0 µg L⁻¹ e coeficiente de correlação maior que 0,99 (40). No mesmo ano, ZÁRATE, PÉREZ-OLMOS e REIS apresentam sistema de determinação de sulfato em águas de chuva baseado em LED, fotodiodo e multicomutação em fluxo acoplados a sistema *in line* de pré-concentração. O intervalo linear do equipamento foi de 0,1 a 2,0 mg L⁻¹ em SO₄²⁻, com limite de detecção de 0,03 mg L⁻¹. Os resultados para análise de sulfato em amostras foram concordantes com obtidos por ICP OES ao nível de 95% de confiança (41).

Em 2012, DIAS e REIS propõem um fotômetro baseado em LED como fonte de radiação e um fotodetector de estado sólido e multicomutação em fluxo para determinação de zinco em fármacos. Os resultados foram comparados com técnica

de ICP OES, sendo estes concordantes ao nível de 95% de confiança. O sistema apresentou baixo consumo de amostras e padrões, gerando baixas quantidades de resíduos. O baixo limite de detecção ($9\mu\text{g L}^{-1}$) e a alta frequência analítica (36 amostras por hora) mostraram que o equipamento era promissor (42).

Apesar da grande quantidade de trabalhos que propõem a construção de equipamentos portáteis e de baixo custo, os equipamentos propostos são em sua maioria dedicados a uma única técnica e, em alguns casos, a um único tipo de analito. Nenhum deles contempla em um único equipamento mais de duas técnicas, ou seja, nenhum deles é multifuncional, deixando assim uma lacuna a se explorar no desenvolvimento de equipamentos de baixo custo.

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho consiste em desenvolver um equipamento portátil e de baixo custo com LEDs como fonte de radiação e LDR como fotodetector para determinações fotométricas, turbidimétricas, nefelométricas e fluorimétricas.

2.1 Objetivos específicos

- Desenvolvimento de equipamento portátil baseado em LEDs monocoloridos como fontes de radiação e LDR como fotodetector;
- Avaliar o desempenho do equipamento para determinações fotométricas, turbidimétricas, nefelométricas e turbidimétricas

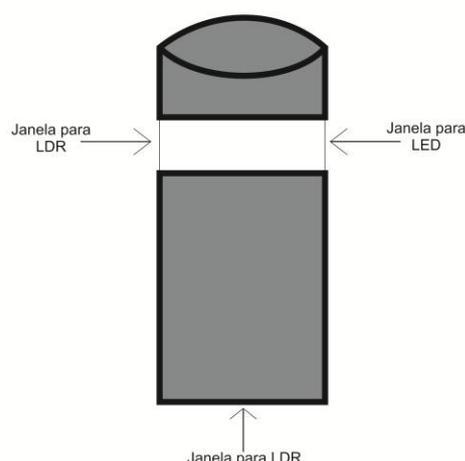
3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Projeto e construção do equipamento

Para construção do equipamento microcontrolado que opera em todos os comprimentos de onda via PWM, foram utilizados os seguintes materiais: LED RGB; LED violeta; LDR; Chaves de Alavanca SPDT 1 Pólo 2 posições On-On; Resistores de 100Ω; Cristal de 8MHz; PIC16F628A; Regulador de tensão 7805; multímetro digital; Diodo 1N4728A; Placa de teste protoboard; fios de baixo diâmetro para ligações e Bateria de 9V como fonte de alimentação.

Para construção do equipamento baseado em LEDs monocoloridos foram utilizados os seguintes materiais: LEDs (Violeta, Vermelho, Amarelo, Verde, Branco, Rosa e Azul); regulador de tensão 78LS03; Chaves de Alavanca SPDT 1 Pólo 2 posições On-On; multímetro digital; Fios de baixo diâmetro para ligações; Bateria de 9V; Fonte de alimentação bivolt com saída de 5V; LDR; Tarugo de Nylon preto (100mm x 60mm diâmetro); Tarugo de Nylon preto (100mm x 20mm diâmetro); Caixa plástica com Patola PB - 119/2 / TP CINZA PB - 119/2. Foram confeccionadas em vidro cubetas para atuarem como cela de amostra com 14 mm de diâmetro e 50 mm de altura. Para determinações nefelométricas e fluorimétricas, uma nova cubeta com as mesmas dimensões foi confeccionada, porém esta foi pintada com tinta esmalte preta conforme Figura 8.

Figura 8: Cubeta utilizada nas determinações nefelométricas e fluorimétricas.



Fonte: Próprio autor

3.2 Avaliação do equipamento construído

3.2.1. Outros equipamentos utilizados na avaliação

Espectrofotômetro FEMTO 482, utilizado como técnica alternativa para comparação dos resultados determinação de sulfato e fosfato.

Espectrômetro RedTide USB650 Ocean Optics® equipado com fonte de radiação de lâmpada de xenônio PX-2, utilizado para obter os espectros de emissão dos LEDs.

Agitador magnético Marconi MA085/CT, utilizado para homogeneização das suspensões.

Banho ultra-sônico USC-2800a Unique®, utilizado na retirada de gás das amostras de águas tônica comerciais.

Turbidímetro DELLAB DLA 1000 equipado com lâmpada de filamento de tungstênio, utilizado na comparação dos resultados obtidos na determinação de sulfato pelo método de nefelometria.

Fluorímetro TBS-380 Turner BioSystems®, utilizado na comparação dos resultados obtidos na determinação de quinina pelo método fluorimétrico.

Bloco digestor experimental com aquecimento indutivo, desenvolvido pelo grupo, utilizado na digestão das amostras e materiais de referência.

3.2.2. Reagentes e soluções

Todas as soluções preparadas utilizaram água deionizada de alta pureza (Resistividade $18,2 \Omega \text{ cm}^{-1}$) obtida a partir de um sistema de osmose reversa Millipore Rios 5® combinado com deionizador Millipore Milli-Q academic®.

Ácido clorídrico (Spectrum®) concentrado foi utilizado no preparo da solução protetora de suspensão.

Ácido Nítrico (J. T. Baker®) concentrado foi utilizado na digestão das amostras e no preparo da solução estoque de vanadato de amônio.

Peróxido de hidrogênio (Synth®) foi utilizado nas digestões das amostras.

Solução estoque de molibdato de amônio $45,62 \text{ g L}^{-1}$ em molibdato foi preparada pela dissolução de 50 g de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Mallinckrodt®) em 500 mL de água aquecida. A solução foi posteriormente avolumada para 1L com água;

Solução estoque de vanadato de amônio $1,7 \text{ g L}^{-1}$ em vanadato foi preparada pela dissolução de $2,5 \text{ g}$ de $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_4$ (Vetec[®]) em 500 mL de água aquecida até o ponto de ebulição. A solução resultante foram adicionados 20 mL de ácido nítrico concentrado e avolumado para 1 L com água;

Solução protetora de suspensão preparada pela dissolução de 24 g de cloreto de sódio (Mallinckrodt[®]) em 100 mL de água contendo 2 mL de ácido clorídrico concentrado e 10 mL de glicerol (Mallinckrodt[®]). A solução resultante foi avolumada para 200 mL .

Para construção da curva de calibração de permanganato de potássio foram feitas soluções com concentrações de $5,0$ a $75,0 \text{ mg L}^{-1}$ de permanganato a partir de uma solução estoque permanganato de potássio 500 mg L^{-1} em permanganato preparada pela dissolução de $0,6644 \text{ g}$ de KMnO_4 (Mallinckrodt[®]) em 1 L de água;

Para construção da curva de calibração sulfato utilizando o método turbidimétrico foram preparadas soluções com concentrações $2,5$ a $100,0 \text{ mg L}^{-1}$ de sulfato utilizando uma solução estoque de sulfato de potássio 200 mg L^{-1} em sulfato preparada pela dissolução de $0,3628 \text{ g}$ de K_2SO_4 (Synth[®]) em 1 L de água.

Para construção da curva de calibração sulfato utilizando o método nefelométrico foram preparadas soluções com concentrações $0,2$ a $1,8 \text{ mg L}^{-1}$ de sulfato utilizando uma solução estoque de sulfato de potássio 10 mg L^{-1} em sulfato preparada pela dissolução de $0,1814 \text{ g}$ de K_2SO_4 (Synth[®]) em 1 L de água. A solução obtida foi diluída 10 vezes (100 mL de solução para 1 L).

Para construção da curva de calibração para cobre foram feitas soluções com concentrações de $0,8$ a $8,0 \text{ mg L}^{-1}$ em cobre a partir de uma solução estoque sulfato de cobre pentahidratado $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ preparada pela dissolução de $39,2888 \text{ g}$ de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Synth[®]) em 1 L de água;

Para construção da curva de calibração para fósforo foi utilizado o método do fosfovanadomolibdato em que foram preparadas soluções com concentrações de $0,07$ a $6,52 \text{ mg L}^{-1}$ de fósforo a partir de solução estoque fosfato monobásico de potássio monohidratado $16,31 \text{ mg L}^{-1}$ em fósforo preparada pela dissolução de $0,1623 \text{ g}$ de $\text{KH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Merk[®]) em 1 L de água. A solução resultante foi diluída 2 vezes (500 mL para 1 L);

Para construção da curva de calibração de quinina foram feitas soluções com concentrações de $0,16$ a $8,0 \text{ mg L}^{-1}$ em quinina a partir da solução estoque de sulfato de quinina $8,0 \text{ mg L}^{-1}$ preparada pela dissolução de $0,1207 \text{ g}$ de

$(C_{20}H_{24}N_2O_2)_2 \cdot H_2SO_4 \cdot H_2O$ (Merk[®]) em 500 mL de água. A solução obtida foi diluída 25 vezes (40 mL para 1 L).

3.2.3. Preparo das curvas de calibração

Para construção da curva de calibração de fósforo utilizando fosfovanadomolibdato foram preparadas, em balão de 100 mL, soluções contendo 10 mL de vanadato de amônio, 10 mL de molibdato de amônio e volumes crescentes da solução estoque de fósforo de modo a conter as seguintes concentrações finais: 0,07; 0,16; 0,33; 0,82; 1,63; 2,45; 3,26; 4,89 e 6,52 mg L⁻¹ P.

Para construção da curva de calibração de sulfato utilizando método turbidimétrico foram preparadas as soluções com volumes crescentes da solução estoque de sulfato de modo a conter as seguintes concentrações finais: 2,5; 5,0; 7,5; 10,0; 15,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0; 60,0; 75,0 e 100,0 mg L⁻¹ SO₄²⁻, sendo o volume final de cada solução de 50 mL. A cada solução, por seu turno, foi adicionado 300 mg de cloreto de bário e a solução foi agitada por 1 minuto em agitador magnético. Após agitação, a solução é colocada para repouso por 4 minutos e novamente agitada por 15 segundos e imediatamente sua turbidez é medida.

Para construção da curva de calibração de sulfato utilizando método nefelométrico foram preparadas as soluções com volumes crescentes da solução estoque de sulfato de modo a conter as seguintes concentrações finais: 0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 1,2; 1,4; 1,6 e 1,8 mg L⁻¹ SO₄²⁻, sendo o volume final de cada solução de 50 mL. A cada solução, por seu turno, foi adicionado 300 mg de cloreto de bário e a solução foi agitada por 1 minuto em agitador magnético. Após agitação, a solução é colocada para repouso por 4 minutos e novamente agitada por 15 segundos e imediatamente sua turbidez é medida.

Para construção da curva de calibração de quinina utilizando o método fluorimétrico foram preparadas as soluções com volumes crescentes da solução estoque de sulfato de quinina de modo a conter as seguintes concentrações finais: 0,16; 0,32; 0,64; 1,6; 3,2; 4,0; 4,8; 6,4; 8,0 mg L⁻¹ de quinina para construção da curva no equipamento proposto e 0,08; 0,20; 0,28; 0,40; 0,60 e 0,80 mg L⁻¹ de quinina para construção da curva no equipamento comercial.

3.2.4. Preparo de amostras

Para análise de fertilizantes, foram otimizadas curvas para fosfato e sulfato com soluções seguindo os métodos oficiais de análise fosfovanadomolibdato e turbidimetria, respectivamente, conforme norma brasileira (1). Amostras de fertilizantes contendo fosfato (na forma de P_2O_5) e enxofre (na forma de sulfato solúvel) foram digeridas em triplicata (150 mg de amostra por réplica) em bloco digestor com ácido nítrico (1,5 mL) e peróxido de hidrogênio (0,3 mL), sendo utilizado um período de descanso de 12 h em ácido nítrico. O tempo de digestão foi de aproximadamente 1 h em bloco digestor com aquecimento indutivo a 220 °C. Os digeridos foram avolumados para 25 mL e armazenados em frascos com tampa. Materiais certificados foram analisados seguindo os mesmos procedimentos de análise das amostras, sendo eles: Tomato leaves (1573a) e Trace elements in Spinach leaves (1570a) para determinação turbidimétrica, Rice Flour (1568a) e Wheat Flour (1567a) para determinação nefelométrica e Florida Phosphate rock (120c) para determinação fotométrica pelo método do fosfovanadomolibdato.

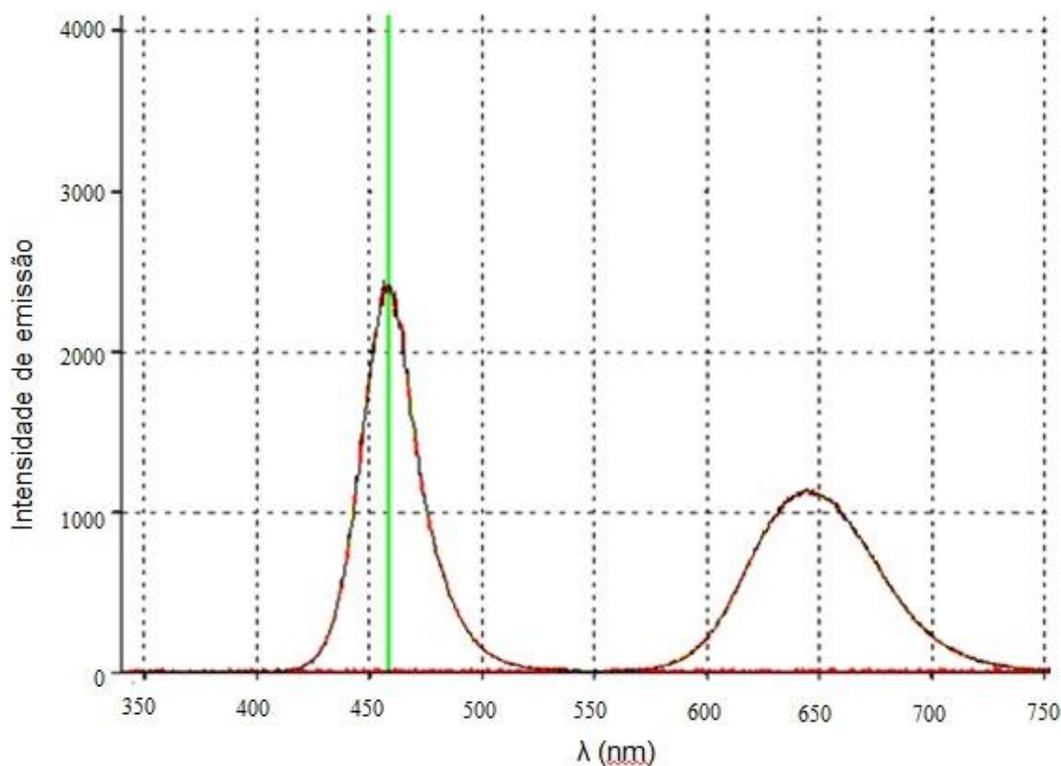
Amostras de água tônica de quinino foram colocados em banho ultrassônico para evolução do gás e foi determinado o teor de quinina no equipamento proposto e em um equipamento comercial.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Avaliação das fontes de radiação

O primeiro equipamento construído foi projetado para efetuar leituras em todos os comprimentos de onda via PWM. No entanto, o equipamento não possibilitou que alguns comprimentos de onda fossem utilizados, pois estes eram constituídos pelas diferentes frequências nas quais duas ou mais cores do LED RGB pulsavam. Equipamentos modernos, como o utilizado para obter os espectros de emissão dos LEDs, conseguem diferenciar os pulsos que cada cor emite, apresentando duas ou mais bandas de emissão que são características dessas cores individuais (vermelha, azul e verde). A Figura 9 ilustra o espectro de emissão do LED RGB para a cor amarela (combinação de azul com emissão máxima em torno de 466 nm e vermelho com emissão máxima em torno 631 nm) obtido no Espectrômetro RedTide USB650.

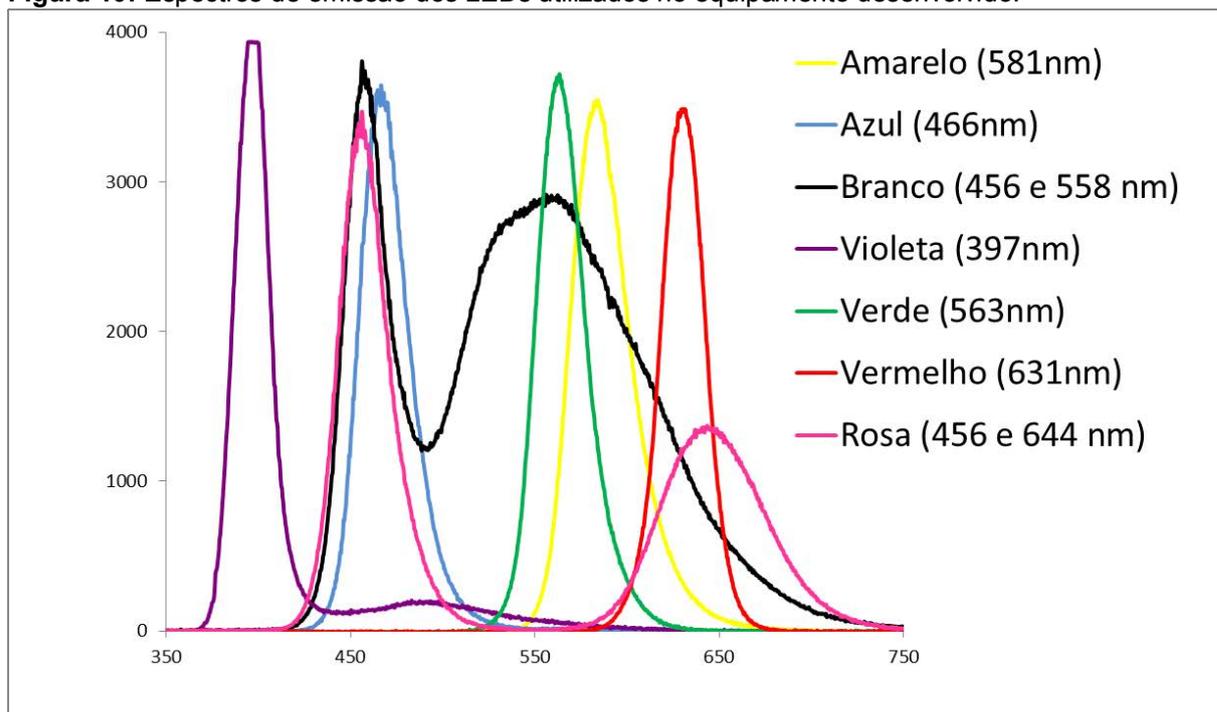
Figura 9: Espectro de emissão do LED RGB para a cor amarela.



Fonte: Próprio autor

Foi então construído um segundo equipamento baseado em LEDs monocoloridos que permitisse análises de absorção, espalhamento e emissão de luz em um único dispositivo. Os espectros de emissão dos LEDs individuais utilizados estão apresentados na Figura 10.

Figura 10: Espectros de emissão dos LEDs utilizados no equipamento desenvolvido.



Fonte: Próprio autor

Observa-se na Figura 10 que o conjunto de LEDs abrange grande parte da região espectral de 350 a 750 nm, apresentando, portanto um grande potencial para determinação de diversos analitos.

4.2 Construção do equipamento

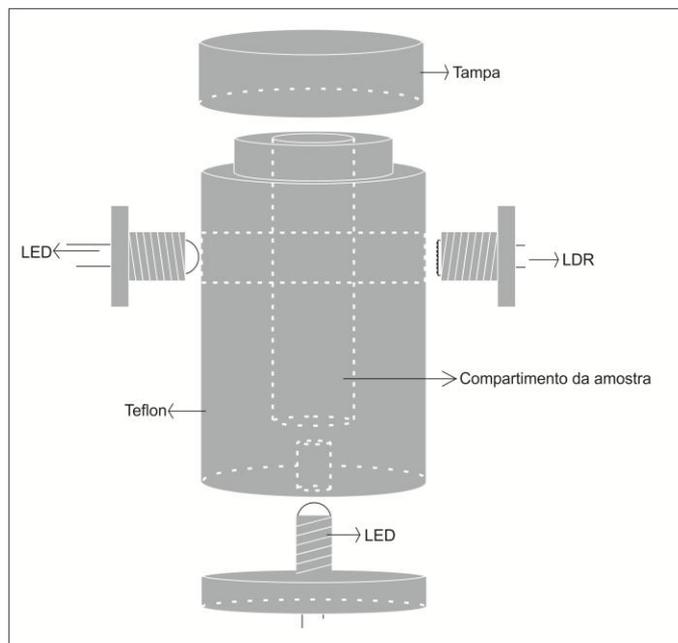
Inicialmente foi utilizado um cilindro de Teflon[®] para construção do equipamento (Figura 11), por ele apresentar baixo custo, facilidade em usar, fácil disponibilidade, tornando-o ideal para construção de um equipamento de baixo custo. O esquema contendo os principais componentes do equipamento pode ser visto na Figura 12.

Figura 11: Corpo de Teflon primeiramente utilizado no equipamento.



Fonte: Próprio autor

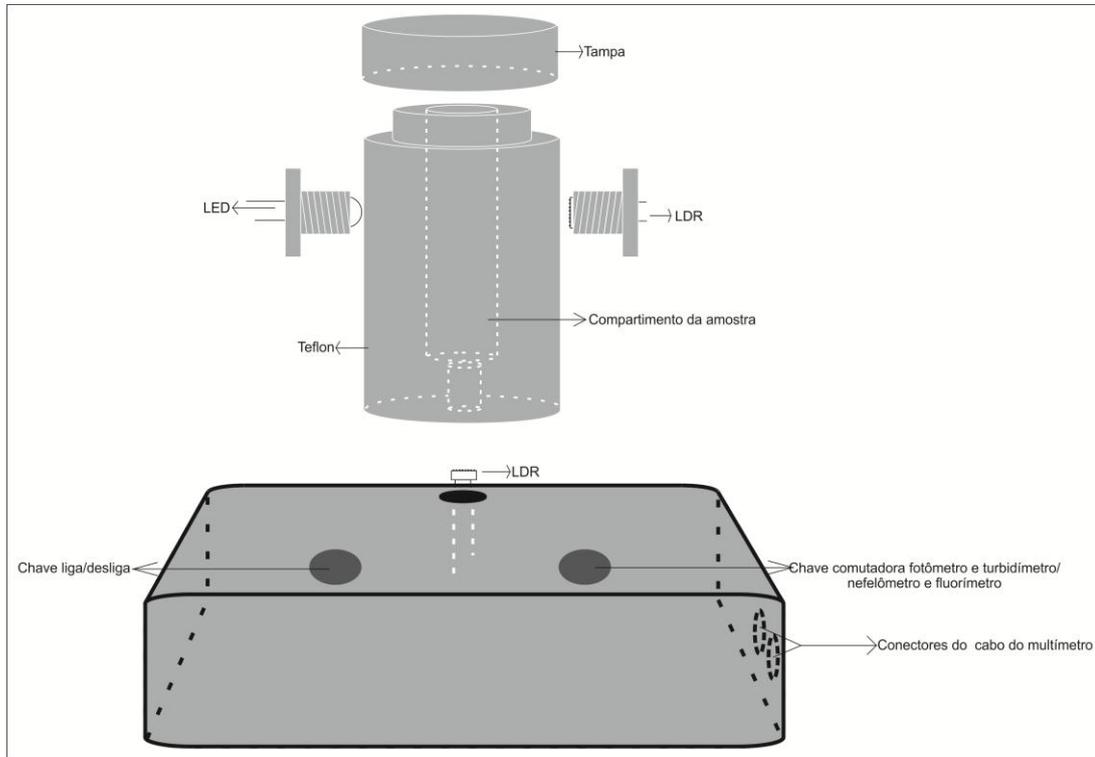
Figura 12: Esquema contendo os principais componentes do equipamento desenvolvido em Teflon



Fonte: Próprio autor

Análises preliminares revelaram problemas de reflexões de radiação na superfície interna do dispositivo, prejudicando a detecção. Para contornar esse problema, foi utilizado Nylon preto no lugar do Teflon[®]. O esquema contendo os principais componentes do equipamento proposto em Nylon É apresentado na Figura 13.

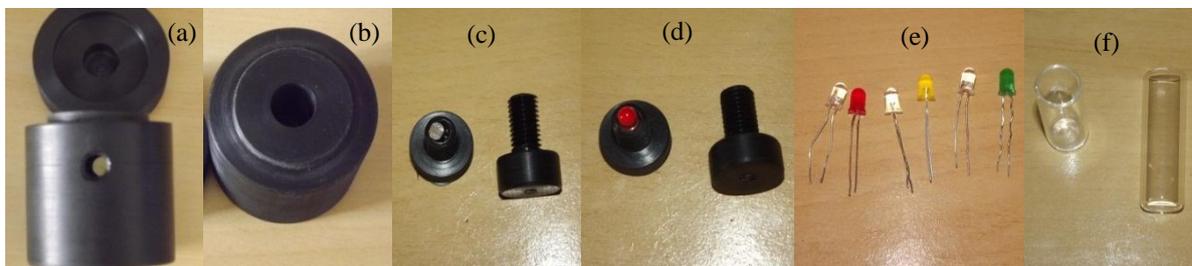
Figura 13: Esquema contendo os principais componentes do equipamento desenvolvido em Nylon preto.



Fonte: Próprio autor

Na figura 14 são apresentados os componentes utilizados na construção do equipamento proposto. O equipamento montado é apresentado na Figura 15.

Figura 14: Componentes do equipamento desenvolvido, sendo (a) tampa e corpo do equipamento; (b) compartimento da amostra; (c) parafuso contendo (LDR); (d) parafuso contendo (LED); (e) fontes de radiação (LEDs) e (f) cubetas



Fonte: Próprio autor

Figura 15: Fotômetro/turbidímetro desenvolvido.

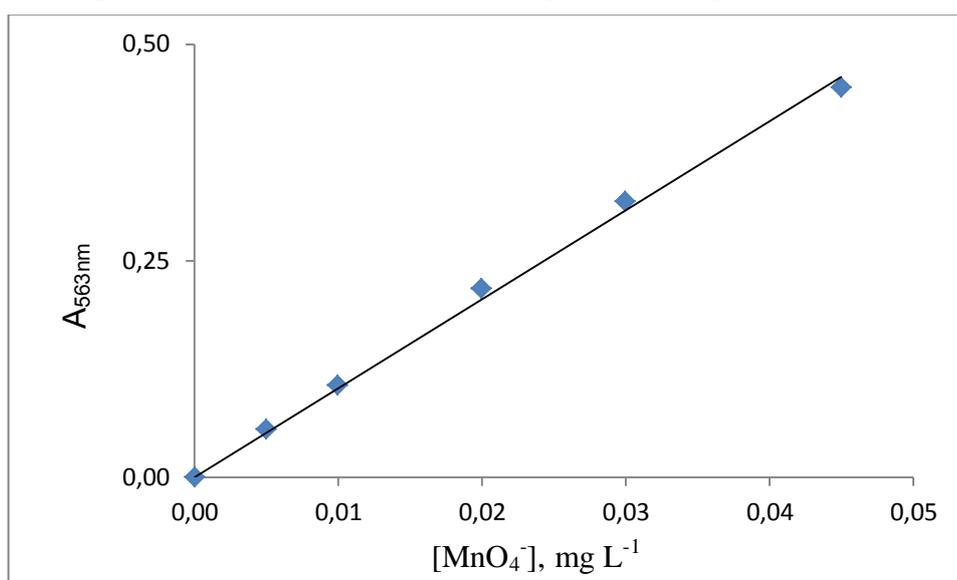


Fonte: Próprio autor

4.3 Avaliação do equipamento

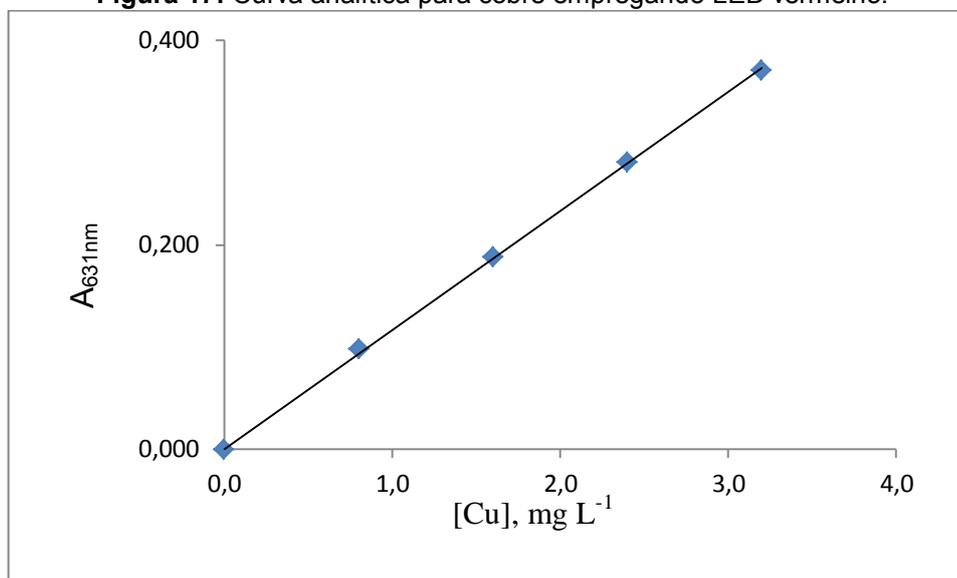
Testes preliminares do equipamento foram realizados através da construção de curvas de calibração de métodos fotométricos, empregando LEDs das cores vermelha, verde e azul. As curvas obtidas ilustradas na Figura 16 (permanganato), Figura 17 (cobre) e Figura 18 (complexo fosfovanadomolibdato).

Figura 16: Curva analítica para permanganato empregando LED verde



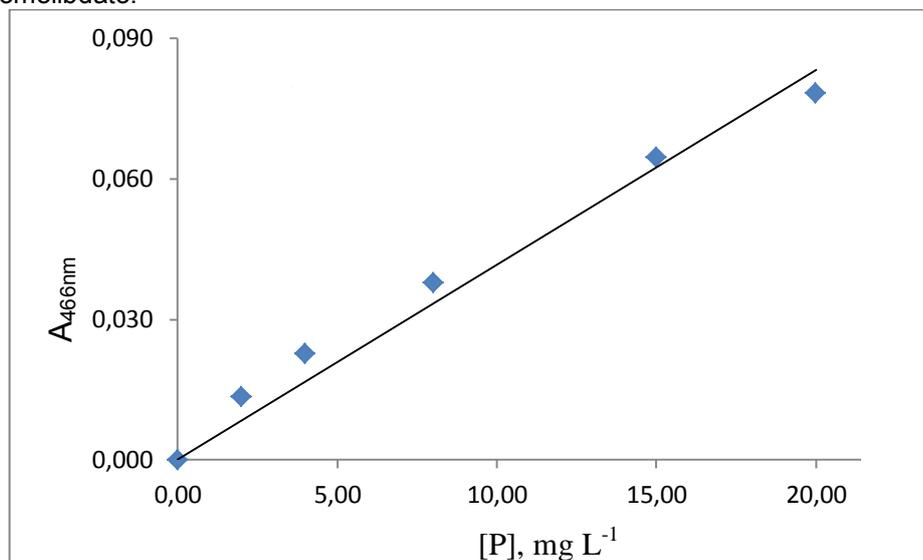
Fonte: Próprio autor

Figura 17: Curva analítica para cobre empregando LED vermelho.



Fonte: Próprio autor

Figura 18: Curva analítica para fosfato empregando LED azul utilizando método fosfovanadomolibdato.



Fonte: Próprio autor

A análise dos dados mostrou que os intervalos lineares para cada analito são: 5,0 a 45,0 mg L⁻¹ (permanganato – cor vermelho púrpura) utilizando LED verde ($\lambda_{\text{máx}}= 563 \text{ nm}$), de 0,8 a 8,0 mg L⁻¹ (cobre – cor azul) utilizando LED vermelho ($\lambda_{\text{máx}}= 631 \text{ nm}$) e 2,0 a 20,0 mg L⁻¹ (complexo fosfovanadomolibdato – cor amarelo) utilizando LED azul ($\lambda_{\text{máx}}= 466 \text{ nm}$).

As equações das curvas e os respectivos coeficientes de correlação estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Equações de reta e coeficientes de correlação obtidos no equipamento proposto.

Analito	Equação de reta	r*
Permanganato	$A_{563nm} = 0,01017[MnO_4]$	0,9996
Cobre	$A_{631nm} = 0,1165[Cu]$	0,9996
Fósforo	$A_{466nm} = 0,0042[P]$	0,9976

r* = coeficiente de correlação linear

Fonte: Próprio autor

Observou-se que o detector (LDR) respondia linearmente com aumento da concentração dos analitos selecionados.

Após a avaliação inicial do equipamento, foram realizadas a análise de amostras reais. Foram selecionadas amostras de fertilizantes e os analitos escolhidos foram fósforo e enxofre. Os métodos oficiais, de acordo com a norma brasileira (1), de análise para fosfato e sulfato são fotometria (método do fosfovanadomolibdato) e turbidimetria.

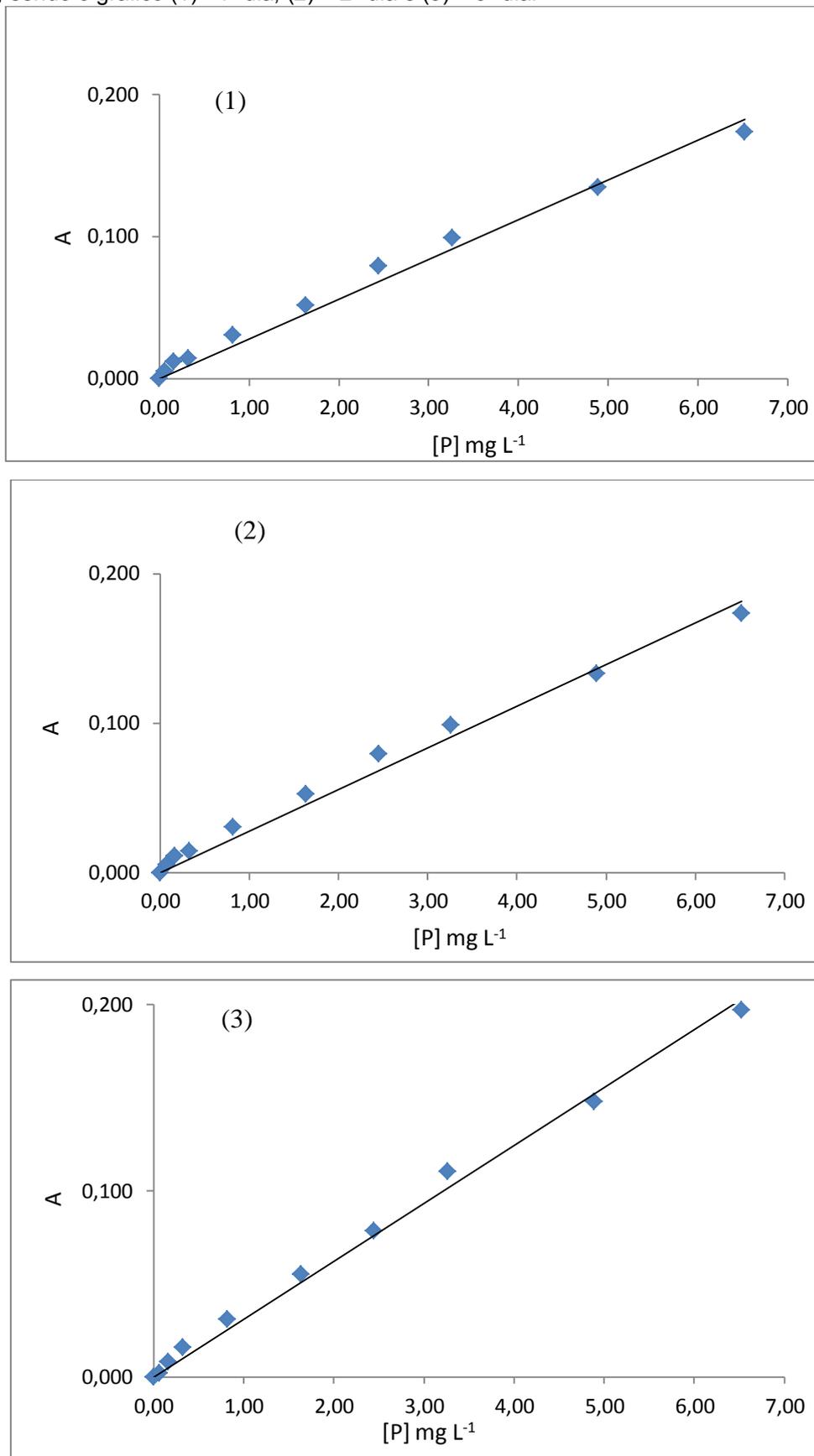
4.4 Determinação fotométrica: determinação de fósforo em fertilizante e em materiais certificados de referência

O complexo fosfovanadomolibdato (cor amarelo) tem máximo de absorção entre 460 e 480 nm (4). Três LEDs apresentam máximos de emissão próximos à absorção máxima do complexo: branco e rosa (456nm) e azul (466nm).

Foi selecionado o LED azul como fonte de radiação, pois este apresenta máximo de emissão mais próximo ao máximo de absorção do complexo. Para otimização do intervalo de trabalho, foram feitas soluções de 0,07 a 6,52 mg L⁻¹ em fósforo para técnica fotométrica utilizando método do fosfovanadomolibdato. Paralelamente a determinação de fósforo, foi realizado um ensaio de robustez do equipamento que consiste na montagem do equipamento por três pessoas diferentes em cada dia de análise.

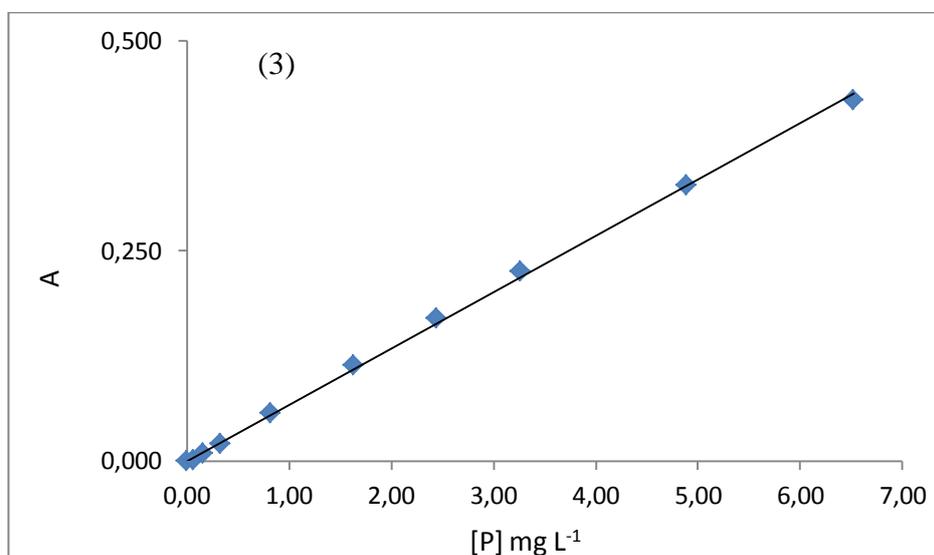
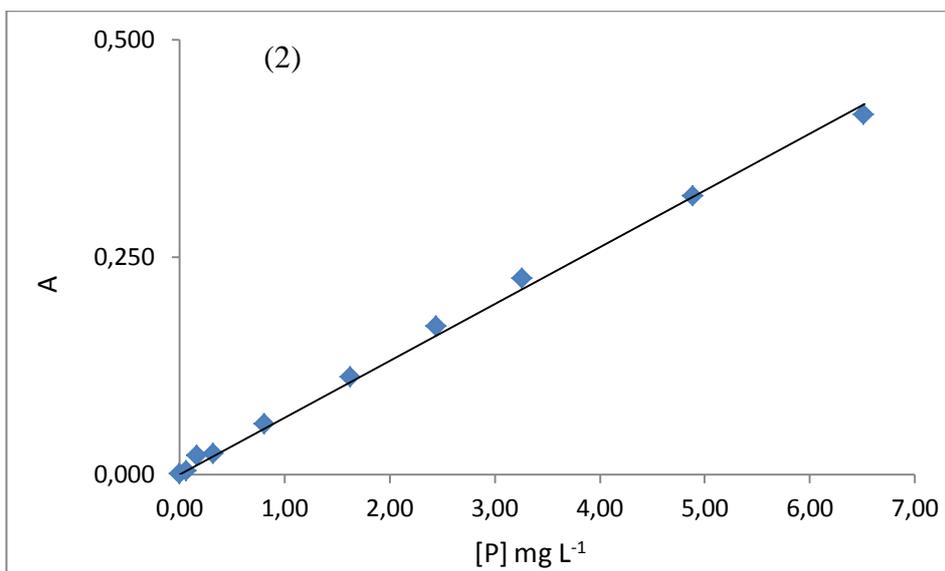
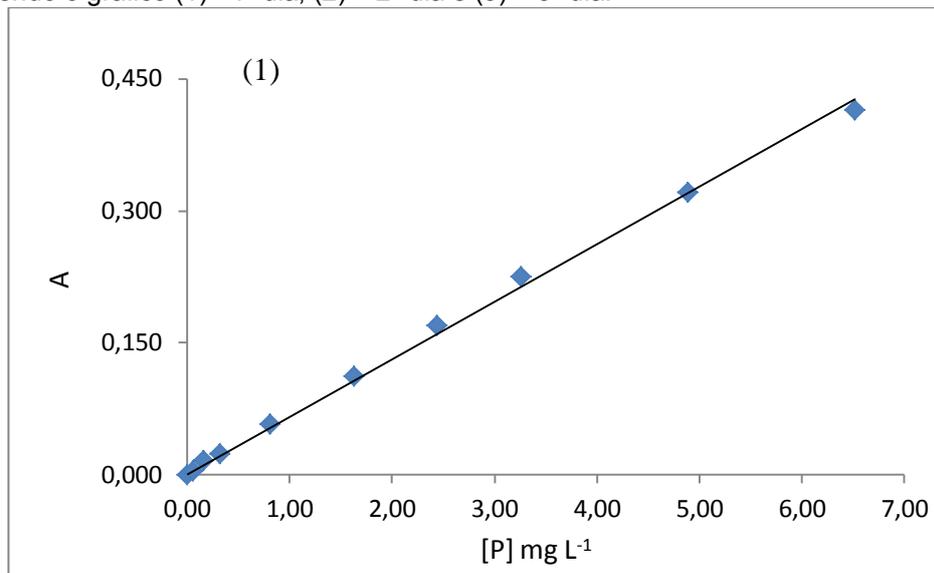
As curvas analíticas, obtidas em três dias diferentes, no equipamento construído (LED azul - ($\lambda_{m\acute{a}x}$ = 466 nm) e no equipamento comercial (λ = 466 nm) são mostradas nas Figuras 19 e 20, respectivamente.

Figura 19: Curvas analíticas para fósforo empregando o equipamento proposto em três dias consecutivos, sendo o gráfico (1) = 1º dia, (2) = 2º dia e (3) = 3º dia.



Fonte: Próprio autor

Figura 20: Curvas analíticas para fósforo empregando o equipamento comercial em três dias consecutivos, sendo o gráfico (1) = 1º dia, (2) = 2º dia e (3) = 3º dia.



Fonte: Próprio autor

As equações obtidas, os limites de detecção e os limites de quantificação estão apresentados na Tabela 4 e 5, respetivamente.

Tabela 4: Equações de reta e coeficientes de correlação referentes a calibração em três dias diferentes obtidas no equipamento proposto e com o espectrofotômetro Femto 482 para determinação fotométrica.

Dia	Equipamento Proposto		Espectrofotômetro Femto 482	
	Equação de reta	r*	Equação de reta	r*
1	$A^{466\text{nm}}=0,0280[\text{P}]$	0,9859	$A^{466\text{nm}}=0,0654[\text{P}]$	0,9975
2	$A^{466\text{nm}}=0,0279[\text{P}]$	0,9857	$A^{466\text{nm}}=0,0654[\text{P}]$	0,9970
3	$A^{466\text{nm}}=0,0310[\text{P}]$	0,9944	$A^{466\text{nm}}=0,0671[\text{P}]$	0,9992

r* = coeficiente de correlação linear.

Fonte: Próprio autor

Tabela 5: Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) referentes as curvas de calibração (expressos em mg L^{-1}) para determinação fotométrica.

Dia	Equipamento Proposto		Espectrofotômetro Femto 482	
	LOD	LOQ	LOD	LOQ
1	0,06	0,20	0,02	0,09
2	0,06	0,20	0,02	0,09
3	0,05	0,18	0,02	0,09

Fonte: Próprio autor

Análise das curvas de calibração das Figuras 19 e 20 juntamente com os dados da Tabela 4 mostra que o equipamento proposto é capaz de reproduzir resultados em dias diferentes, apresentando boa correlação entre concentração e absorbância de acordo com a lei de Beer. A Tabela 5 apresenta os limites de detecção e quantificação para o método. Apesar dos limites de detecção obtidos no equipamento proposto serem até três vezes maiores que os limites de detecção obtidos em um equipamento comercial, os valores são próximos (aproximadamente $0,06 \text{ mg L}^{-1}$), o que indica que o equipamento proposto apresenta boa sensibilidade quando comparado com a sensibilidade de um equipamento comercial.

Os resultados obtidos para análise de amostra contendo fosfato (na forma de P_2O_5) são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação (n=3) de fósforo em fertilizantes [% (m/m) de P_2O_5] obtidos no equipamento proposto e no equipamento comercial utilizando método fosfovanadomolibdato.

Dia da análise	Equipamento proposto	Espectrofotômetro comercial
1	28,4 \pm 0,9	30,1 \pm 0,3
2	31,1 \pm 0,7	30,4 \pm 1,5
3	29,1 \pm 0,7	29,1 \pm 1,0

Fonte: Próprio autor

O rótulo do produto presume um teor mínimo de fósforo (expresso como P_2O_5) de 28 % m/m. Os resultados foram comparados por meio do teste *t* de Student ao nível de 95% de confiança. Os resultados obtidos no primeiro e no terceiro dia para o equipamento proposto e no segundo e terceiro dia para o equipamento comercial são concordantes com o valor do rótulo do produto, porém os resultados obtidos para o segundo dia no equipamento proposto e no primeiro dia no equipamento comercial não são concordantes com o valor do rótulo do produto, porém seus valores estão próximos do valor informado pelo fabricante. O teste *t* de Student pareado ao nível de 95% de confiança indica concordância entre os resultados obtidos entre os equipamentos nos dias 2 e 3.

Alternativamente, para a avaliação do potencial fotométrico do equipamento desenvolvido, foi determinada a concentração de fósforo na forma de P_2O_5 no material certificado de referência *Phosphatic Rock Florida*. Os resultados obtidos são apresentados abaixo na tabela 7.

Tabela 7: Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação (n=3) de fósforo em material de referência certificado [% (m/m) de P_2O_5] obtidos no equipamento proposto e no equipamento comercial utilizando método fosfovanadomolibdato.

Materiais de referência	Valor certificado	Equipamento Proposto	Espectrofotômetro Femto 482
Phosphatic Rock Florida (120c)	33,34 \pm 0,06	33,34 \pm 0,02	33,31 \pm 0,01

Fonte: Próprio autor

A análise dos resultados obtidos no equipamento comercial e no equipamento proposto são concordantes entre si e concordantes com o valor certificado do material analisado ao nível de 95% de confiança.

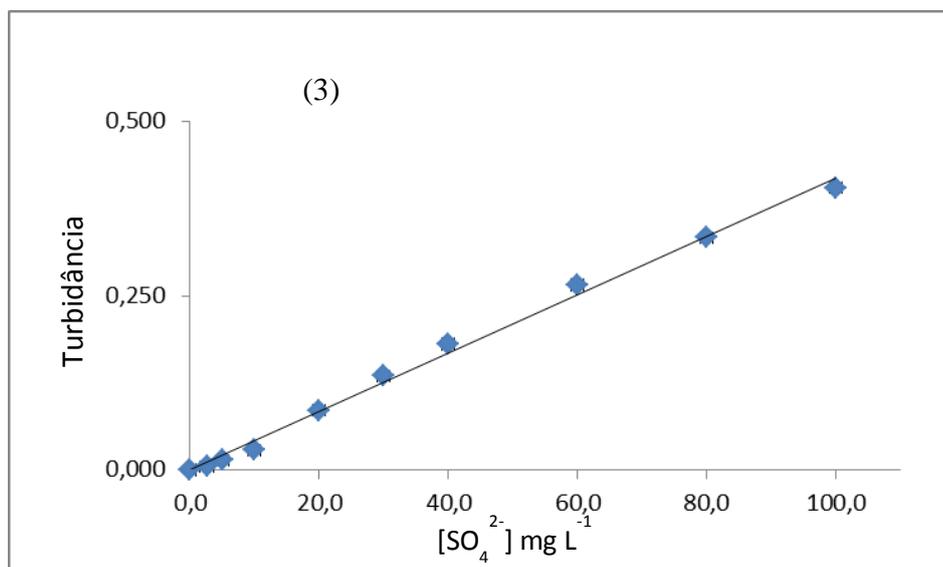
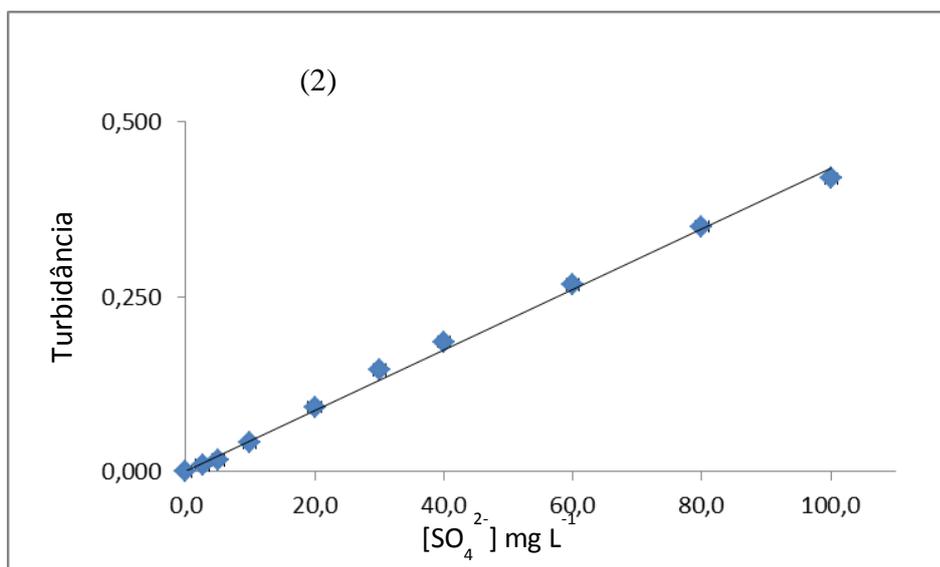
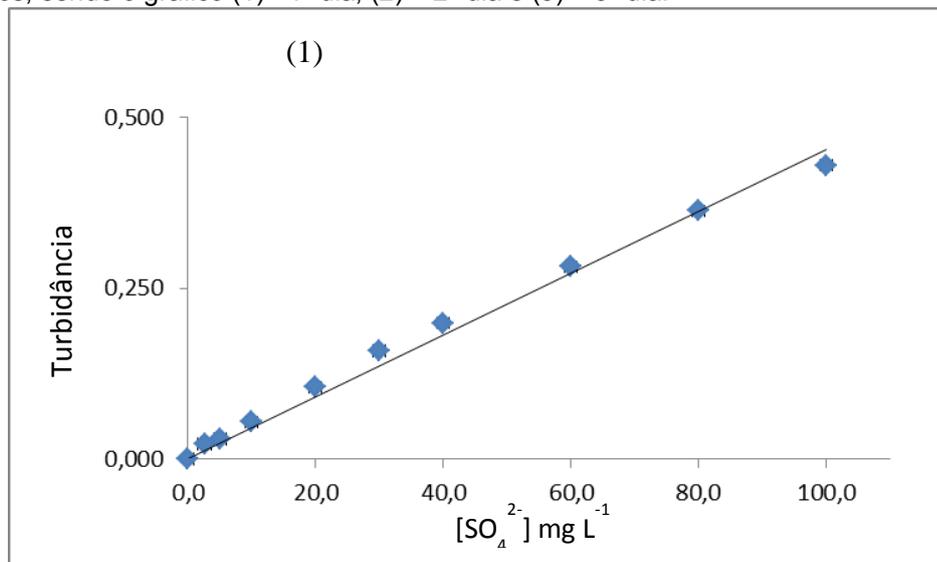
O ensaio de robustez juntamente com todos os dados obtidos durante a determinação de fósforo em fertilizante e em materiais certificados de referência mostram que o equipamento apresenta alta robustez no que se refere a montagem,

sendo que, mesmo que diferentes pessoas o montem, os resultados serão concordantes entre si ao nível de 95% de confiança.

4.5 Determinação turbidimétrica: determinação de sulfato em fertilizante e em materiais certificados de referência

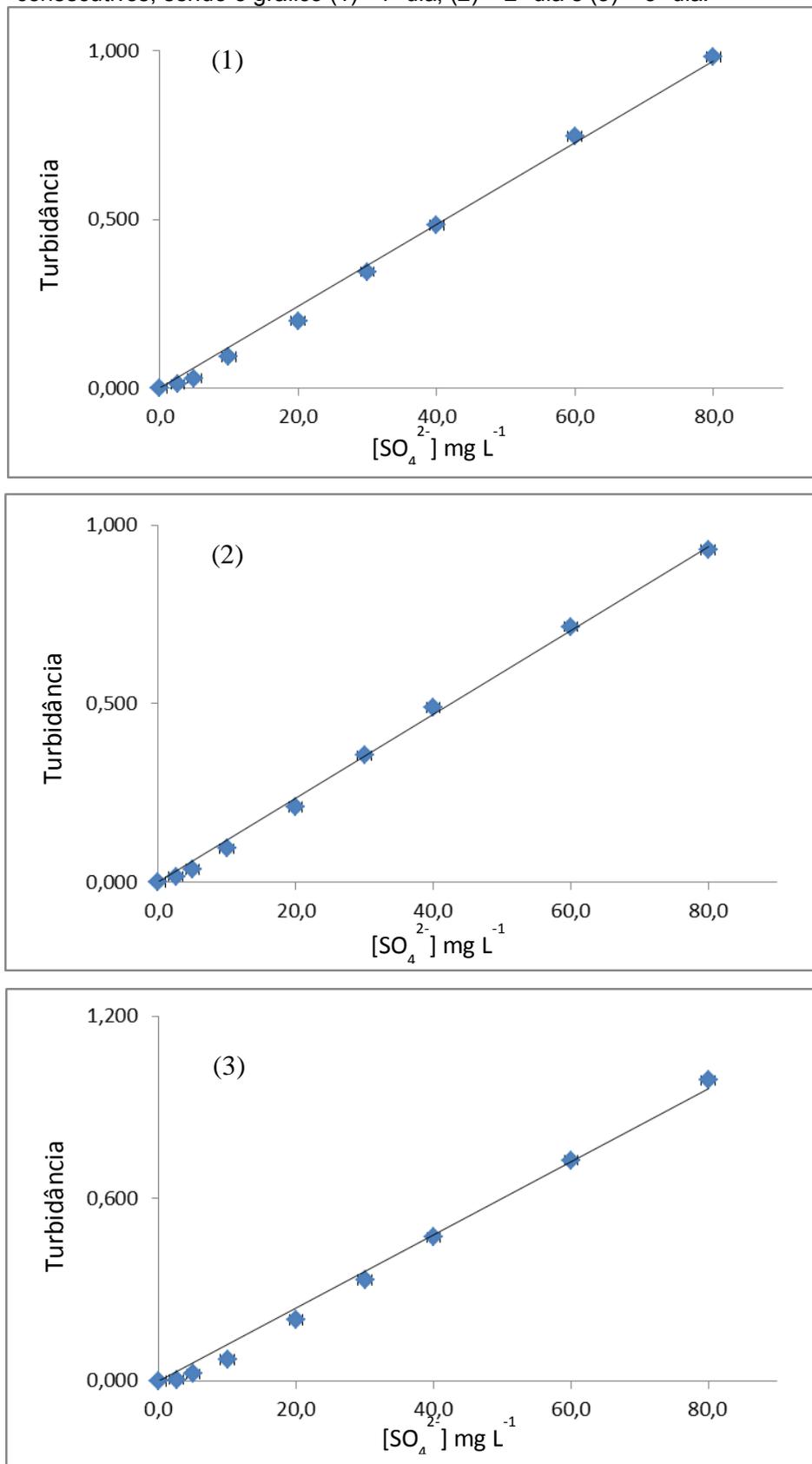
Para a determinação de sulfato pela técnica turbidimétrica utilizando o método da precipitação do sulfato de bário, foi otimizado um intervalo de trabalho a partir de soluções de sulfato contendo 1,0 a 120,0 mg L⁻¹ onde o intervalo linear ficou entre 2,5 e 100 mg L⁻¹ de sulfato para o equipamento proposto e 2,5 a 80,0 mg L⁻¹ de sulfato para o equipamento comercial. As curvas analíticas obtidas em três dias diferentes, tanto no equipamento proposto (LED violeta – $\lambda_{\text{máx}} = 397 \text{ nm}$) como no equipamento comercial ($\lambda = 397 \text{ nm}$) são mostradas na Figura 21 e 22, respectivamente.

Figura 21: Curvas analíticas para sulfato empregando o equipamento proposto em três dias consecutivos, sendo o gráfico (1) = 1º dia, (2) = 2º dia e (3) = 3º dia.



Fonte: Próprio autor

Figura 22: Curvas analíticas para sulfato empregando o equipamento comercial em três dias consecutivos, sendo o gráfico (1) = 1º dia, (2) = 2º dia e (3) = 3º dia.



Fonte: Próprio autor

As equações das curvas, os limites de detecção e de quantificação estão apresentados nas Tabelas 8 e 9, respectivamente.

Tabela 8: Equações de reta e coeficientes de correlação referentes a calibração em três dias diferentes obtidas no equipamento proposto e com o espectrofotômetro Femto 482 para o método turbidimétrico.

Dia	Equipamento Proposto		Espectrofotômetro Femto 482	
	Equação de reta	r*	Equação de reta	r*
1	$T=0,0045[\text{SO}_4^{2-}]$	0,9955	$T=0,0121[\text{SO}_4^{2-}]$	0,9975
2	$T=0,0043[\text{SO}_4^{2-}]$	0,9982	$T=0,0117[\text{SO}_4^{2-}]$	0,9986
3	$T=0,0042[\text{SO}_4^{2-}]$	0,9976	$T=0,0120[\text{SO}_4^{2-}]$	0,9962

r* = coeficiente de correlação linear.

Fonte: Próprio autor

Tabela 9: Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) obtidos no equipamento proposto e no equipamento comercial (expressos em mg L^{-1}) pelo método turbidimétrico para determinação de enxofre.

Dia	Equipamento Proposto		Espectrofotômetro Femto 482	
	LOD	LOQ	LOD	LOQ
1	0,22	0,73	0,14	0,46
2	0,22	0,73	0,14	0,46
3	0,24	0,80	0,14	0,46

Fonte: Próprio autor

A análise das curvas de calibração das Figuras 21 e 22 juntamente com os dados da Tabela 8 permite afirmar que o equipamento proposto é capaz de reproduzir resultados em dias diferentes, assim como o equipamento comercial, apresentando boa correlação entre concentração e turbidez. A Tabela 9 apresenta os limites de detecção e quantificação para o método que reforçam os resultados de reprodutibilidade apresentados na Tabela 8. Os limites de detecção e quantificação obtidos no equipamento proposto maiores que os limites obtidos no estectrofotômetro Femto 482, porém seus valores são próximos, o que indica boa sensibilidade do equipamento proposto quando comparado com a sensibilidade de um equipamento comercial.

Na tabela 10 são apresentados os resultados para a determinação de enxofre em amostra de fertilizante comercial.

Tabela 10: Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação (n=3) de enxofre em fertilizante [% (m/m) de sulfato solúvel] obtidos no equipamento proposto e no equipamento comercial por turbidimetria pelo método da precipitação do sulfato de bário.

Dia de análise	Equipamento Proposto	Espectrofotômetro Femto 482
1	12,0 \pm 0,2	11,7 \pm 0,3
2	11,7 \pm 0,4	12,2 \pm 0,3
3	11,7 \pm 0,6	12,1 \pm 0,1

Fonte: Próprio autor

O rótulo do produto presume um teor mínimo de 10% (m/m) em enxofre (expresso como sulfato solúvel). Os resultados foram comparados com o valor informado no rótulo por meio do teste *t* de Student, ao nível de 95% de confiança, indicando que os resultados obtidos e o valor informado pelo fabricante não são concordantes, porém os resultados obtidos estão próximos ao valor do especificado pelo fabricante. Utilizando o teste *t* de Student pareado, ao nível de 95% de confiança, para comparação dos resultados entre os equipamentos, foi comprovado que os resultados obtidos são concordantes.

Juntamente com a amostra foram também analisados dois materiais de referência certificados: Tomato Leaves (1573a) e Trace elements in Spinach Leaves (1570a). Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação (n=3) de enxofre em materiais de referência certificados [% (m/m) de sulfato solúvel] obtidos no equipamento proposto e no equipamento comercial por turbidimetria pelo método da precipitação do sulfato de bário.

Materiais de referência	Valor de referência	Equipamento Proposto	Espectrofotômetro Femto 482
Spinach lives (1570a)	0,46	0,53 \pm 0,06	0,50 \pm 0,04
Tomato lives (1573a)	0,96	1,15 \pm 0,25	1,07 \pm 0,20

Fonte: Próprio autor

A análise dos resultados e a comparação destes por meio do teste *t* de Student ao nível de 95% de confiança mostra que o equipamento proposto fornece resultados concordantes com os valores dos materiais de referência, assim como o espectrofotômetro Femto 482. Comparando os resultados obtidos nos dois equipamentos entre si utilizando o teste *t* de Student pareado, ao nível de 95% de confiança, comprova-se que há concordância entre resultados que os equipamentos produzem. Os altos valores de desvio obtidos na determinação do material de

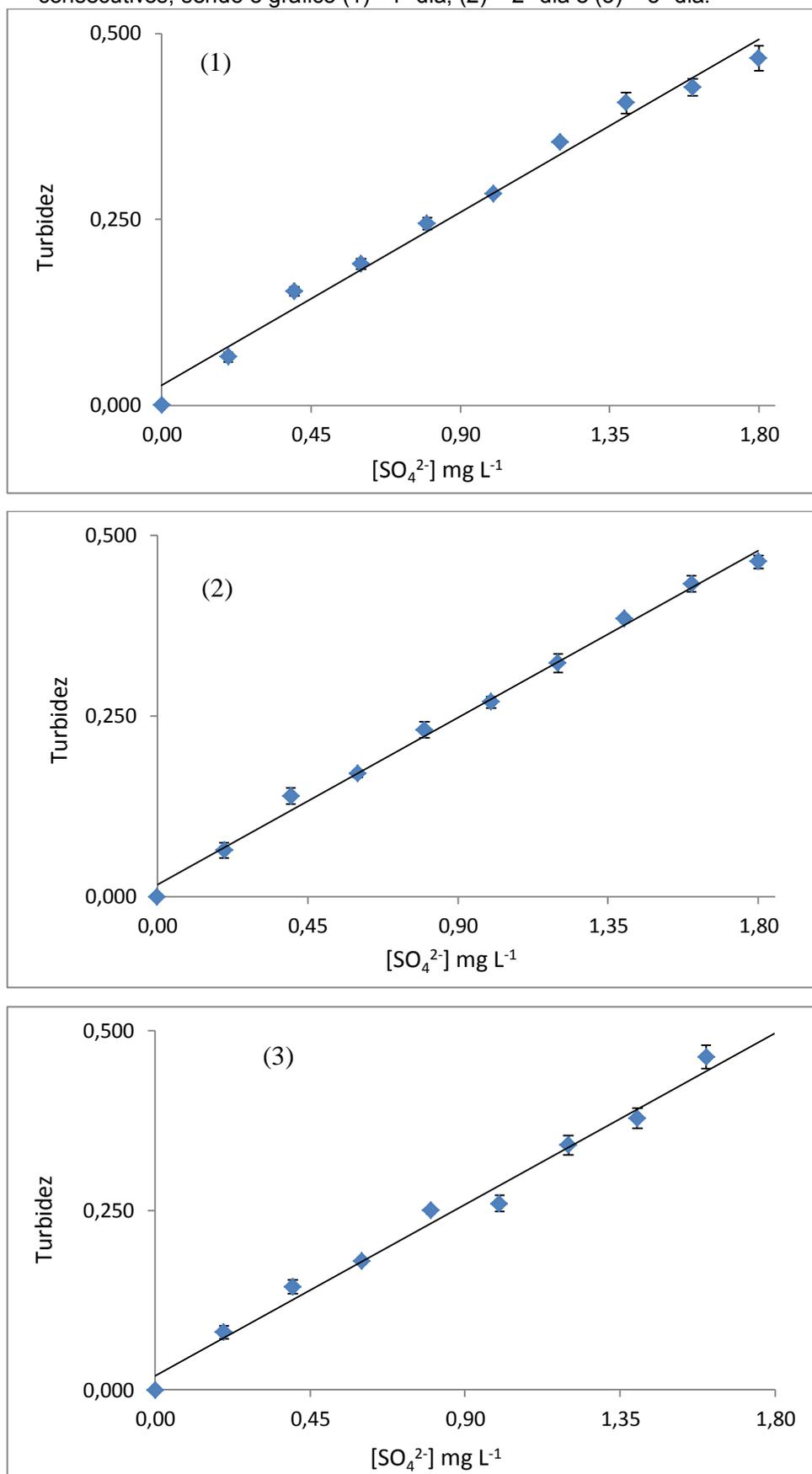
referência Tomate lives (1573a) apresentam um erro não sistemático, logo o erro pode ser atribuído a erro no preparo da amostra.

4.6 Determinação nefelométrica: determinação de sulfato em materiais certificados de referência

A nefelometria utiliza um processo de espalhamento de radiação emitida por uma fonte à 90°, em relação ao detector, em uma suspensão. O dispositivo proposto dispõe de fonte de radiação a 90° em relação ao detector, o que possibilita a medida de espalhamento da radiação, ou seja, análises por nefelometria.

Para a determinação de sulfato pela técnica nefelométrica utilizando o método da precipitação do sulfato de bário, foi otimizado um intervalo de trabalho a partir de soluções de sulfato contendo 0,2 a 1,8 mg L⁻¹ de sulfato. As curvas obtidas são apresentadas na Figura 23 (equipamento construído).

Figura 23: Curvas analíticas para sulfato empregando o equipamento proposto em três dias consecutivos, sendo o gráfico (1) = 1º dia, (2) = 2º dia e (3) = 3º dia.



Fonte: Próprio autor

As equações das curvas, os limites de detecção e de quantificação estão apresentados nas Tabelas 12 e 13, respetivamente.

Tabela 12: Equações de reta e coeficientes de correlação obtidos para cada dia no equipamento proposto pelo método nefelométrico para determinação de enxofre.

Dia	Equipamento Proposto	
	Equação de reta	r*
1	$T=0,2586[\text{SO}_4^{2-}]+0,0265$	0,9865
2	$T=0,2570[\text{SO}_4^{2-}]+0,0168$	0,9948
3	$T=0,2651[\text{SO}_4^{2-}]+0,0197$	0,9899

r* = coeficiente de correlação linear.

Fonte: Próprio autor

Tabela 13: Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) obtidos no equipamento proposto (expressos em mg L^{-1}) para o método nefelométrico.

Dia	Equipamento Proposto	
	LOD	LOQ
1	0,08	0,24
2	0,12	0,40
3	0,10	0,33

Fonte: Próprio autor

Foram analisados dois materiais certificados de referência: Wheat Flour (1567a) e Rice Flour (1568a). Os resultados são apresentados na tabela 14.

Tabela 14: Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação (n=3) de enxofre em materiais de referência certificados [% (m/m) de sulfato solúvel] obtidos no equipamento proposto e no equipamento comercial por nefelometria pelo método da precipitação do sulfato de bário.

Materiais de referência	Valor certificado	Equipamento Proposto
Wheat Flour (1567a)	0,165 \pm 0,002	0,160 \pm 0,010
Rice Flour (1568a)	0,120 \pm 0,002	0,122 \pm 0,011

Fonte: Próprio autor

A análise dos resultados e a comparação destes por meio do teste *t* de Student ao nível de 95% de confiança com os valores dos materiais de referência mostra que estes são concordantes entre si.

4.7 Determinação fluorimétrica: determinação de quinina em águas tônica comercial

Para a avaliação do método fluorimétrico foi otimizado um intervalo de trabalho de 0,16 a 8,0 mg L⁻¹ em quinina no equipamento proposto e 0,08 a 0,8 mg L⁻¹ em quinina no equipamento comercial.

As equações obtidas e os limites de detecção e quantificação obtidos em cada dia e em cada equipamento estão apresentados nas Tabelas 15 e 16.

Tabela 15: Equações de reta e coeficientes de correlação obtidos para cada dia no equipamento proposto e no equipamento comercial para o método fluorimétrico.

Dia	Equipamento Proposto		Fluorímetro TBS-380	
	Equação de reta	r*	Equação de reta	r*
1	F=0,7288[Quinina]+0,1079	0,9957	%F=124,52[Quinina]+1,2005	0,9994
2	F=0,7163[Quinina]+0,0477	0,9982	%F=123,94[Quinina]+0,3587	0,9998
3	F=0,6981[Quinina]+0,1417	0,9967	%F=123,51[Quinina]-0,5554	0,9989

r* = coeficiente de correlação linear.

Fonte: Próprio autor

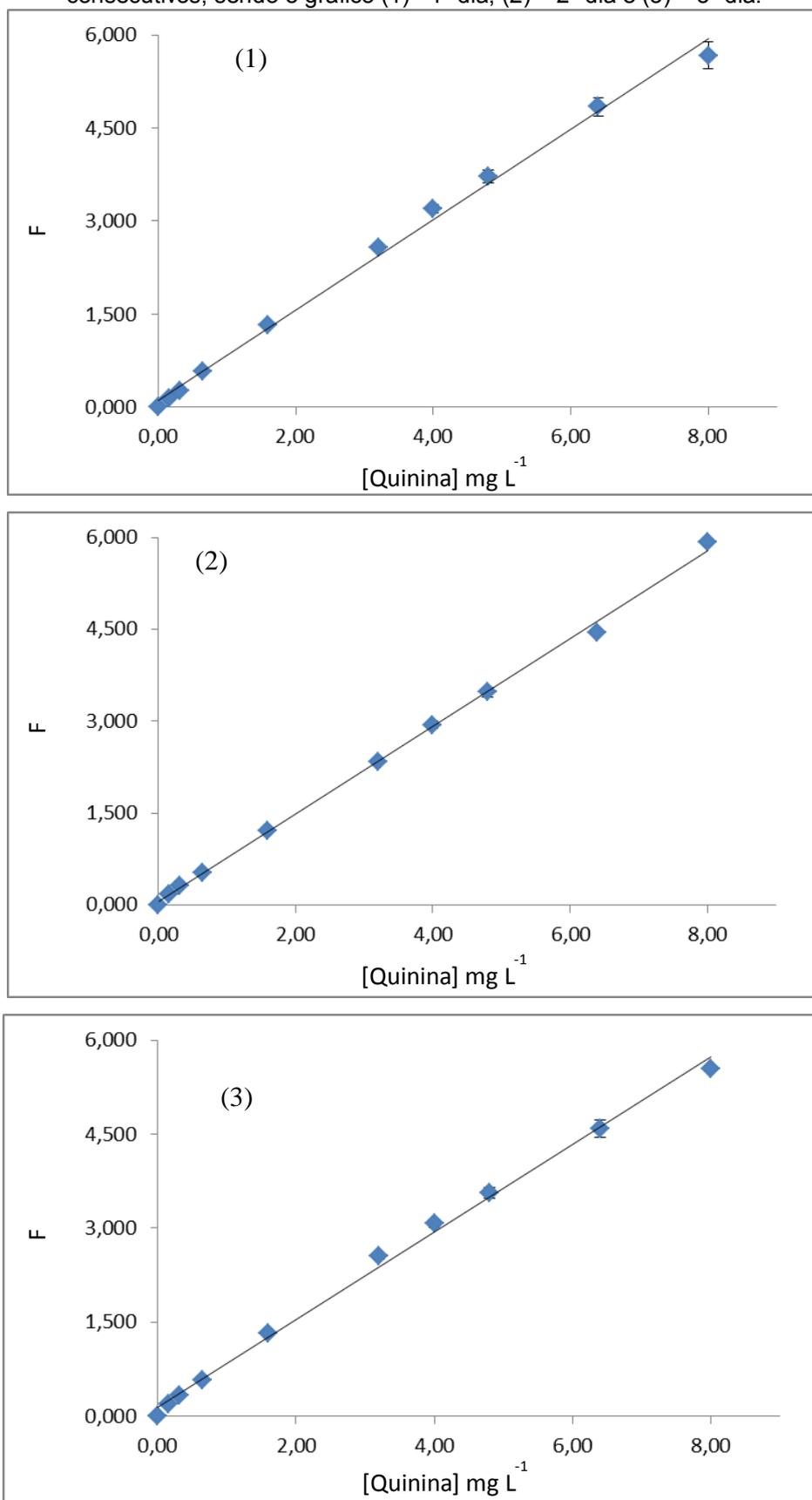
Tabela 16: Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) obtidos no equipamento proposto e para o equipamento comercial (expressos em mg L⁻¹) pelo método fluorimétrico para determinação de quinina.

Dia	Equipamento Proposto		Fluorímetro TBS-380	
	LOD	LOQ	LOD	LOQ
1	0,012	0,039	0,003	0,010
2	0,013	0,043	0,003	0,010
3	0,008	0,026	0,003	0,010

Fonte: Próprio autor

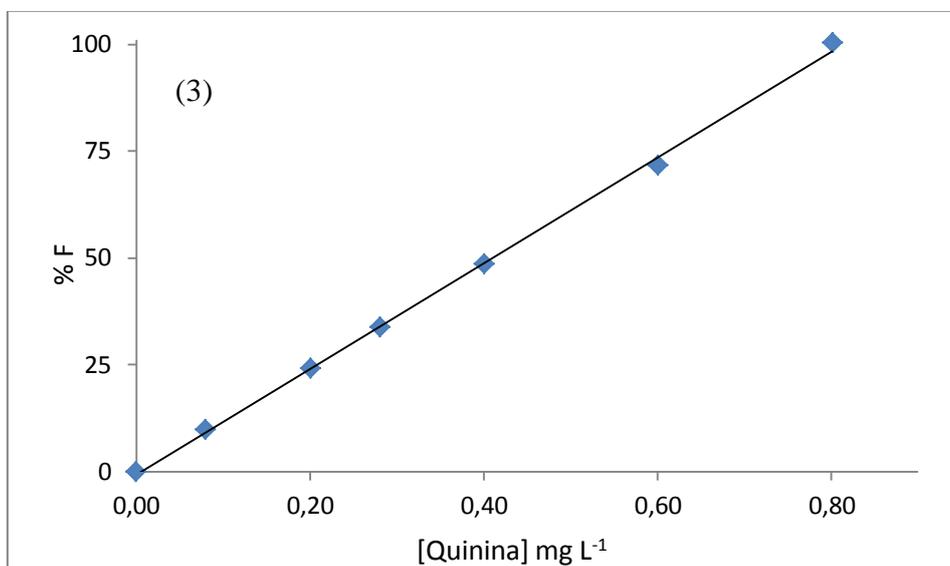
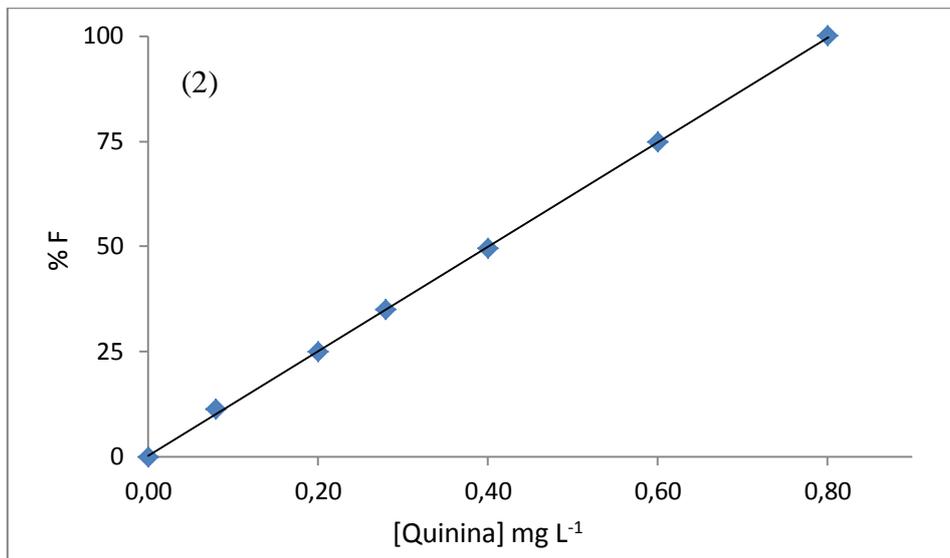
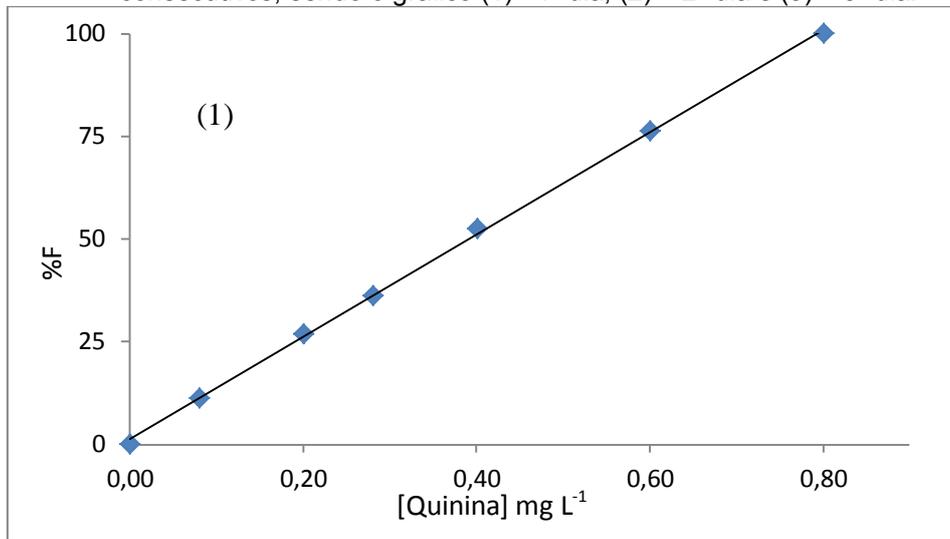
Os gráficos obtidos são apresentados a seguir nas figuras 24 (equipamento proposto) e 25 (equipamento comercial). Os limites de detecção e quantificação são próximos, lembrando que o equipamento proposto trabalha com a fluorescência e o equipamento comercial com a porcentagem de fluorescência.

Figura 24: Curvas analíticas para quinina empregando o equipamento proposto em três dias consecutivos, sendo o gráfico (1) = 1º dia, (2) = 2º dia e (3) = 3º dia.



Fonte: Próprio autor

Figura 25: Curvas analíticas para quinina empregando o equipamento comercial em três dias consecutivos, sendo o gráfico (1) = 1º dia, (2) = 2º dia e (3) = 3º dia.



Fonte: Próprio autor

Os resultados para a determinação de quinina em três marcas de água tônica comercial são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17: Resultados (média \pm desvio padrão) da determinação fluorimétrica (n=3) de quinina (mg L^{-1}) obtidos no equipamento proposto e no equipamento comercial.

Amostra de água	Equipamento Proposto	Fluorímetro TBS-380
Amostra 1	48,51 \pm 0,49	43,15 \pm 1,26
Amostra 2	51,00 \pm 0,28	50,92 \pm 2,31
Amostra 3	47,24 \pm 0,16	47,64 \pm 1,52

Fonte: Próprio autor

A análise dos resultados e a comparação destes por meio do teste *t* de Student pareado ao nível de 95% de confiança mostra que os valores obtidos no equipamento proposto e no equipamento comercial são concordantes entre si. O decreto de lei nº 6871 que impõem normas e regulamentos para produção, fiscalização e comercialização de bebidas em todo território nacional (43) permite teores de quinina entre 30 a 70 mg L^{-1} de quinina em águas tônicas, sendo os teores determinados nas amostras de acordo com o decreto.

5. Conclusão

Os estudos realizados mostraram que o equipamento desenvolvido apresentou potencial para determinações quantitativas fotométricas, turbidimétricas, fluorimétricas e nefelométricas, apresentando boa sensibilidade e limites de detecção e quantificação próximos aos obtidos em equipamentos comerciais. Nas determinações de analitos em materiais certificados de referência, o equipamento apresentou boa precisão e exatidão, obtendo valores muito próximos aos valores certificados ou de referência dos materiais analisados.

O equipamento funciona em rede elétrica de 110/220 V, mas também pode operar com bateria de 9V, permitindo análises *in situ*. Outras características são baixo custo de construção (aproximadamente R\$ 200,00), simplicidade de montagem e manutenção.

O equipamento entra com uma inovação em relação aos equipamentos similares que é a multifuncionalidade, apresentando 4 técnicas diferentes em um único equipamento.

Uma outra aplicação do equipamento é no campo didático professores de cursos técnicos e/ou de graduação podem utilizar o equipamento como ferramenta para auxiliar no ensino das técnicas fotométrica, turbidimétrica, nefelométrica e fluorimétrica.

Referências

- 1 BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria de Defesa Agropecuária. Instrução normativa SDA nº 28, de 27 de julho de 2007. **Manual de métodos analíticos oficiais para fertilizantes minerais, orgânicos, organo-minerais e corretivos**. 2007. Disponível em: <http://sistemasweb.agricultura.gov.br/arquivosislegis/anexos/tm/INM28_2007_MA_PA.pdf>. Acesso em: 20 maio 2012.
- 2 SANTOS, D. I. V.; GIL, E. S. Fluorimetry in pharmaceutical analysis: a review. **Revista Eletrônica de Farmácia**, v. 7, n. 1, p. 24-38, 2010.
- 3 OHLWEILER, O. A. **Química analítica quantitativa**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1974. p. 647-653; 713-714; 719-721.
- 4 VOGEL, A. I. **Análise química quantitativa**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2002. p. 353; 712.
- 5 JUDD, D. B. **Analytical absorption spectroscopy: absorptiometry and colorimetry**. New York: John Wiley & Sons, 1950. p. 515-600.
- 6 McPHERSON, R. A.; PINCUS, M. R. **Henry's clinical diagnosis and management by laboratory methods**. 21st ed. Philadelphia: WB Saunders, 2006. p. 37-63.
- 7 HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005. p. 143; 413-423.
- 8 BUITRAGO, D. P. O. **Ruído elétrico em um LED branco de alta eficiência em frequências acima da região do ruído Flicker**. 2012. 89 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.
- 9 NAVY, U. S. **Curso completo de eletrônica**. São Paulo: Hemus, 1976. p. 631.
- 10 BIRD, J.; QUEIROZ, L. C.; BARROSO, J. L. **Circuitos eletrônicos: teoria e tecnologia**. 3. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2009. p. 4-17.
- 11 TOKEN. **CdS light-dependent photoresistors**. Taipei Hsien, 2010. Disponível em: <<http://www.token.com.tw/pdf/resistor/cds-resistor-pgm.pdf>>. Acesso em: 20 fev. 2014.
- 12 COMPONENTS, R. **Light dependent resistors**. Corby, 1997. Disponível em: <www.biltek.tubitak.gov.tr/gelisimelektronikdosyalar40LDR_NSL19_M51.pdf>. Acesso em: 21 maio 2012.
- 13 DITTRICH, P. S.; TACHIKAWA, K.; MANZ, A. Micro total analysis systems. Latest advancements and trends. **Analytical Chemistry**, v. 78, p. 3887-3907, 2006.

- 14 MARCZENKO, Z. **Separation and spectrometric determination of elements**. 2nd. ed. Chichester: Ellis Horwood, 1986. p. 678.
- 15 DAMETTO, P. R.; FRANZINI, V. P.; GOMES NETO, J. A. Phosphite determination in fertilizers after online sequential sample preparation in a flow injection system. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, p. 5980-5983, 2007.
- 16 FLASCHKA, H.; McKEITHAN, C.; BAMES, R. Light emitting diodes and phototransistors in photometric modules. **Analytical Letters**, v. 6, p. 585-594, 1973.
- 17 ANFALT, T.; GRANALI, A.; STRANDBERG, M. Probe photometer based on optoelectronic components for the determination of total alkalinity in seawater. **Analytical Chemistry**, v. 48, n. 2, p. 357-360, 1976.
- 18 HAUSER, P. C.; GATES, N. E. An inexpensive detector for absorbance measurements in flow-injection analysis. **Journal of Chemical Education**, v. 73, p. 191-192, 1996.
- 19 ARAÚJO, M. C. U. et al. Um fotômetro de fluxo para análises clínicas a base de um diodo emissor de luz bicolor. **Química Nova**, v. 20, n. 2, p. 137-145, 1996.
- 20 SHIMAZAKI, Y.; FUJIOKA, F.; IWATSUKI, M. A portable colorimeter using light-emitting diodes and photodiodes with fast-Fourier-transformation signal processing. **Field Analytical Chemistry and Technology**, v. 2, n. 3, p. 173-178, 1998.
- 21 HIGUCHI, K. et al. On-site analysis for nitrogen oxides using a newly developed portable flow injection analyzer. **Bunseki Kagaku**, v. 48, n. 5, p. 477-482, 1999.
- 22 HE, X.; ROSSI, A. V.; TUBINO, M. The determination of the stoichiometry of the mixed complex of vanadium with hydrogen peroxide and with 4-(2-pyridilazo) resorcinol. **Química Nova**, v. 23, n. 3, p. 316-319, 2000.
- 23 ROCHA, F. R. P.; REIS, B. F. A flow system exploiting multicommutation for speciation of inorganic nitrogen in waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 409, p. 227-235, 2000.
- 24 BATH OF MEDICAL ENGINEERING (United Kingdom). R. D. Orpwood; S. A. Hagan. **Colorimeter having an LED light source**. Uk 31056, 23 July 1999, 31 Jan. 2001.
- 25 DASGUPTA, P. K. et al. Photometric measurement of trace As(III) and As(V) in drinking water. **Talanta**, v. 58, n. 1, p. 153-164, 2002.
- 26 FERNANDES, R. N.; REIS, B. F. Flow system exploiting multicommutation to increase sample residence time for improved sensitivity. Simultaneous determination of ammonium and ortho-phosphate in natural water. **Talanta**, v. 58, n. 4, p. 729-737, 2002.

27. MATIAS, F. A. A.; VILA, M. M. D. C.; TUBINO, M. A simple device for quantitative colorimetric diffuse reflectance measurements. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 88, p. 60-66, 2003.
- 28 SUZUKI, Y. et al. A simple and portable colorimeter using a red-green-blue light-emitting diode and its application to the on-site determination of nitrite and iron in river-water. **Analytical Sciences**, v. 20, n. 6, p. 975-977, 2004.
- 29 SILVA, E. C. et al. Um fotômetro multi-led microcontrolado, portátil e de baixo custo. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 1102-1105, 2005.
- 30 FERES JÚNIOR, M. A. **Desenvolvimento de um fotômetro portátil e de procedimentos analíticos automáticos para determinação de ânions e cátions em fontes de captação de águas para uso doméstico e industrial**. 2006. 126 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2006.
- 31 CHAGAS, I. P. **Desenvolvimento de um fotômetro portátil NIR para determinação do teor de água no álcool combustível e do teor de etanol na gasolina**. 2006. 151 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Campinas, Campinas. 2006.
- 32 UGUCIONE, C.; CARDOSO, A. A. Flow cell within an LED: a proposal for an optical absorption detector. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 389, n. 5, p. 1647-1650, 2007.
33. SILVA, M. B. **Desenvolvimento de um fotômetro portátil usando LED como fotodetector e de procedimentos analíticos automáticos empregando multicomutação em fluxo**. 2008. 101 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 2008.
34. GAIÃO, E. N. et al. An inexpensive, portable and microcontrolled ear infrared LED-photometer for screening analysis of gasoline. **Talanta**, v. 75, p. 792-796, 2008.
- 35 SOROURADDIN, M.; SAADATI, M. Simple, cheap, and portable colorimeter for introductory analytical chemistry laboratories. **Khimiya**, v. 18, n. 6, p. 176-182, 2009.
- 36 ERAS, G. et al. A portable, inexpensive and microcontrolled spectrophotometer based on white LED as light source and CD media as diffraction grid. **Talanta**, v. 77, p. 1155-1159, 2009.
- 37 FERNANDES, E. N. et al. Multi-pumping mechanised determination of selenium in natural waters by light emitting diode (LED) spectrometry. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 7, p. 1242-1248, 2009.

38 ROHIT; KANWAR, L.; RAO, K. K. Development of a low-cost portable colorimeter for the estimation of fluoride in drinking water. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 149, n. 1, p. 245-251, 2010.

39 CARDOSO, F. P. **Desenvolvimento de equipamento analítico portátil para determinação de fósforo em insumos agropecuários**. 2010. 51f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara. 2010.

40 VIEIRA, G. P. et al. Development of a high sensitive automatic setup for screening of microcystins in surface waters by employing a LED-based photometric detector. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 161, p. 422-428, 2012.

41 ZÁRATE, N.; PÉREZ-OLMOS, R.; REIS, B. F. Turbidimetric determination of sulfate in rainwater employing a led based photometer and multicommutated flow analysis system with in-line preconcentration. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 22, n. 6, p. 1009-1014, 2011.

42 DIAS, T. R.; REIS, B. F. A LED based photometer for solid phase photometry: zinc determination in pharmaceutical preparation employing a multicommutated flow analysis approach. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 8, p.1515-1522, 2012.

43 BRASIL. Presidência da República. Casa Civil. Subchefia para assuntos jurídicos. Decreto nº 6871 de 4 de junho de 2009. **Dispõe sobre a padronização, a classificação, o registro, a inspeção, a produção e a fiscalização de bebidas**. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2007-2010/2009/Decreto/D6871.htm>. Acesso em: 5 mar. 2014.