

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA – UNESP
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA
QUÍMICA ANALÍTICA, FÍSICO-QUÍMICA E INORGÂNICA

GABRIEL BAROFFALDI PIASSALONGA

**DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVO DE BAIXO CUSTO
APLICADO EM ANÁLISES QUÍMICAS**

ARARAQUARA

2021

GABRIEL BAROFFALDI PIASSALONGA

DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVO DE BAIXO CUSTO APLICADO
EM ANÁLISES QUÍMICAS

Monografia apresentada ao Instituto de Química, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Bacharel em Química.
Orientador: Prof. Dr. Paulo Clairmont Feitosa de Lima Gomes

ARARAQUARA

2021

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Paulo Claimont Feitosa de Lima Gomes, pela a oportunidade de realizar esse trabalho.

Aos meus pais, e minha namorada, por todo o incentivo aos estudos.

Ao Dr. Rodrigo Duarte Pechoneri, pelo projeto do circuito elétrico utilizado.

A doutoranda Rafaela Silva Lamarca, por toda a ajuda durante a realização deste trabalho.

Aos colegas do Sanchin Dojo, em especial ao Sensei Julio Mario, por todo os ensinamentos.

Toda a ciência começa como filosofia e termina em arte.
(Will Durant)

Resumo

Dispositivos miniaturizados são projetados para auxiliar no desenvolvimento de métodos analíticos ambientalmente amigáveis, reduzindo em termos volume de solvente utilizado e o consumo de energia. A grande vantagem desses dispositivos é a possibilidade de ser portátil, tornando possível análises in-situ. Este estudo busca a construção de um fotômetro e de um fluorímetro, utilizando impressão 3D e componentes eletrônicos de baixo custo. Para verificar o funcionamento do fotômetro foi utilizado o complexo ferro-fenantrolina, nas concentrações de 0 a 10 mg L⁻¹ em solução aquosa, e também aplicado na determinação de metanol em combustível. O funcionamento do fluorímetro foi testado utilizando o quinino em solução aquosa 0,05 mol L⁻¹ de ácido sulfúrico nas concentrações de 0 a 100 mg L⁻¹. Em ambos os dispositivos foi possível verificar a linearidade do sinal obtido, possuindo maior sensibilidade quando comparados a dispositivos miniaturizados previamente publicados. A impressão 3D forneceu facilidade de adaptação dos dispositivos para ambas aplicações, permitindo a ampliação do uso dos dispositivos seja para fins de pesquisa ou mesmo para ser implementado em laboratórios didáticos.

Palavras-chaves: Dispositivos miniaturizados, Fluorimetria, Fotometria, Arduino.

Abstract

Miniaturized devices are designed to obtain a green analytical method using low volume of solvent and consuming less energy power. These devices are easily adapt to be portable which permits in-situ analysis. This study aims to build a photometer and a fluorimeter using 3D printing and low-cost electronic components. The photometer was tested using the iron-phenanthroline complex at concentrations from 0 to 10 mg L⁻¹ in aqueous solution, and also applied to determine methanol in fuel. The fluorimeter was tested using quinine in an aqueous solution with 0.05 mol L⁻¹ of sulfuric acid at concentrations from 0 to 100 mg L⁻¹. In both devices obtained suitable linearity and presented sensitivity higher than previous published papers. The 3D printing provides ease fabrication and manufacture which permits this devices could be designed in accordance to the research application or to the teaching laboratories requirements.

Key-words: Miniaturized Devices, Fluorometry, Photometry, Arduino.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Diagrama de blocos de um fotômetro.	16
Figura 2 – Diagrama de blocos de um fluorímetro.	18
Figura 3 – Interface de programação do Arduino.	20
Figura 4 – Espectro de emissão de um LED branco.	21
Figura 5 – Faixa de trabalho do BPW34.	23
Figura 6 – Diagrama elétrico do circuito amplificador de 10 M Ω	24
Figura 7 – Diagrama de montagem para controlar intensidade da radiação vinda do LED.	24
Figura 8 – Diagrama elétrico do circuito amplificador de 40 M Ω	25
Figura 9 – Diagrama elétrico de um circuito não inversor.	25
Figura 10 – Circuito amplificador com filtro de passa baixa usado no projeto.	26
Figura 11 – Filtro passa baixa ativo usado no dispositivo.	26
Figura 12 – Tela do monitor serial do Arduino.	27
Figura 13 – Modelo impresso e dimensões do primeiro fluorímetro projetado.	28
Figura 14 – Modelo impresso e dimensões do segundo fluorímetro.	28
Figura 15 – Projeto CAD do fotômetro.	29
Figura 16 – Espectro de absorção do quinino em meio aquoso, 0,05 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	30
Figura 17 – Primeiro circuito utilizado no presente projeto.	31
Figura 18 – Protoboard usada para construção do segundo circuito.	32
Figura 19 – Placa de circuito contendo o segundo circuito testado.	32
Figura 20 – Espectro de emissão do LED violeta utilizado nas análises.	32
Figura 21 – Fluorescência do quinino utilizando LED violeta de 1W.	33
Figura 22 – Fluorescência do quinino utilizando LED violeta de alto brilho	33
Figura 23 – Protótipo do primeiro fluorímetro impresso em impressora 3D.	33
Figura 24 – Curva analítica do quinino em água acidificada com H ₂ SO ₄ 0,05 mol L ⁻¹ utilizando o primeiro modelo de impressão 3D.	35
Figura 25 – Faixa linear da curva analítica do quinino em água acidificada com H ₂ SO ₄ 0,05 mol L ⁻¹ utilizando o primeiro modelo de impressão 3D.	35
Figura 26 – Curva analítica do quinino em água acidificada com H ₂ SO ₄ 0,05 mol L ⁻¹ utilizando papel celofane.	37
Figura 27 – Curva analítica do quinino em água acidificada com H ₂ SO ₄ 0,05 mol L ⁻¹ para resistências de 220 e 470 Ω	38
Figura 28 – Curva analítica do quinino em água acidificada com H ₂ SO ₄ 0,05 mol L ⁻¹ para resistências de 1000 Ω	39
Figura 29 – Fluorímetro em funcionamento.	39
Figura 30 – Segundo protótipo do fluorímetro.	40

Figura 31 – Curva analítica do quinino em água acidificada com H_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de quinino utilizando os dados do quarto experimento.	41
Figura 32 – Faixa linear da curva analítica obtida no quarto experimento.	41
Figura 33 – Espectro de emissão do LED usado no fotômetro em conjunto com o espectro de absorção do complexo ferro-fenantrolina em meio aquoso.	42
Figura 34 – Fotômetro montado utilizando fotodiodo como detector.	43
Figura 35 – Fotômetro montado utilizando LDR como detector.	43
Figura 36 – Curva analítica em água usando o complexo ferro-fenantrolina.	44
Figura 37 – Comparação da curva analítica variando o ganho de sinal.	45
Figura 38 – Curva analítica de amostras de combustível contendo metanol na faixa de 0,1 a 0,6 % m/v.	45

Lista de tabelas

Tabela 1 – Valores de sinal adquirido em relação a variação da intensidade luminosa. . .	34
Tabela 2 – Valores de sinal convertidos para intensidade de fluorescência.	34
Tabela 3 – Valores de sinal obtidos utilizando papel celofane como filtro de emissão. . .	36
Tabela 4 – Valores convertidos para intensidade de fluorescência.	36
Tabela 5 – Valores obtidos utilizando cubeta de quartzo com as quatro faces polidas. . .	37
Tabela 6 – Valores de sinal convertidos para intensidade de fluorescência.	38
Tabela 7 – Tabela de sinais medidos e convertidos para intensidade de fluorescência. . .	40
Tabela 8 – Comparação de sinal entre fotodiodo e LDR.	43
Tabela 9 – Comparação de absorvância entre fotodiodo e LDR.	43
Tabela 10 – Valores de sinal e absorvância utilizando 40M Ω de ganho.	44
Tabela 11 – Valores de sinal e absorvância em amostras de combustível contendo metanol.	45
Tabela 12 – Tabela de preço dos componentes eletrônicos do primeiro circuito projetado.	46
Tabela 13 – Tabela de preço dos componentes eletrônicos do primeiro circuito projetado.	47

Lista de abreviaturas e siglas

ABS	Acrilonitrila-Butadieno-Estireno
amp op	Amplificador Operacional
ANP	Agencia Nacional do Petróleo
CAD	Desenho Assistido por Computador
LDR	Resistor Dependente de Luz
LED	Diodo Emissor de Luz
PET	Politereftalato de Etileno
PETG	Politereftalato de Etileno Glicol
PLA	Ácido Poliláctico
UV	Componente ultra violeta do espectro eletromagnético
VIS	Componente visível do espectro eletromagnético

Lista de símbolos

A	absorbância
A	ampere
A_v	ganho de sinal
C	capacitância
c	concentração
e	número de Euler
F	fluorescência total
F	farads
nF	nanofarad
g	grama
h	hora
I	intensidade luminosa
I_0	intensidade luminosa incidente
I_t	intensidade luminosa transmitida
K	constante de absorção
k	fator de proporcionalidade
k'	fator de proporcionalidade
ℓ	espessura do meio
L	litro
μL	microlitro
mL	mililitro
nL	nanolitro
mm	milímetro
min	minuto

M_t	média móvel
n	orbital não ligante
nm	nanômetro
R	resistência elétrica
r	número de termos
s	segundo
V	Volt
W	watt
Z_t	termo da média móvel
ϵ	coeficiente de absorvidade molar
ϕ_f	eficiência quântica
Ω	resistência elétrica
$k\Omega$	kiloohm
$M\Omega$	megaohm
ω_c	frequência de corte
π	orbital ligante
π^*	orbital antiligante
!	fatorial
°	grau

Sumário

1	Introdução	13
1.1	Impressão 3D	14
1.2	Fotometria	15
1.2.1	Instrumentação	16
1.3	Fluorimetria	16
1.3.1	Instrumentação	18
1.4	Arduino	19
1.5	Fontes de emissão	20
1.6	Detectores	21
2	Objetivo Geral	22
2.1	Objetivos Específicos	22
3	Materiais e Métodos	23
3.1	Circuito elétrico	23
3.1.1	Circuito amplificador	25
3.1.2	Filtro passa baixa	26
3.2	Modelos impressos	27
3.3	Análises	29
4	Resultados e Discussões	31
4.1	Circuitos elétricos	31
4.2	Fluorímetro	32
4.3	Fotômetro	42
4.4	Estimativa de custos	46
5	Conclusão	48
	Referências	49
	Apêndices	51
	APÊNDICE A Programação	52

1 Introdução

Atualmente, diversos métodos de análise estão disponíveis para análises químicas, principalmente, usando a interação da radiação com a matéria. Conhecidos como métodos espectroscópicos, que consistem na medição da radiação absorvida ou emitida por moléculas ou átomos. A faixa de radiação eletromagnética utilizada varia desde os raios γ até as radio frequências (Skoog, Douglas A., 2006).

Na busca por alternativas que gerem menor produção de resíduos químicos, umas das possibilidades é miniaturizar todo o processo analítico, desde as técnicas de preparo de amostra até a detecção do analito. Fazendo com que o volume de resíduo gerado esteja na escala de μL até nL , introdução de solventes que possuam menor impacto ambiental, redução de custos operacionais e energia. Outra vantagem da miniaturização é a portabilidade dos dispositivos, tornando possível o monitoramento ambiental *in-situ* e em tempo real (AGRAWAL et al., 2021).

O processo de miniaturização possui três níveis: A mini-escala que possui tamanho de mm com volumes na ordem de μL . A micro-escala com tamanho de até $50\ \mu\text{m}$ com volumes na ordem de até $10\ \text{nL}$. E por fim, a nano-escala que possui limites inferiores a micro-escala. Algumas miniaturizações já estão consolidadas para a análise de matrizes complexas em laboratórios de rotina como a cromatografia gasosa capilar, a cromatografia líquida capilar e a eletroforese capilar (RÍOS; ZOUGAGH, 2015).

Sensores eletroquímicos são outra vertente na miniaturização de equipamentos, apresentam alta sensibilidade, baixo custo, são fáceis de utilizar e de fácil miniaturização (GU et al., 2020). Eles são os mais presentes no cotidiano, como exemplo temos o teste de glicose e sensores de gases (monóxido de carbono, sulfeto de hidrogênio, oxigênio).

Por fim, temos os dispositivos colorimétricos que possuem rápida resposta, simples construção e são baratos (GU et al., 2020). Atualmente, espectrofotômetros miniaturizados já existem no mercado, porém, a introdução de dispositivos digitais no mercado possibilita alternativas que possuam maior portabilidade, maior versatilidade e são mais econômicos. Esses dispositivos são utilizados na determinação de espécies inorgânicas e orgânicas (DANCHANA et al., 2020). Smartphones podem ser utilizados como sensores nas análises colorimétricas, conforme mostrado por (ANSARI et al., 2017), que utilizou dispositivos analíticos baseados em papel microfluídico para a determinação de alprazolam em humor vítreo e sangue, e por (LAMARCA; Lima Gomes, 2020) que utilizou spot-test impresso em impressora 3D para a determinação de carbamazepina, ciprofloxacina e norfloxacina em medicamentos.

A fabricação desses dispositivos deve ser monitorada para que os dados produzidos sejam robustos e reprodutíveis (RÍOS; ZOUGAGH, 2015). Nesse quesito é que se encaixa a impressão 3D.

1.1 Impressão 3D

A impressão 3D é uma técnica de fabricação de peças que possui alta precisão e baixo custo. Existem diversos tipos de impressão, a de deposição de filamento, em que um filamento de polímero é fundido na ponta de um bico extrusor e depositado em camadas horizontais, ou em um recipiente contendo partículas metálicas e fundido utilizando laser. Outro tipo de impressão é utilizando uma resina líquida e uma fonte de luz UV focalizada para polimerizar a resina nos pontos selecionados.

A vantagem da impressão 3D em relação a outras técnicas de fabricação como usinagem ou injeção de polímero é que a impressão 3D permite o projeto de peças mais complexas, que seriam impossíveis de serem usinadas e menor custo na produção em baixas quantidades em relação às peças injetadas.

O tipo de impressão mais comum é o de depósito de filamento, e os polímeros mais utilizados são o ABS, PLA, Tritan, PET e PETG. O Acrilonitrilo Butadieno Estireno, ou ABS, é um polímero derivado do petróleo, que possui baixo custo e resistência em altas temperaturas. O poliácido láctico (PLA) é um polímero produzido utilizando amido de milho ou cana-de-açúcar, fazendo a impressão que utiliza este polímero ter baixa resistência com a água e ter menor tempo de vida útil. O Tritan é o filamento que apresenta maior resistência mecânica, e com o passar do tempo sua cor é a que menos se degrada. E por fim o PET e o PETG que são polímeros mais flexíveis em relação aos anteriores e são mais fáceis de serem reciclados.

Antes de iniciar a impressão, é necessário importar o projeto a ser impresso no software que comanda a impressora 3D. Em seguida, diversos parâmetros devem ser configurados para obter uma boa impressão (que é caracterizado pela impressão possuir a forma desejada sem apresentar deformações, falta de preenchimento, camadas descoladas, fiapos, entre outros), variando entre modelos de impressoras, tipo de polímero e fabricante do filamento. O principal ajuste deve ser a temperatura de extrusão, que varia entre os polímeros selecionados e o fabricante do mesmo. Temperatura de extrusão baixa produz uma boa impressão, porém pode entupir o bico extrusor, e temperatura muito elevada torna o filamento mais viscoso, e impossibilita a impressão de determinados desenhos. Outro ajuste importante é a temperatura da mesa de extrusão, que é um vidro temperado apoiado por uma placa metálica que possui aquecimento. Temperaturas baixas fazem com que o filamento diminua sua fixação na mesa de extrusão, e no decorrer da impressão o modelo impresso pode descolar, perdendo a impressão, ou deslocar as camadas seguintes de deposição. Temperatura muito alta faz com que as bordas que possuam contato com a mesa de extrusão fiquem empenadas ou retraídas. A porcentagem de preenchimento é importante ser definida corretamente, de forma que economize filamento e diminua o tempo de impressão, mantendo a resistência necessária para não quebrar a peça durante sua utilização (ACELERA3D, 2021).

Após a configuração dos parâmetros de impressão, o software gera um arquivo contendo as instruções que a impressora necessita para imprimir a peça desejada.

1.2 Fotometria

A fotometria é uma técnica analítica quantitativa que relaciona a concentração do analito e intensidade da cor apresentada por sua solução. Um fotômetro é o equipamento que mensura a radiação que interagiu com o analito presente em solução. Diversos processos físico-químicos podem ocorrer em solução ao incidir radiação sobre a mesma, desde parte da radiação ser transmitida (transmitância) ou absorvida (absorbância), o que poderá ser usado para correlacionar com a concentração do analito. A fonte de radiação usada na fotometria é na faixa visível do espectro eletromagnético. A absorção de radiação pelo analito pode ser do próprio analito ou pela formação de um novo composto quando adicionado um reagente .

A quantificação da radiação que é transmitida em solução foi proposta por Lambert durante seus estudos de absorção da radiação em meios de diferentes espessuras. Para ele, a radiação que atravessa um meio perde intensidade luminosa proporcional a espessura do meio, podendo ser escrito na forma diferencial por:

$$-\frac{dI}{d\ell} = kI \quad (1.1)$$

sendo I é a intensidade luminosa de uma fonte monocromática, ℓ é a espessura do meio e k é um fator de proporcionalidade. Após a integração da Equação 1.1 para $I = I_0$ quando $\ell = 0$, é obtido a Equação 1.2

$$I_t = I_0 e^{-k\ell} \quad (1.2)$$

e convertendo o logaritmo natural para logaritmo decimal, tem-se

$$I_t = I_0 10^{-K\ell} \quad (1.3)$$

sendo K é o coeficiente de absorção. Definindo o coeficiente de absorção como o inverso da espessura necessária para reduzir a luz a 1/10 de sua intensidade para $\ell = 1$ cm é possível chegar na seguinte relação para a absorbância (A):

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I_t}\right) \quad (1.4)$$

Separadamente, Beer estudou a relação de transmissão e absorção de radiação por composto colorido em solução, chegando na mesma relação que Lambert chegou na Equação 1.2

$$I_t = I_0 e^{-k'c} \quad (1.5)$$

Combinando as Equações 1.2 e 1.5 é obtida a lei de Lambert-Beer

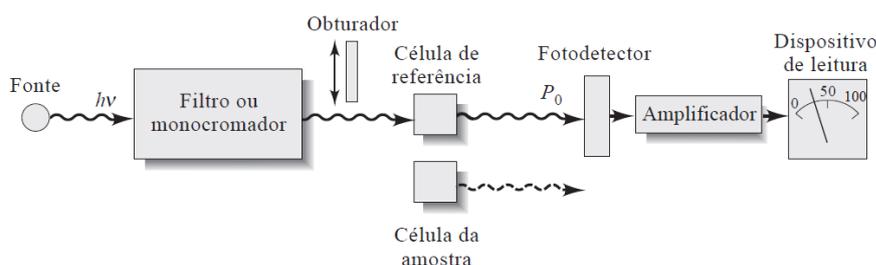
$$A = \epsilon lc \quad (1.6)$$

sendo ϵ é o coeficiente de absorvidade molar quando c é expresso em $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e l em cm.

1.2.1 Instrumentação

A construção de um fotômetro é feita utilizando uma fonte de radiação, que deve ser monocromática. Caso seja utilizado uma fonte policromática, é necessário utilizar um filtro ou um monocromador para que a radiação incidente na célula de análise seja monocromática. Após a passagem da radiação pela amostra, é colocado o sistema de detecção alinhado ao feixe. Como o feixe de radiação incide diretamente no detector, cuidados devem ser tomados para que o detector não esteja saturado durante as análises. Em seguida o sinal deve ser amplificado para o dispositivo de leitura realizar a obtenção do sinal.

Figura 1 – Diagrama de blocos de um fotômetro.



Fonte: (Skoog, Douglas A., 2006). Retirado.

1.3 Fluorimetria

Fluorimetria também é uma técnica de análise quantitativa. A técnica tendo como resposta analítica a fluorescência de determinadas moléculas.

“A fluorescência é o resultado da absorção de energia radiante e emissão de parte desta energia na forma de radiação eletromagnética. A radiação eletromagnética emitida tem, quase sempre, comprimento de onda maior do que a radiação absorvida (lei de Stokes).” Adaptado. (VOGEL, 2002)

No caso de algumas moléculas orgânicas a radiação absorvida está na faixa UV do espectro eletromagnético, e quando uma molécula absorve esse fóton UV um elétron do estado fundamental passa para o estado excitado de singleto. Esse estado consiste em um elétron excitado com spin acoplado a um elétron do estado fundamental, tornando permitida a transição de retorno para o estado fundamental. Quando ocorre essa transição há emissão de um fóton de menor energia (LAKOWICZ, 2006).

Existem duas transições que são consideradas mais importantes, a $\pi \rightarrow \pi^*$, que possui fluorescência mais intensa, e seu mecanismo consiste em um elétron do orbital π ligante passa a ocupar um orbital π antiligante. A segunda transição é a $n \rightarrow \pi^*$, em que um elétron de um orbital não ligante passa a ocupar um orbital π antiligante.

Existe dois tipos de relaxação não-radioativa, desativação vibracional ou relaxação e conversão interna. A relaxação acontece quando moléculas excitadas se chocam com o solvente, e transferem parte da energia vibracional para o solvente, causando pequeno aumento de temperatura do solvente. O mecanismo da conversão interna ainda não foi completamente elucidado, e também é observado aumento da temperatura do solvente (Skoog, Douglas A., 2006).

A principal diferença entre a fluorescência e a fosforescência é o tempo entre a absorção do fóton UV e a emissão do fóton com maior comprimento de onda, na fluorescência esse tempo está na ordem de 10^{-12} – 10^{-9} segundos, e na fosforescência esse tempo é muito maior, pode chegar 10 a zero ou mais. A explicação é dada pelo elétron no estado excitado possuir o mesmo spin do elétron do estado fundamental (estado de tripleto), na qual torna a transição para o estado fundamental proibida.

Quando é calculado a razão entre as moléculas excitadas que emitem fluorescência e o número total de moléculas excitadas, temos o rendimento quântico de fluorescência, sendo zero a ausência de fluorescência e um o valor máximo de fluorescência.

A fluorescência total F em uma amostra é proporcional a intensidade do feixe luminoso que incide na amostra e sua eficiência quântica ϕ_f

$$F = (I_0 - I_t)\phi_f \quad (1.7)$$

sendo I_0 é a intensidade do feixe que incide na amostra, I_t é a intensidade de radiação depois que percorreu a amostra em um comprimento ℓ . A lei de Lambert-Beer pode ser correlacionada com a fluorescência da seguinte forma:

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon\ell c} \quad (1.8)$$

em que ε é a absortividade molar do analito, e $\varepsilon\ell c$ é a absorbância A . Substituindo a Equação (1.8) em (1.7):

$$F = I_0(1 - e^{-\varepsilon\ell c})\phi_f \quad (1.9)$$

Expandindo o termo exponencial da Equação (1.9) é obtido uma expansão de Taylor:

$$F = \phi_f I_0 \left[-\varepsilon\ell c - \frac{(\varepsilon\ell c)^2}{2!} - \frac{(\varepsilon\ell c)^3}{3!} - \dots \right] \quad (1.10)$$

Para soluções de baixa absorvância é possível reescrever a Equação (1.10) da seguinte forma

$$F = 2,3KI_0\epsilon lc \quad (1.11)$$

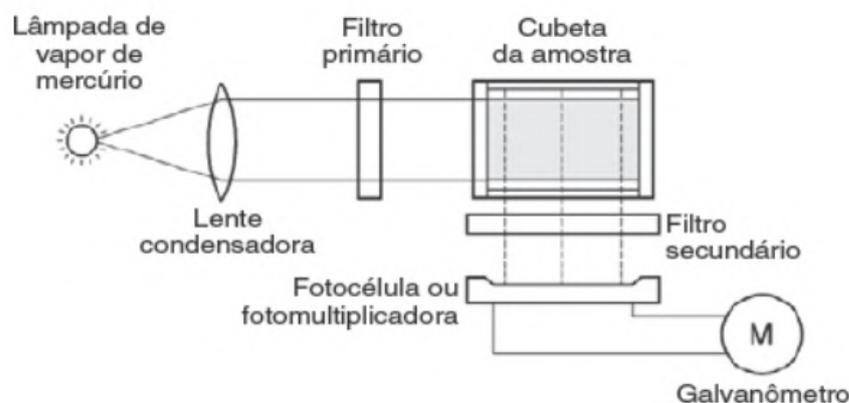
e para I_0 constante:

$$F = \epsilon c \quad (1.12)$$

1.3.1 Instrumentação

Um fluorímetro consiste em uma fonte de excitação, filtro de excitação, porta amostra, filtro de emissão, dispositivo de leitura, e caso necessite é possível adicionar lentes e outros instrumentos óticos para fazer com que a radiação chegue de maneira uniforme e na intensidade correta na amostra a ser analisada. A fonte de excitação pode ser qualquer lâmpada que possua emissão no espectro UV, podendo ser LED e lâmpada de xenônio, entre outros tipos. Como citado anteriormente, a linearidade do método exige que o comprimento de onda que incide na célula de análise seja monocromática, sendo necessário a utilização de um filtro de excitação ou um monocromador. O filtro de emissão faz com que apenas a luz proveniente da fluorescência chegue ao detector. A detecção pode ser feita utilizando um LED, fotodiodo, foto resistor ou um fotomultiplicador, necessitando estar a um ângulo reto (90°) da fonte de excitação, para reduzir interferência da fonte de excitação. O dispositivo de leitura faz com que o sinal do detector possa ser mensurado, podendo ser um simples voltímetro, conversores entre sinal analógico e sinal digital para poder utilizar computadores para mostrar os dados.

Figura 2 – Diagrama de blocos de um fluorímetro.



Fonte: Retirado de (VOGEL, 2002)

O Arduino é um excelente dispositivo para conversão analógico-digital, que foi utilizado neste trabalho para ser o controlador do fluorímetro e do fotômetro, isto é, realizar a coleta dos dados proveniente do detector.

1.4 Arduino

“Arduino é uma plataforma eletrônica de código aberto baseada em hardware e software de fácil utilização. Placas Arduino são capazes de ler entradas – luz em um sensor, um dedo em um botão, ou uma mensagem no Twitter – e transformar em uma saída – ligar um motor, acender um LED, publicar algo on-line. Você pode dizer à sua placa o que fazer enviando um conjunto de instruções para o microcontrolador na placa. Para isso, você usa a linguagem de programação Arduino (baseada em Fiação) e o Software Arduino (IDE), baseado em Processamento.” (ARDUINO, 2018)

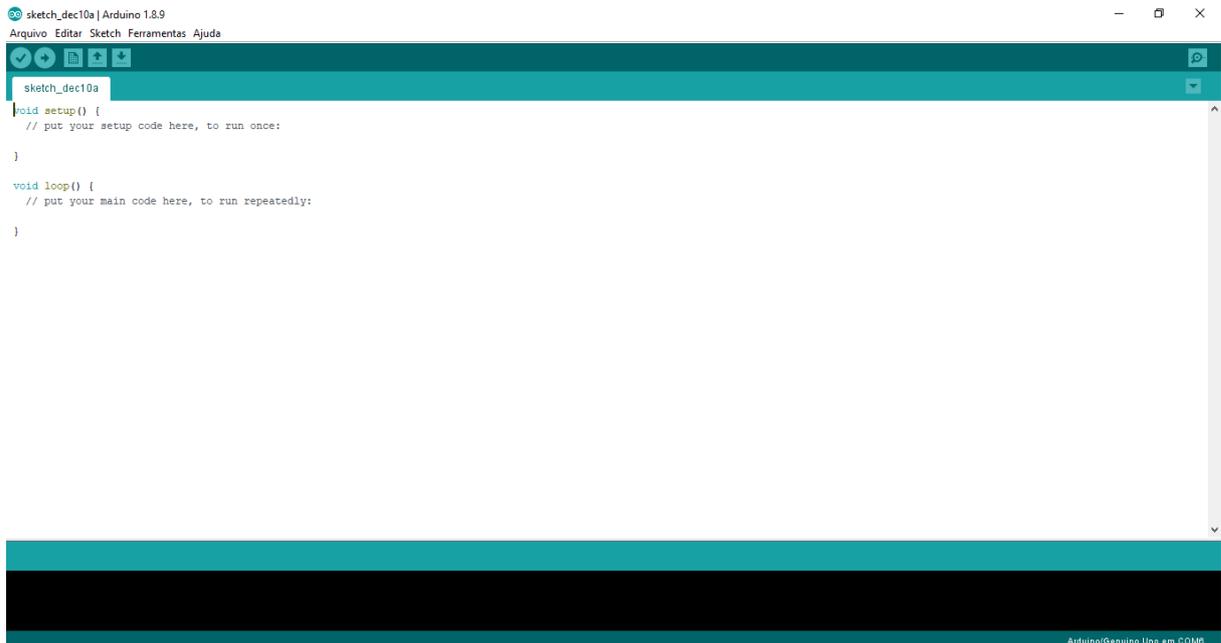
Suas portas (entradas e saídas) são divididas entre analógicas e digitais. As portas analógicas são apenas de entrada e executam a leitura de valores de tensão entre 0 – 5 V e convertem para valores inteiros entre 0 e 1023. Essa conversão é explicada pois o Arduino utiliza 10 bits de resolução na sua leitura de tensão, e cada bit possui dois possíveis estados (0 e 1), então a possibilidade de valores é de $2^{10} = 1024$. Realizando a divisão entre a tensão máxima e os números de unidade é possível calcular a resolução de leitura do Arduino.

$$\frac{5}{1024} = 0,0049V \quad (1.13)$$

A taxa de leitura máxima para um sinal analógico é de aproximadamente 10.000 leituras por segundo (0,0001 s por leitura) (ARDUINO, 2020a). Já as portas digitais utilizam o sistema binário, então a leitura de tensão se resume a apenas 0 V ou 5 V (ARDUINO, 2020b).

Para utilizar o Arduino de modo desejado, é necessário programar seu microcontrolador de modo que o mesmo saiba interpretar os sinais recebidos e executar ações. A fabricante disponibiliza o software em seu site de forma gratuita, aceitando dois tipos de linguagem de programação, C/C++ e Python, em que o programador tem a possibilidade de escolher a linguagem a ser utilizada. A função monitor serial presente no software, é possível acompanhar em tempo real o Arduino executando a programação que foi compilada (Figura 12).

Figura 3 – Interface de programação do Arduino.



Fonte: Própria

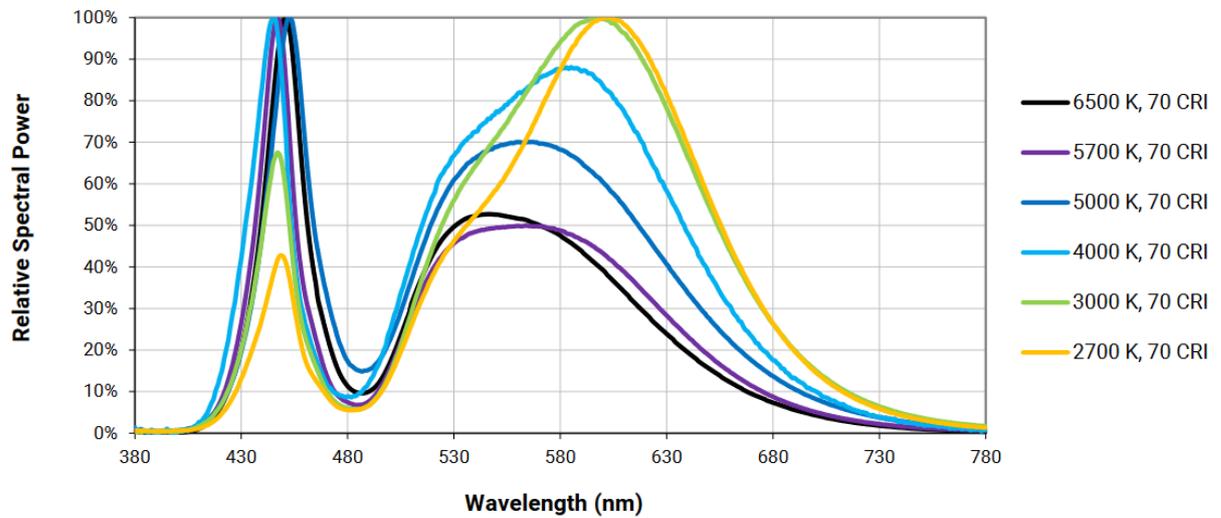
1.5 Fontes de emissão

Os espectrofotômetros mais antigos ainda utilizam lâmpadas de tungstênio, que tem elevado consumo de energia elétrica, geram calor, sendo importante o uso de dissipador de calor, e sua fabricação está sendo substituída por lâmpadas de LED.

A grande vantagem da lâmpada de tungstênio é seu baixo valor comercial e seu espectro policromático torna possível análises mais precisas quando selecionado o comprimento de onda de maior absorção do analito ou do cromóforo. Uma alternativa de menor custo, menor consumo energético e que não requer sistema de arrefecimento é o uso de LEDs.

Os primeiros LEDs surgiram na década de 1960 apenas na cor vermelha, e em seguida surgiram LEDs de outras colorações, mas apenas no início da década de 1990 foi possível a produção em série dos LEDs azuis. O avanço dos dispositivos analíticos que utilizam LED seguiu conforme a indústria avançou na produção dos LEDs. A vantagem de sua utilização é que são mais econômicos, baratos, produzem menos calor e são mais estáveis (Anh Bui; HAUSER, 2013). Atualmente os LEDs de cor branca possuem espectro contínuo, podendo substituir as lâmpadas de tungstênio em espectrofotômetros.

Figura 4 – Espectro de emissão de um LED branco.



Fonte: (CREE-LED, 2021)

1.6 Detectores

Estão disponíveis no mercado diversos tipos de dispositivos fotossensíveis que podem ser usados como detector em dispositivos analíticos. Os mais comuns são LDRs, que são resistores feitos de CdS e diminuem sua resistência elétrica com a incidência de radiação. Fotodiodos, que são a junção entre semicondutores de silício do tipo p e do tipo n. Os fotodiodos possuem dois modos de operação, fotovoltaico e fotocorrente. O modo fotovoltaico possui resposta logarítmica com a incidência de radiação, porém é pouco utilizado pois sua estabilidade está relacionada a estabilidade de sua temperatura, enquanto o modo de fotocorrente possui resposta linear (BUI; HAUSER, 2015).

2 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo a construção de dispositivos simples e de baixo custo capaz de realizar de análises colorimétricas e fluorimétricas.

2.1 Objetivos Específicos

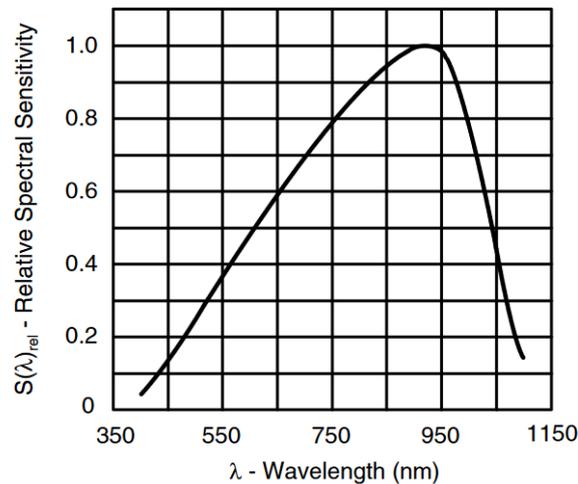
- Construção de um fluorímetro e de um fotômetro impresso em impressora 3D;
- Construir um circuito elétrico capaz de amplificar o sinal gerado pelo fotodiodo de modo que seja possível utilizar um Arduino como fonte de aquisição de dados;
- Utilizar materiais de fácil aquisição e de baixo custo;
- Desenvolver e aplicar métodos colorimétrico e fluorimétrico no dispositivo projetado.

3 Materiais e Métodos

3.1 Circuito elétrico

Para este trabalho, foi decidido utilizar um fotodiodo como sensor de radiação. Inicialmente foi estipulado que o fotodiodo deva ter de baixo custo de aquisição e sua faixa de atuação deva ser UV-VIS. Pesquisando em lojas e sites por todo o Brasil, o fotodiodo que melhor se adequou foi o BPW34, pelo seu baixo preço (entre R\$11 e R\$18 a unidade) e possuir sensibilidade no UV e todo o espectro visível.

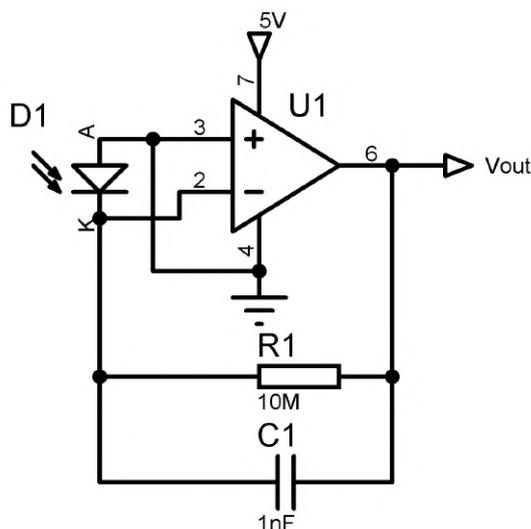
Figura 5 – Faixa de trabalho do BPW34.



Fonte: Manual fornecido pelo fabricante

Para ser possível a leitura do sinal fornecido pelo fotodiodo foi necessário utilizar um circuito amplificador de sinal (amp op), pois o sinal gerado pelo fotodiodo é muito baixo para o Arduino realizar a leitura. Esse circuito foi inicialmente projetado pelo Dr. Rodrigo Duarte Pechoneri e mostrado na Figura 6.

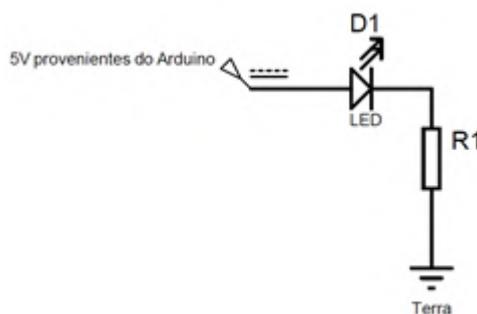
O amplificador operacional OPA344PA usa um resistor de $10\text{ M}\Omega$, e um capacitor de poliéster de 1 nF 63 V.

Figura 6 – Diagrama elétrico do circuito amplificador de 10 M Ω .

Fonte: Própria

A intensidade de brilho do LED foi alterada utilizando o princípio da primeira lei de Ohm, que variando a resistência elétrica R_1 no circuito abaixo, a intensidade luminosa do LED deverá ser alterada uma vez que o Arduino possui uma corrente contínua fixada em 5 V; então conforme maior a resistência menor será o brilho. Na Figura 7 é mostrado o diagrama elétrico para controlar a intensidade do LED.

Figura 7 – Diagrama de montagem para controlar intensidade da radiação vinda do LED.



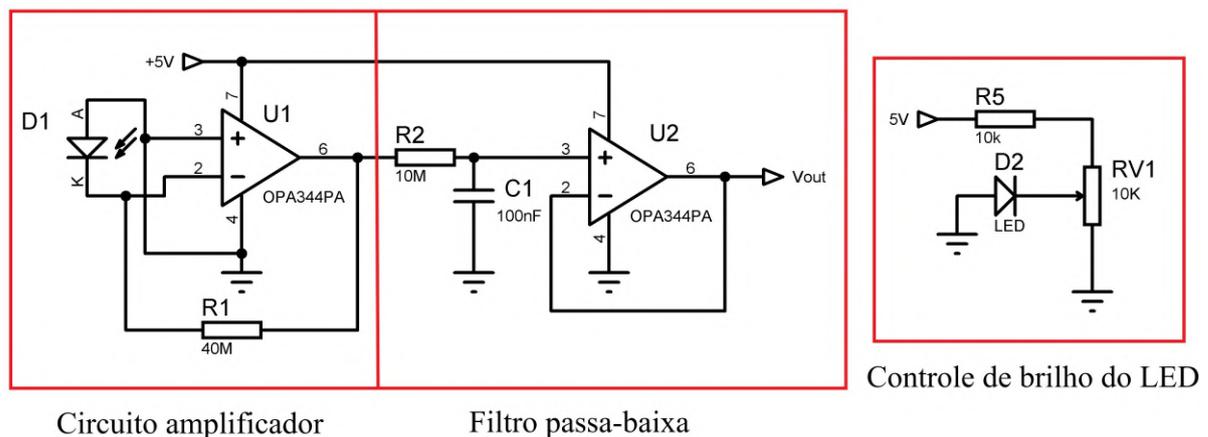
Fonte: Própria

Um segundo circuito foi feito utilizando protoboard visando maior sensibilidade, para isso aumentou-se o ganho utilizando quatro resistores de 10 M Ω (foram utilizados quatro resistores ao invés de um resistor de 40 M Ω , pois nenhuma loja na região possui esse resistor). O circuito passa baixa está mostrado na Figura 8, e adicionado um potenciômetro com a finalidade de variar a intensidade luminosa do LED. Porém, o aumento da quantidade de contatos elétricos na placa tornou o sinal instável, para resolver o problema foi montada uma placa de circuito impresso.

A construção do circuito impresso foi feita utilizando o software Proteus. Após o cir-

cuito elétrico ser projetado, é possível definir a posição de cada componente na placa de circuito impresso, e em seguida definir as trilhas elétricas. Concluído o desenho foi gerado uma imagem e impressa em papel fotográfico utilizando impressora a laser (toner). Em seguida, a impressão é colocada sobre a placa de fenolite previamente limpa e esquentada com ferro de passar roupas para a tinta aderir ao cobre. Depois de fria, a placa foi colocada em água corrente para a remoção do papel fotográfico, e em seguida a placa foi colocada em solução contendo íons de ferro para a oxidação do cobre.

Figura 8 – Diagrama elétrico do circuito amplificador de 40 MΩ.



Circuito amplificador

Filtro passa-baixa

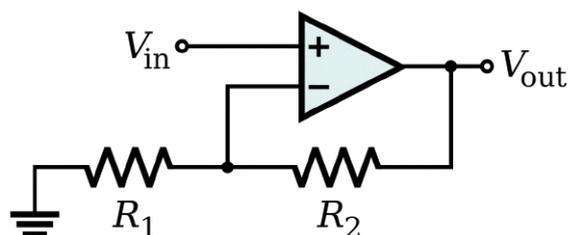
Controle de brilho do LED

Fonte: Própria

3.1.1 Circuito amplificador

A amplificação do sinal foi feita utilizando um amplificador operacional (amp op). Basicamente o chip dos amp ops possuem duas entradas, positivo e negativo, uma saída de sinal, e pinos adicionais para fontes de alimentação. O mesmo chip pode funcionar de diversas maneiras, sendo determinado pelas ligações elétricas do circuito. Podendo somar, subtrair, multiplicar e dividir o sinal de entrada. Neste trabalho foi utilizado um circuito não inversor, para o sinal de saída estar em fase com o sinal de entrada. (MONOLITHICPOWER, 2020)

Figura 9 – Diagrama elétrico de um circuito não inversor.



Fonte: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Op-Amp_Non-Inverting_Amplifier.svg

O ganho do sinal é dado por:

$$A_V = 1 + \frac{R_1}{R_2} \tag{3.1}$$

3.1.2 Filtro passa baixa

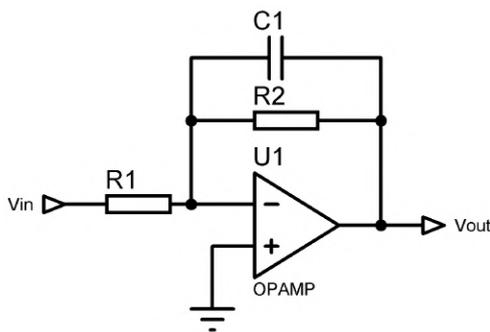
Em uma simples explicação, pode-se dizer que o circuito possui dois funcionamentos distintos. Em baixas frequências o capacitor possui alta reatância (resistência a passagem de corrente produzida pelo campo elétrico do capacitor), fazendo com que a corrente do circuito percorra o amp op. Já para altas frequências, o capacitor possui baixa reatância, tendendo a um curto circuito, então a corrente deixa de passar pelo amp op e flua para o aterramento.

O parâmetro mais importante desse filtro é a frequência de corte. Ela é definida pela frequência em que a potência de saída do circuito seja a metade da potência de entrada. Isso equivale a 70,7 % da tensão de entrada ou -3 dB. A frequência de corte é calculada utilizando a seguinte fórmula:

$$\omega_c = \frac{1}{RC} \tag{3.2}$$

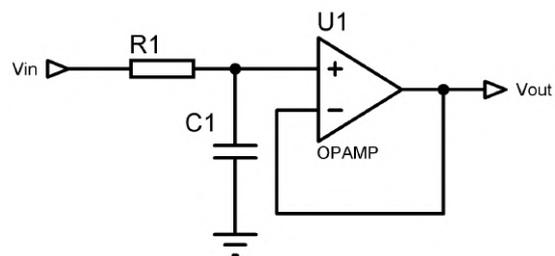
sendo R o valor de resistência do resistor e C a capacitância do capacitor. (MUSSOI; ESPERANÇA, 2004)

Figura 10 – Circuito amplificador com filtro de passa baixa usado no projeto.



Fonte: Própria

Figura 11 – Filtro passa baixa ativo usado no dispositivo.



Fonte: Própria

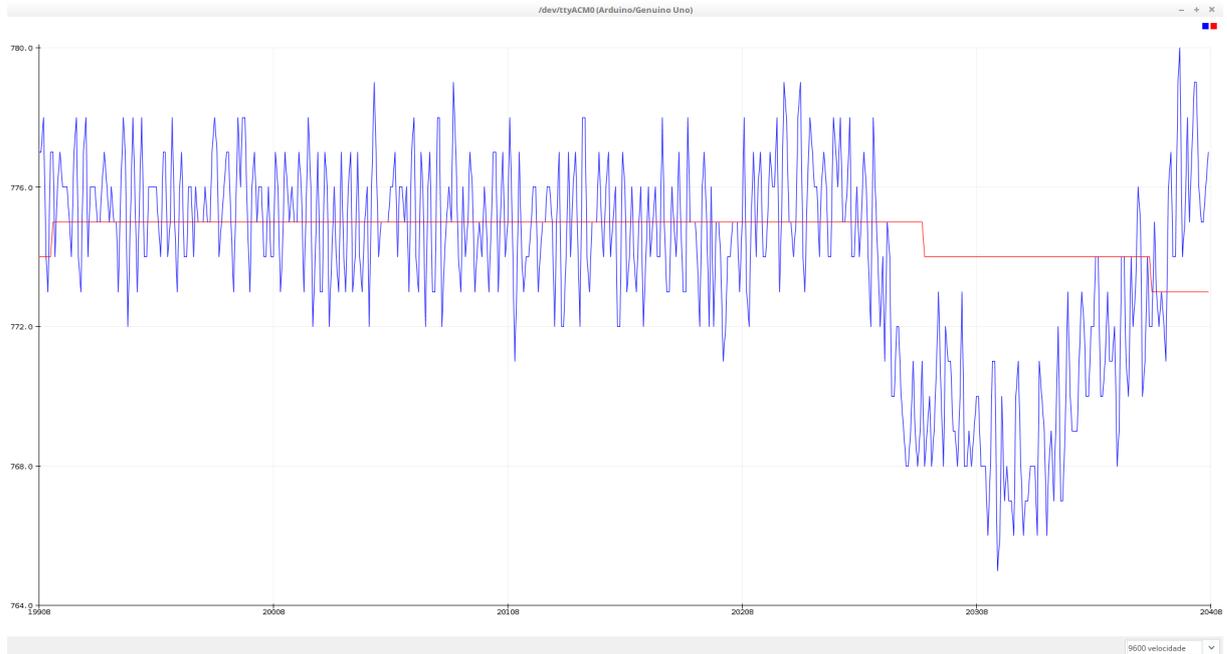
Durante testes preliminares para testar o funcionamento de todos os componentes eletrônicos, observou-se a grande oscilação no sinal proveniente do circuito elétrico. Para resolver esse problema, foi utilizado um filtro de média móvel.

A média móvel possui diferentes tipos, entre eles estão a média móvel simples, cumulativa, exponencial e ponderada. Neste trabalho foi utilizada a média móvel simples, que calcula a média aritmética das r observações mais recentes.(MORETTIN, 1981)

$$M_t = \frac{Z_t + Z_{t-1} + \dots + Z_{t-r+1}}{r} \tag{3.3}$$

Neste caso, a média móvel possui a função de estabilizar o sinal do fotodiodo digitalmente.

Figura 12 – Tela do monitor serial do Arduino.

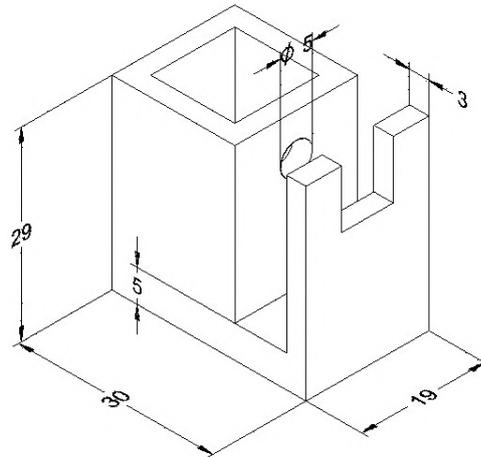


A linha azul corresponde ao sinal recebido pelo Arduino e a linha vermelha corresponde ao sinal tratado com média móvel. Fonte: Própria

3.2 Modelos impressos

O projeto CAD tanto do fluorímetro quanto do fotômetro consiste em deixar o fotodiodo e o LED o mais próximo possível da cubeta utilizada nas análises para diminuir as perdas de radiação pelo fato de não utilizar de lentes óticas capazes de focalizar o feixe de radiação antes e depois de passar pela cubeta. Então foi proposto um primeiro modelo, tendo o LED fixado a um suporte que impede seu movimento, e o fotodiodo é colocado rente a cubeta.

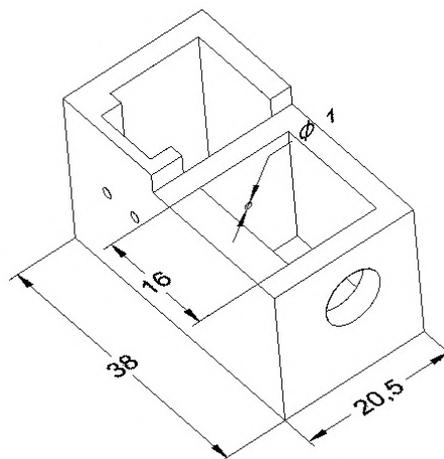
Figura 13 – Modelo impresso e dimensões do primeiro fluorímetro projetado.



Fonte: Própria

Devido a cor do filamento impresso, foi notado que a radiação do LED estava passando pela parede do modelo. Para acabar com esse problema foi impresso um segundo modelo com uma câmara para o LED pintada utilizando tinta de esmalte preto e fechado na parte de cima, o diâmetro por onde a radiação passa foi reduzido de 5 mm para 1 mm. A dificuldade em posicionar o fotodiodo foi considerada e foi aberto mais espaço, e também foi necessário aumentar a distância do LED para poder encaixar o suporte. A parte da cubeta que fica para fora do modelo também recebeu uma tampa.

Figura 14 – Modelo impresso e dimensões do segundo fluorímetro.



Fonte: Própria

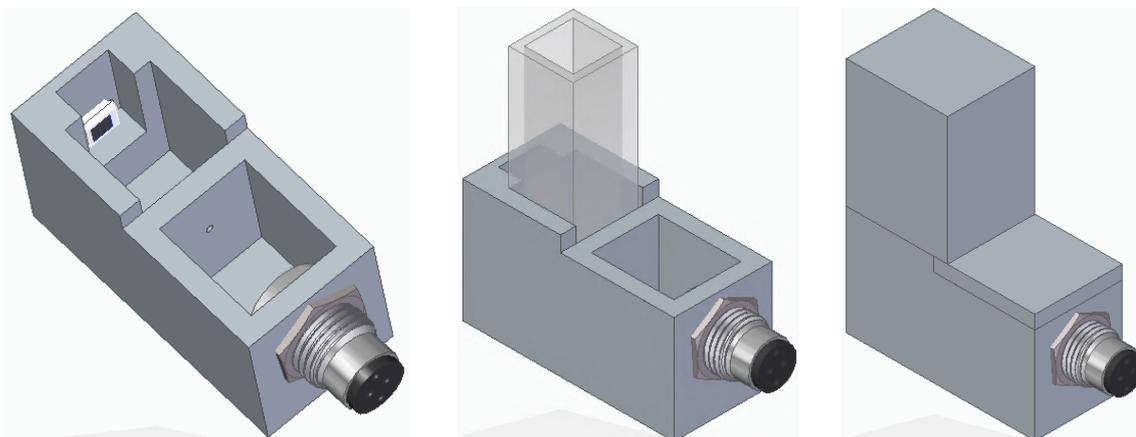
Para a construção do fotômetro, foram utilizada as mesmas medidas do fluorímetro, apenas alterando a disposição do fotodiodo.

Foram impressos modelos com 5 mm e 1 mm de abertura para a passagem da radiação. Um terceiro modelo para comparação foi impresso utilizando 1 mm de abertura e para a detecção foi utilizado uma LDR. Para a impressão do fotômetro utilizando LDR foi utilizado

filamento preto, que bloqueia boa parte da radiação vinda do LED. Todas as análises foram realizadas dentro de uma caixa para garantir que a luz externa não afete o sinal obtido.

Na Figura 15 é apresentado o projeto final produzido em software CAD. Nele é possível ver a posição do fotodiodo alinhado com o suporte do LED, e os suportes adicionados para diminuir a exposição do fotodiodo a radiação.

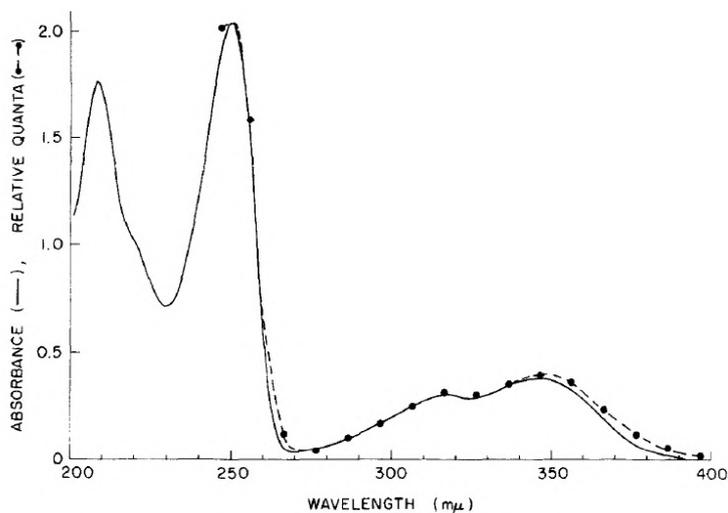
Figura 15 – Projeto CAD do fotômetro.



Fonte: Própria

3.3 Análises

Para as análises no fluorímetro, foi escolhido o quinino como fluoróforo devido a sua estabilidade em solução aquosa e baixo custo no preparo de solução. O preparo das amostras de quinino foi feito pesando 0,030 g de sulfato de quinino amoniacal, dissolvido utilizando água destilada em um balão volumétrico de 250 mL, e completado o volume do balão com água destilada. A solução preparada foi diluída em balão volumétrico de 25 mL utilizando os volumes de 2,5, 5, 7,5, 10, 12,5, 15, 17,5, 20, 22,5 mL, acidificado com 67 μ L de ácido sulfúrico e completado o volume com água destilada.

Figura 16 – Espectro de absorção do quinino em meio aquoso, $0,05 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Fonte: (CHEN, 1967)

Embora o pico de emissão do LED esteja longe do pico de absorção do quinino, foi possível fazer com que ocorresse fluorescência nas amostras.

Para testar o dispositivo como fotômetro, foi escolhido o complexo ferro-fenantrolina como cromóforo por sua sensibilidade em baixas concentrações, baixo custo e aplicabilidade em laboratório didático. O preparo de solução foi realizado pesando 0,0345 g de sulfato de ferro amoniacal e diluído em balão volumétrico de 250 mL, adicionado 0,625 mL de ácido sulfúrico concentrado e completado o volume com água destilada. Para a curva analítica foram utilizados cinco balões volumétricos de 25 mL e adicionado a cada balão 0,5 mL de hidroxilamina, 4 mL de tampão acetato, e 5 mL de solução de fenantrolina. Em seguida adicionado a solução de ferro(II) nos volumes de 0, 0,5, 2,5, 6,25 e 12,5 mL e completado de água destilada. A solução de fenantrolina foi preparada diluindo 0,1 g da substância em 100 mL de água destilada. A solução de hidroxilamina foi preparada pesando 2 g de cloridrato de hidroxilamina e diluído em 20 mL de água destilada. A solução tampão de acetato foi preparada pesando 2,5 g de acetato de sódio e diluída em 25 mL de água destilada.

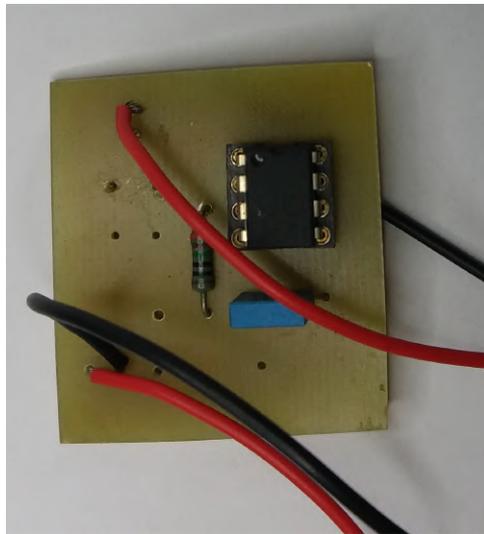
O fotômetro foi aplicado também na determinação de metanol em combustível. Basicamente o método consiste em oxidar o metanol para formaldeído, e reagir com ácido crotônico, gerando cor. Para o teste, foram preparadas soluções entre 0 a 0,6 % de metanol, a legislação da ANP em vigor estipula em 0,5 % a concentração máxima (Ministério de Minas e Energia/AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2017).

4 Resultados e Discussões

4.1 Circuitos elétricos

O primeiro circuito amplificador utilizado é mostrado na Figura 17, e seu projeto foi mostrado na Figura 6. Os fios soldados a placa conectam o fotodiodo preso no molde impresso em 3D ao circuito elétrico, fornecem tensão para o funcionamento do amp op, e por fim enviam o sinal amplificado ao Arduino.

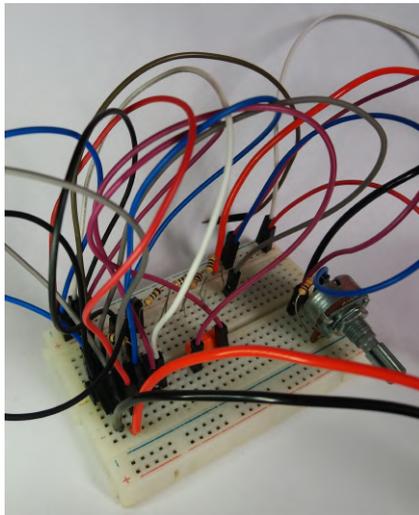
Figura 17 – Primeiro circuito utilizado no presente projeto.



Fonte: Própria

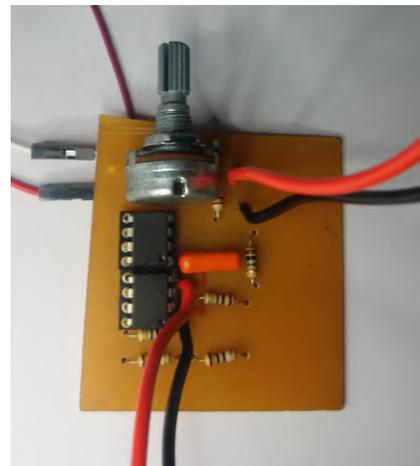
O segundo circuito produzido a partir do diagrama apresentado na Figura 8 é mostrado nas Figuras 18 e 19. Nesse circuito foi possível controlar com maior precisão o brilho do LED de modo que o sinal não saturasse, e também o ruído e a variação de sinal durante as análises diminuíram. Os fios presentes na Figura 19 fornecem energia para o amp op e para o LED, conectam o fotodiodo ao circuito e enviam o sinal para o Arduino realizar a leitura.

Figura 18 – Protoboard usada para construção do segundo circuito.



Fonte: Própria

Figura 19 – Placa de circuito contendo o segundo circuito testado.

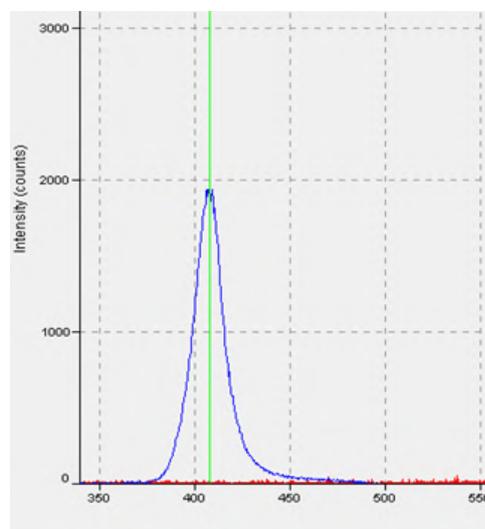


Fonte: Própria

4.2 Fluorímetro

Neste primeiro teste foi utilizado o primeiro modelo impresso 3D, buscando otimizar a intensidade luminosa para obter a máxima sensibilidade e linearidade adequada. Foi utilizado um LED violeta de alto brilho (405 nm, obtido o espectro utilizando um espectrofotômetro acoplado com fibra ótica), abertura para o feixe de radiação de 5 mm e ganho de sinal de 10 M Ω . Pela cubeta utilizada possui apenas duas faces polidas, tomou-se cuidado para que a face polida ficasse na direção do feixe de radiação afim de minimizar a dispersão de radiação na cubeta e aumentar a radiação incidente no fotodiodo.

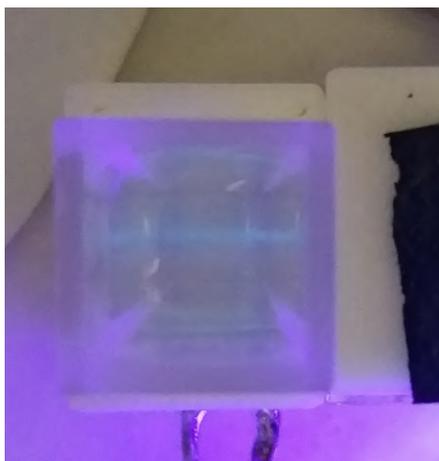
Figura 20 – Espectro de emissão do LED violeta utilizado nas análises.



Fonte: Própria

Como o pico de emissão do LED está longe da região de maior absorção do quinino, antes de iniciarem as análises foi testado de maneira visual se o LED consegue produzir fluorescência nas moléculas de quinino. Nas Figuras 21 e 22 é possível distinguir o feixe fluorescente que possui coloração azul e a radiação roxa emitida pelo LED.

Figura 21 – Fluorescência do quinino utilizando LED violeta de 1W.



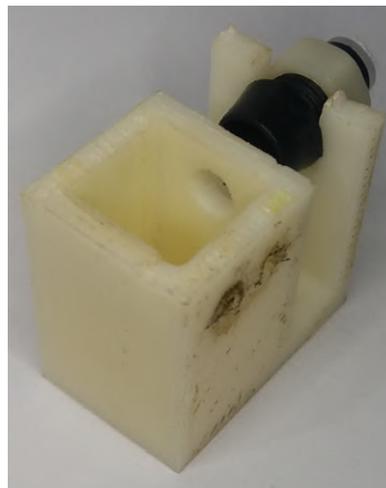
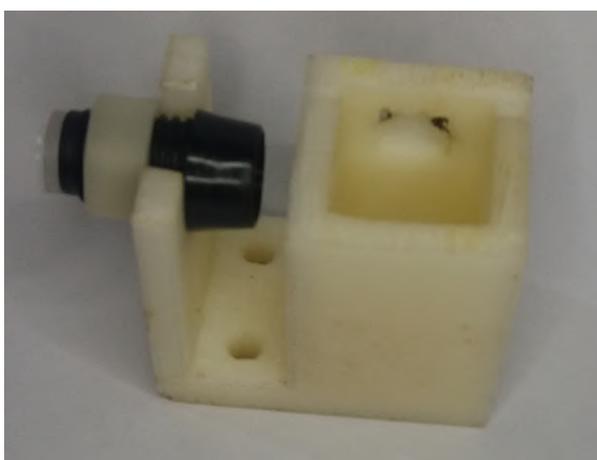
Fonte: Própria

Figura 22 – Fluorescência do quinino utilizando LED violeta de alto brilho



Fonte: Própria

Figura 23 – Protótipo do primeiro fluorímetro impresso em impressora 3D.



Fonte: Própria

Os valores de R_1 utilizados foram escolhidos de maneira que o sinal do branco obtido não esteja nos valores extremos em que o Arduino é capaz de reconhecer o sinal (0-1023 bits ou 0-5 V).

Para o primeiro teste foram escolhidas resistências de 220, 470, 1000 e 3300 Ω . Os valores medidos estão na Tabela 1.

Tabela 1 – Valores de sinal adquirido em relação a variação da intensidade luminosa.

Concentração (mg L ⁻¹)	Resistência (Ω)			
	220	470	1000	3300
	Sinal obtido			
0	1018	1020	764	199
10			723	186
20			779	204
30			781	209
40			827	216
50			843	219
60			855	223
70			873	228
80			875	228
90			906	235
100	-	-	966	249

As resistências de 220 e 470 Ω foram excluídas deste teste devido à proximidade do branco com o valor máximo possível de ser obtido pelo Arduino (1023).

Convertendo os valores para absorvância e construindo o gráfico de intensidade de fluorescência vs concentração, temos:

Tabela 2 – Valores de sinal convertidos para intensidade de fluorescência.

Concentração (mg L ⁻¹)	Resistência (Ω)	
	1000	3300
	Intensidade de fluorescência	
0	0	0
10	-2,40x10 ⁻²	-2,93x10 ⁻²
20	8,44x10 ⁻³	1,08x10 ⁻²
30	9,56x10 ⁻³	2,13x10 ⁻²
40	3,44x10 ⁻²	3,56x10 ⁻²
50	4,27x10 ⁻²	4,16x10 ⁻²
60	4,89x10 ⁻²	4,94x10 ⁻²
70	5,79x10 ⁻²	5,91x10 ⁻²
80	5,89x10 ⁻²	5,91x10 ⁻²
90	7,40x10 ⁻²	7,22x10 ⁻²
100	1,02x10 ⁻¹	9,73x10 ⁻²

Figura 24 – Curva analítica do quinino em água acidificada com H_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando o primeiro modelo de impressão 3D.

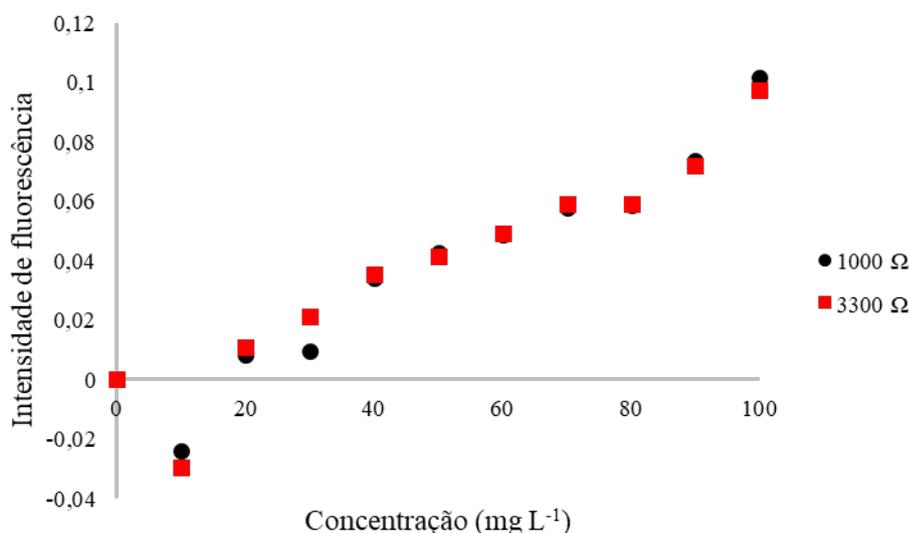
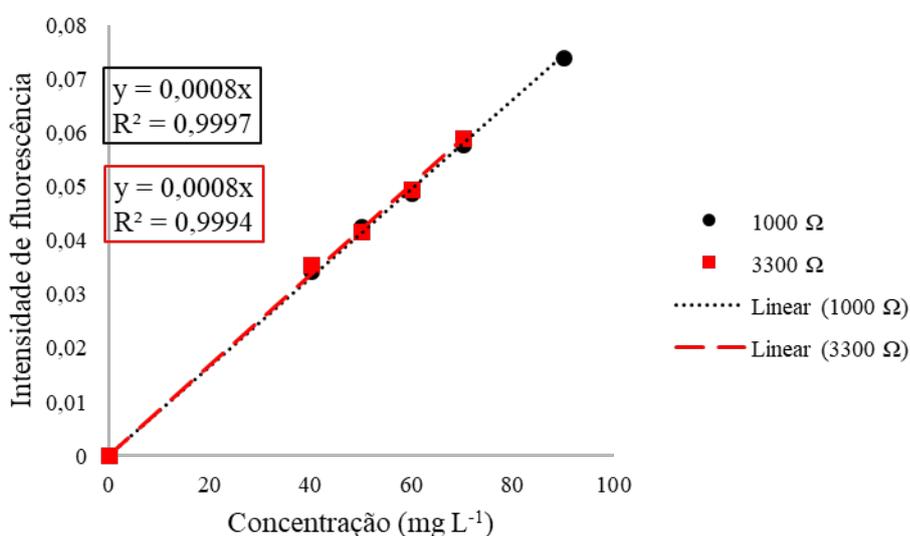


Figura 25 – Faixa linear da curva analítica do quinino em água acidificada com H_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando o primeiro modelo de impressão 3D.



Conforme mostrado na Figura 25, houve linearidade no experimento realizado entre 40 mg a 70 mg e as regressões lineares ficaram próximas.

No segundo teste, foi adicionado papel celofane azul entre a cubeta e o fotodiodo no primeiro modelo impresso 3D para filtrar a radiação UV gerada pelo LED e passar apenas a radiação emitida pela fluorescência do quinino. Para verificar se houve melhora no sinal, foram utilizadas as mesmas resistências elétricas e o mesmo circuito amplificador.

Ao notar que o valor de sinal do branco foi o maior sinal registrado, foi decidido utilizar a resistência de 470Ω para confirmar a tendência relacionada a inclusão do papel celofane.

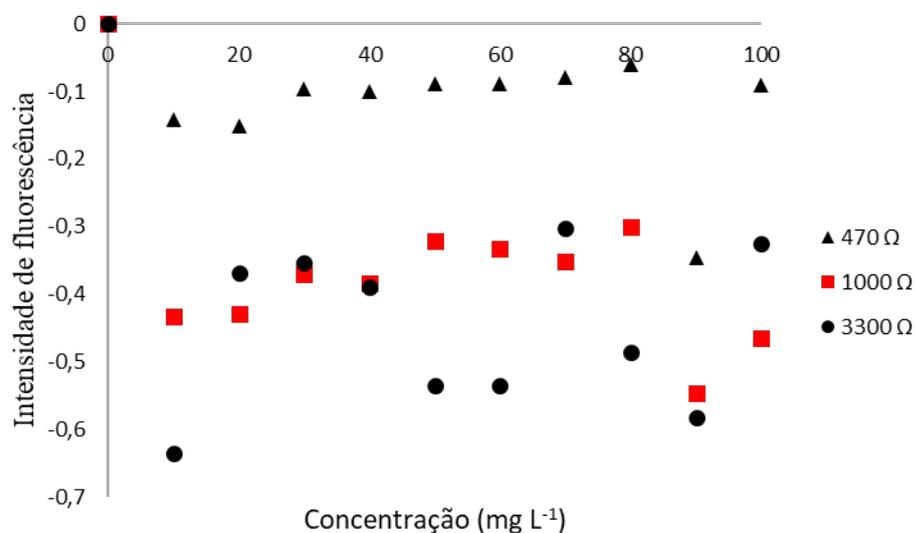
Tabela 3 – Valores de sinal obtidos utilizando papel celofane como filtro de emissão.

Concentração (mg L ⁻¹)	Resistência (Ω)			
	220	470	1000	3300
Sinal				
0	1018	1020	764	199
10	-	737	282	46
20	-	719	284	85
30	-	817	325	88
40	-	811	315	81
50	-	830	364	58
60	-	832	355	58
70	-	850	340	99
80	-	886	383	65
90	-	459	217	52
100	-	828	262	94

Tabela 4 – Valores convertidos para intensidade de fluorescência.

Concentração (mg L ⁻¹)	Resistência (Ω)		
	470	1000	3300
Intensidade de fluorescência			
0	0	0	0
10	-1,41x10 ⁻¹	-4,33x10 ⁻¹	-6,36x10 ⁻¹
20	-1,52x10 ⁻¹	-4,30x10 ⁻¹	-3,69x10 ⁻¹
30	-9,64x10 ⁻²	-3,71x10 ⁻¹	-3,54x10 ⁻¹
40	-9,96x10 ⁻²	-3,85x10 ⁻¹	-3,90x10 ⁻¹
50	-8,95x10 ⁻²	-3,22x10 ⁻¹	-5,35x10 ⁻¹
60	-8,85x10 ⁻²	-3,33x10 ⁻¹	-5,35x10 ⁻¹
70	-7,92x10 ⁻²	-3,52x10 ⁻¹	-3,03x10 ⁻¹
80	-6,12x10 ⁻²	-3,00x10 ⁻¹	-4,86x10 ⁻¹
90	-3,47x10 ⁻¹	-5,47x10 ⁻¹	-5,83x10 ⁻¹
100	-9,06x10 ⁻²	-4,65x10 ⁻¹	-3,26x10 ⁻¹

Figura 26 – Curva analítica do quinino em água acidificada com H_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando papel celofane.



Não foi possível obter linearidade utilizando papel celofane como filtro de radiação uma vez que o sinal do branco foi maior do que os outros valores medidos.

Para o terceiro teste a cubeta utilizada foi trocada por uma de quartzo com as quatro faces polidas. Os testes foram realizados com o mesmo modelo 3D e o mesmo circuito elétrico dos testes anteriores.

Durante os testes a variação de sinal de uma mesma amostra foi evidenciada durante o manuseio do circuito e modelo impresso. A possível fonte dessa variação está relacionado as conexões elétricas na protoboard que alteram o brilho do LED, e conseqüentemente o sinal registrado pelo Arduino.

Abaixo estão listados os dados obtidos e suas respectivas curvas analíticas.

Tabela 5 – Valores obtidos utilizando cubeta de quartzo com as quatro faces polidas.

Concentração (mg L^{-1})	Resistência (Ω)		
	220	470	1000
	Sinal		
0	992	1003	516
10	998	1018	536
20	964	1019	547
30	960	1019	559
40	991	1015	575
50	988	1012	591
60	992	1014	595
70	1002	1010	640
80	982	1014	664
90	987	1011	687
100	996	1018	697

Tabela 6 – Valores de sinal convertidos para intensidade de fluorescência.

Concentração (mg·L ⁻¹)	Resistência (Ω)		
	220	470	1000
	Intensidade de fluorescência		
0	0	0	0
10	2,62x10 ⁻³	6,45x10 ⁻³	1,65x10 ⁻²
20	-1,24x10 ⁻²	6,87x10 ⁻³	2,53x10 ⁻²
30	-1,42x10 ⁻²	6,87x10 ⁻³	3,48x10 ⁻²
40	-4,40x10 ⁻⁴	5,16x10 ⁻³	4,70x10 ⁻²
50	-1,75x10 ⁻²	3,88x10 ⁻³	5,89x10 ⁻²
60	0	4,74x10 ⁻³	6,19x10 ⁻²
70	4,36x10 ⁻³	3,02x10 ⁻³	9,35x10 ⁻²
80	-4,40x10 ⁻³	4,74x10 ⁻³	1,10x10 ⁻¹
90	-2,19x10 ⁻³	3,45x10 ⁻³	1,24x10 ⁻¹
100	1,75x10 ⁻³	6,45x10 ⁻³	1,30x10 ⁻¹

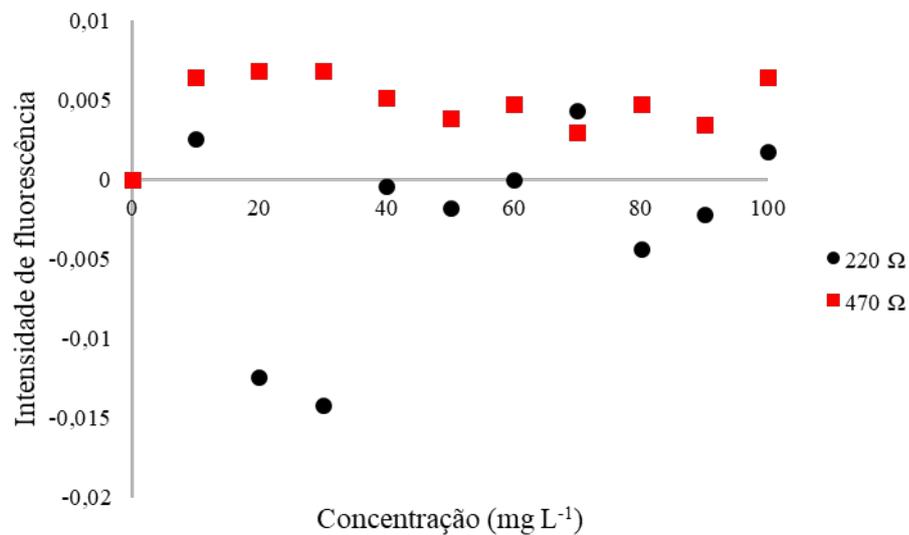
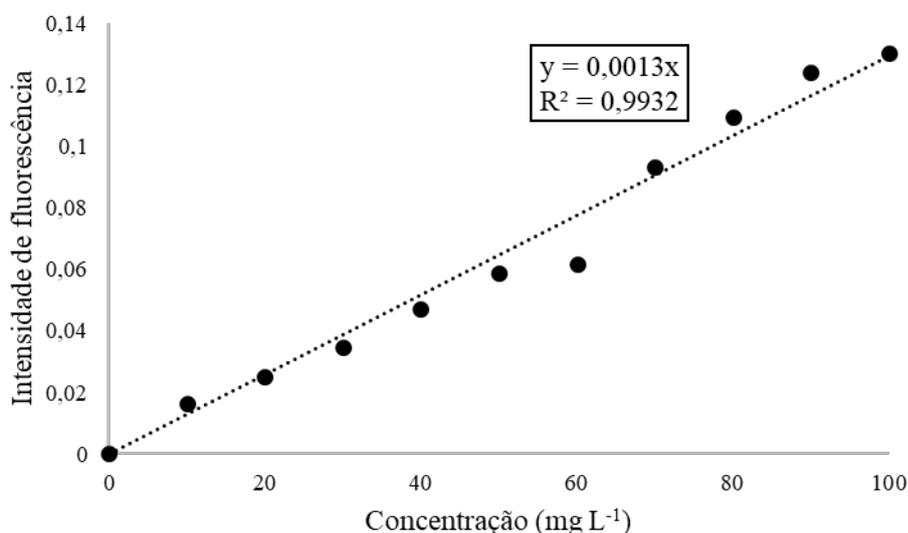
Figura 27 – Curva analítica do quinino em água acidificada com H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ para resistências de 220 e 470 Ω.

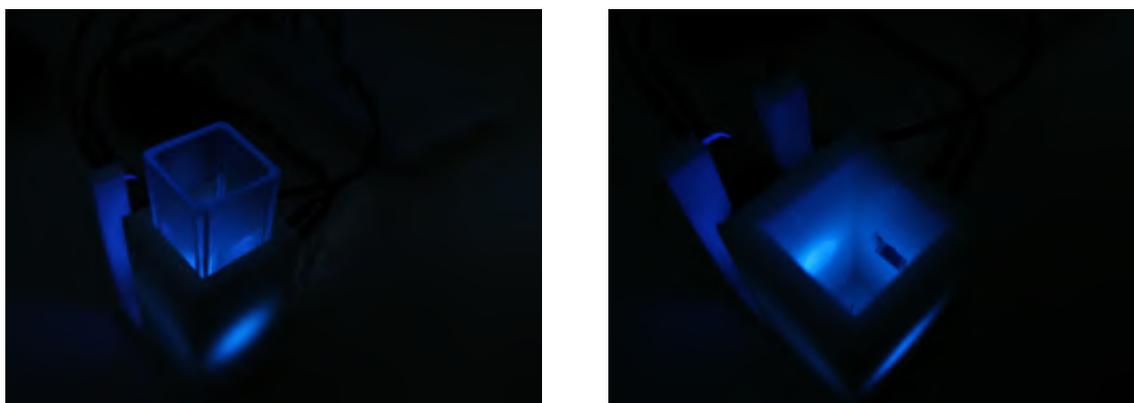
Figura 28 – Curva analítica do quinino em água acidificada com H_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ para resistências de 1000Ω .



Como esperado, a linearidade, bem como a sensibilidade baseada na inclinação da curva analítica melhorou em toda faixa da amostra e houve uma pequena melhora na sensibilidade, que pode ser atribuída a maior quantidade de radiação que incide no fotodiodo, devido a face não polida da outra cubeta dissipar o feixe de radiação.

Durante a realização do teste acima foi notado que o modelo impresso permitia a passagem de radiação por suas paredes, conforme mostrado nas figuras abaixo. Esse pode ser o motivo da falta de linearidade quando utilizado maior brilho do LED nos testes passados, e quando o brilho é menor a impressão 3D consegue filtrar a radiação emitida.

Figura 29 – Fluorímetro em funcionamento.



Fonte: Própria

Para o quarto e último teste do fluorímetro, foi utilizado o segundo modelo impresso 3D, o ganho no circuito foi aumentado utilizando resistência de $40 \text{ M}\Omega$ e o LED utilizado foi trocado por um de 1 W de potência. Na utilização desse LED, foi necessário utilizar uma

fonte de alimentação externa, pois o Arduino não consegue suprir a corrente necessária, sendo ajustada em 3,1 V e 0,13 A. Abaixo seguem os dados coletados.

Figura 30 – Segundo protótipo do fluorímetro.



Fonte: Própria

Tabela 7 – Tabela de sinais medidos e convertidos para intensidade de fluorescência.

Concentração (mg L ⁻¹)	Sinal	Intensidade de fluorescência
0	131	0
10	140	2,88x10 ⁻²
20	176	1,28x10 ⁻¹
30	212	2,09x10 ⁻¹
40	205	1,94x10 ⁻¹
50	168	1,08x10 ⁻¹
60	227	2,39x10 ⁻¹
70	310	3,74x10 ⁻¹
80	295	3,52x10 ⁻¹
90	300	3,60x10 ⁻¹
100	345	4,20x10 ⁻¹

Figura 31 – Curva analítica do quinino em água acidificada com H_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de quinino utilizando os dados do quarto experimento.

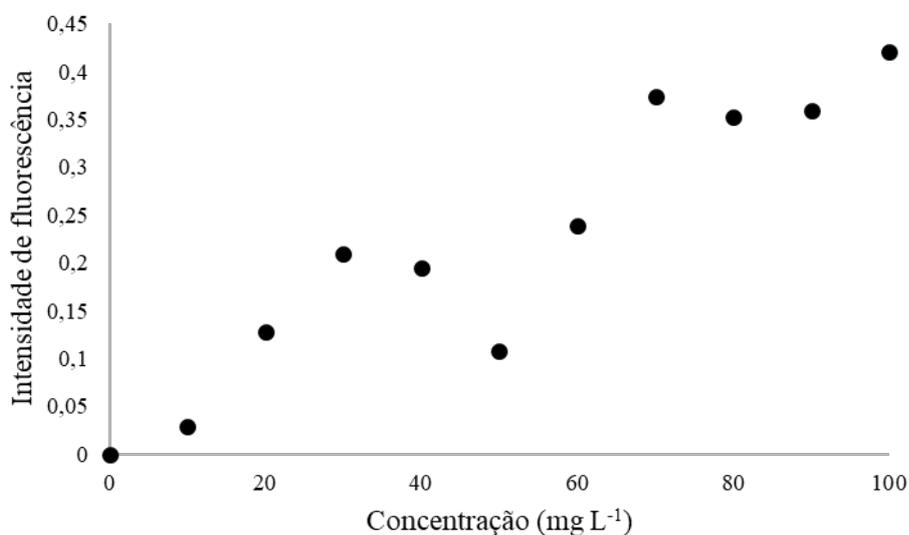
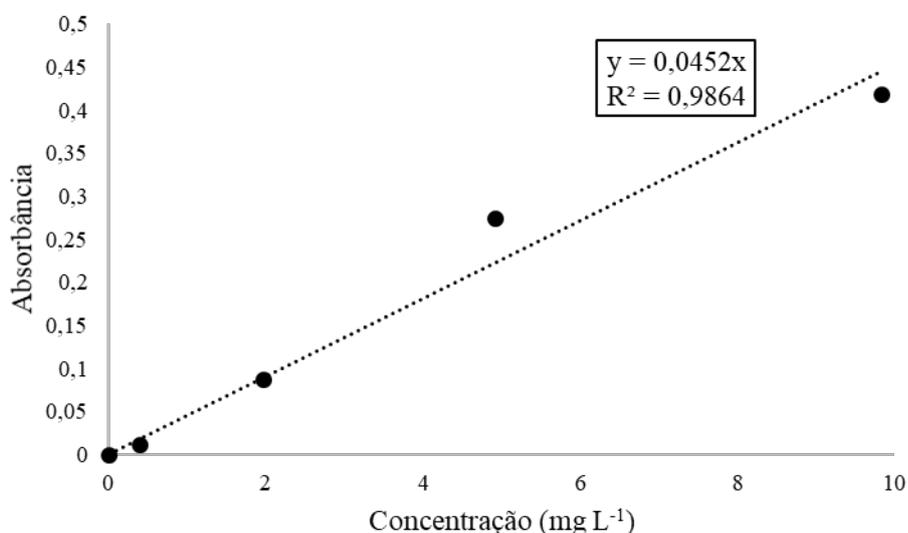


Figura 32 – Faixa linear da curva analítica obtida no quarto experimento.



Neste último teste do fluorímetro, a faixa de linear abaixou para 0 a 30 mg L^{-1} com melhora na sensibilidade, mostrando que um maior ganho no sinal e maior potência da fonte de radiação melhora a qualidade da análise. A falta de linearidade nas amostras de concentração acima de 40 mg L^{-1} pode ser decorrente da alta potência do LED gerar muito calor e ao não ser utilizado um dissipador de calor para estabilizar sua temperatura, fazendo com que as primeiras amostras com o LED na temperatura de trabalho sejam linear, e após seu sobreaquecimento começam a ocorrer variações no brilho, e conseqüentemente variação no sinal obtido.

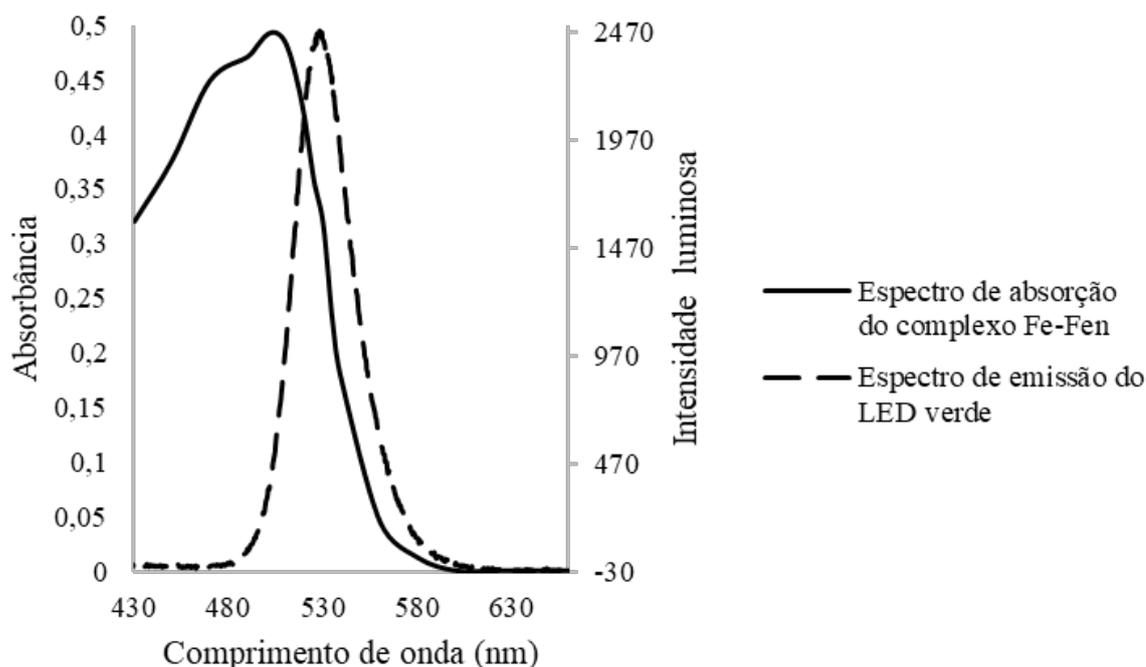
4.3 Fotômetro

O projeto do fotômetro usou o mesmo projeto do fluorímetro mudando a disposição do fotodiodo para ficar alinhado com o feixe de radiação.

Inicialmente foi utilizado abertura de 5 mm para a passagem de radiação, porém o sinal ficou saturado em todos os testes realizados, então nos testes seguintes foi utilizado abertura de 1 mm.

Para verificar se é possível utilizar o LED verde como fonte de emissão, foi feito o espectro de absorção do complexo ferro-fenantrolina utilizando um espectrofotômetro da marca Biopet Technologies modelo 722 G Visível e um espectro de emissão do LED utilizando o espectrofotômetro PX-2 da Ocean Optics.

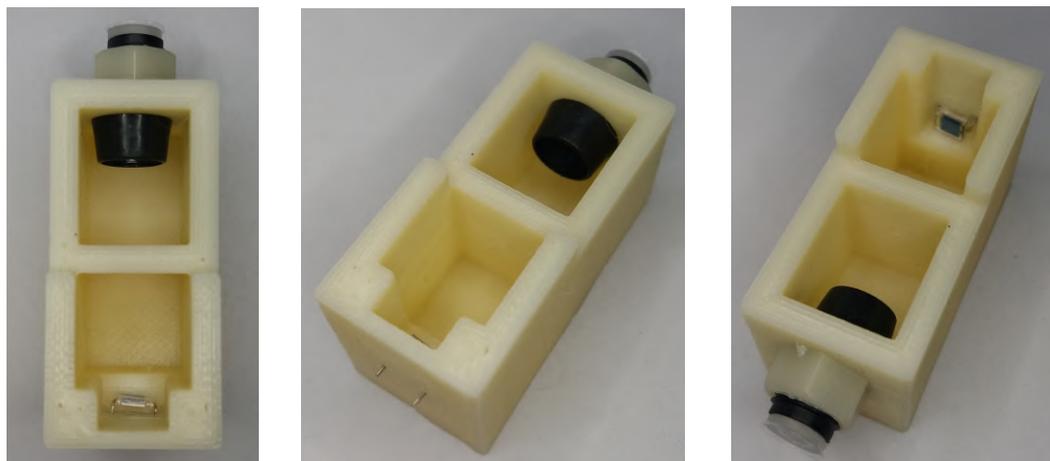
Figura 33 – Espectro de emissão do LED usado no fotômetro em conjunto com o espectro de absorção do complexo ferro-fenantrolina em meio aquoso.



Fonte: Própria

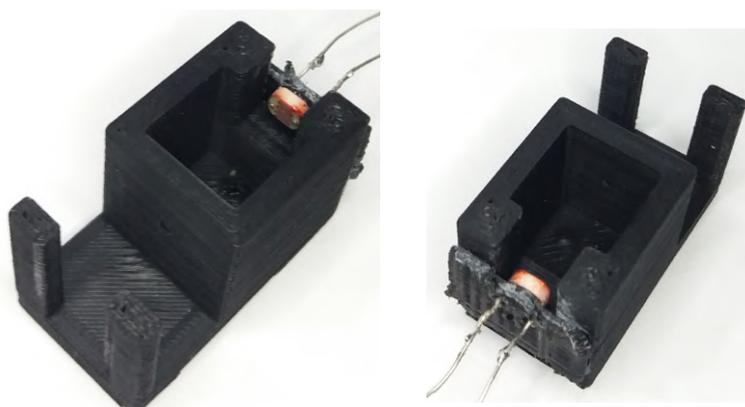
No primeiro experimento, foi pesquisado a diferença de sensibilidade entre fotodiodo e LDR. Para isso foi utilizado o complexo ferro-fenantrolina, o circuito utilizado possuía resistor de $10\text{ M}\Omega$ para o ganho e o circuito do LDR foi um simples divisor de tensão utilizando resistor de $10\text{ k}\Omega$ e 5 V entre as extremidades. O brilho do LED foi ajustado utilizando um potenciômetro de modo que o sinal não fique saturado. Abaixo seguem os dados coletados, e a conversão para absorbância.

Figura 34 – Fotômetro montado utilizando fotodiodo como detector.



Fonte: Própria

Figura 35 – Fotômetro montado utilizando LDR como detector.



Fonte: Própria

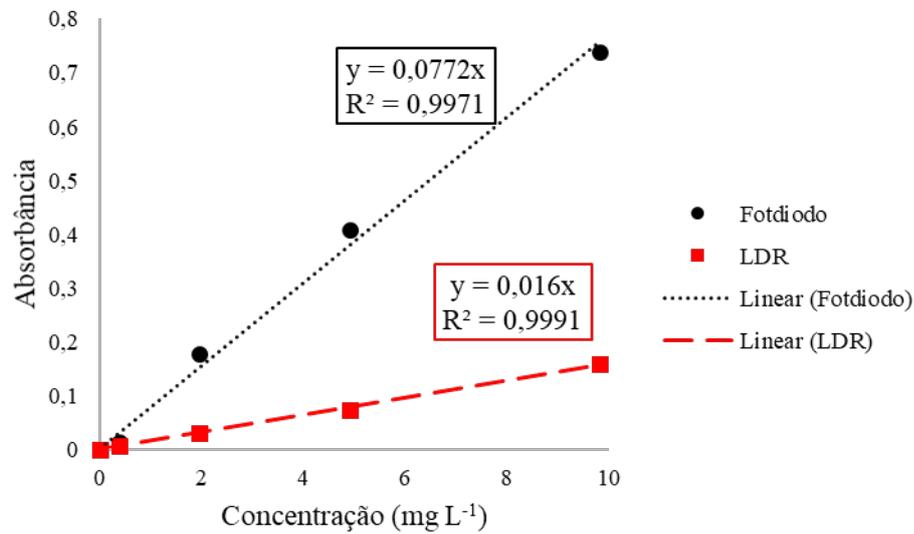
Tabela 8 – Comparação de sinal entre fotodiodo e LDR.

Concentração (mg L ⁻¹)	Sinal	
	Fotodiodo	LDR
0	960	664
0,393	930	655
1,96	638	619
4,91	375	560
9,83	175	460

Tabela 9 – Comparação de absorvância entre fotodiodo e LDR.

Concentração (mg L ⁻¹)	Absorvância	
	Fotodiodo	LDR
0	0	0
0,393	0,0138	5,93x10 ⁻³
1,96	0,177	0,0304
4,91	0,408	0,0740
9,83	0,739	0,159

Figura 36 – Curva analítica em água usando o complexo ferro-fenantrolina.



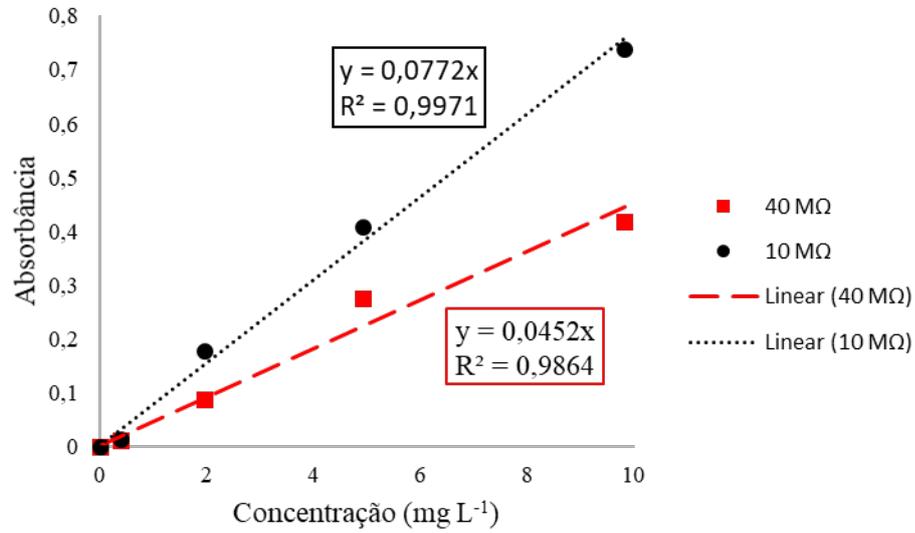
Como esperado, o fotodiodo é mais sensível do que o LDR. Porém o sinal do fotodiodo quando muito amplificado torna-se mais instável pela amplificação conjunta do ruído, sendo necessário alterações no circuito elétrico para diminuir o ruído.

Em seguida, foi testado aumento do ganho de sinal para melhorar a sensibilidade. Foi utilizado o mesmo modelo impresso 3D, e o ganho do circuito passou de 10 M Ω para 40M Ω . Porém houve perda de sensibilidade, pois essa sensibilidade extra fez com que fosse necessário diminuir o brilho do LED.

Tabela 10 – Valores de sinal e absorbância utilizando 40M Ω de ganho.

Concentração (mg L ⁻¹)	Sinal	Absorbância
0	959	0
0,393	933	0,0119
1,96	783	0,088
4,91	509	0,275
9,83	366	0,418

Figura 37 – Comparação da curva analítica variando o ganho de sinal.

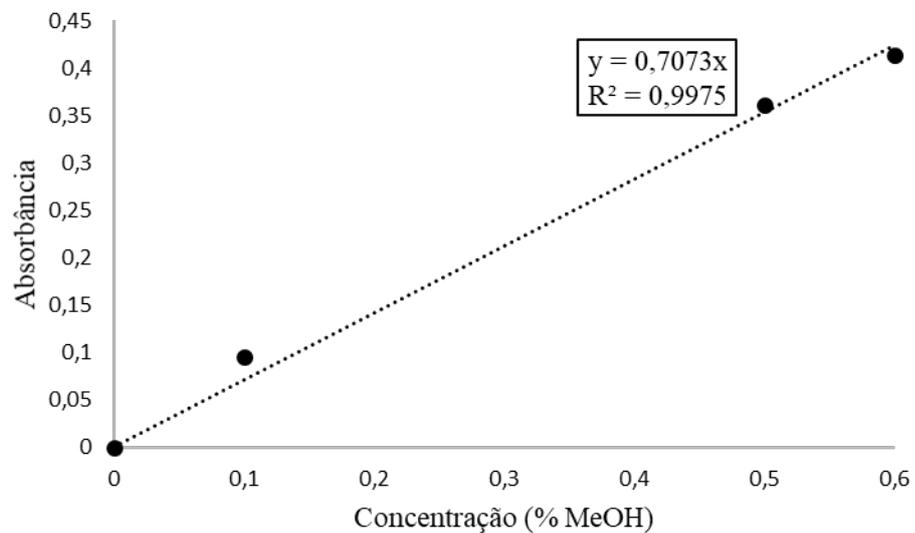


Para a determinação de metanol em combustível foi utilizado o circuito com ganho de 40 MΩ, e 1 mm de abertura para a radiação.

Tabela 11 – Valores de sinal e absorvância em amostras de combustível contendo metanol.

Concentração (% MeOH)	Sinal	Absorvância
0	407	0
0,1	327	0,0950
0,5	177	0,362
0,6	157	0,412

Figura 38 – Curva analítica de amostras de combustível contendo metanol na faixa de 0,1 a 0,6 % m/v.



Comparando a curva analítica utilizando o complexo ferro-fenantrolina com a curva analítica das amostras de combustível foi notado aumento da sensibilidade do fotômetro. Segundo a literatura Conforme mostrado por (GUADAGNINI; ROCHA; BARLETTE, 2019) que relacionou a iluminância e a distância para LEDs de diferentes potências, e (KVITTINGEN et al., 2017) que relacionou a sensibilidade em função do número de fontes de excitação e número de detectores, quanto maior a potência da radiação incidente maior a sensibilidade. O branco da curva analítica do complexo ferro-fenantrolina é incolor fazendo com que seja necessário diminuir o brilho do LED, já o branco da amostra de combustível possui coloração que tornou possível ajustar o LED para seu máximo brilho.

4.4 Estimativa de custos

Os modelos impressos de fotômetro e fluorímetro utilizaram 16,59 g de filamento cada, em 2 h 40 min de impressão. O quilo do filamento utilizado custa R\$124,90, então o modelo impresso custou R\$2,07 reais.

O primeiro circuito projetado, possui uma placa de fenolite, um BPW34, um amplificador OPA344PA, um resistor de 10 M Ω , um capacitor de poliéster 1 nF 63 V, um LED de alto brilho (violeta para o fluorímetro e verde para o fotômetro) e resistores de 220, 470, 1000 e 3300 Ω . Como o amp op utilizado não é comercializado no Brasil, seu valor foi convertido de dólar para real sem considerar o frete.

Tabela 12 – Tabela de preço dos componentes eletrônicos do primeiro circuito projetado.

Componente	Preço individual (R\$)	Preço total (R\$)
1x Placa fenolite (10x10 cm)	5,07	5,07
1x OPA344PA	9,83*	9,83
5x Resistores	0,8	4
1x BPW34	15,60	15,60
1x LED	0,5	0,5
1x Capacitor	0,5	0,5
1x Jumper	8	8
Total		43,5

*Estimativa utilizando preço do dólar em R\$5,58

O segundo modelo utilizou uma placa de fenolite de 5x5 cm, dois OPA344PA, cinco resistores 10 M Ω e um 10 k Ω , um BPW34, um LED de alto brilho verde para o fotômetro e um LED violeta de 1 W para o fluorímetro, um capacitor 1 nF. 250 V.

Tabela 13 – Tabela de preço dos componentes eletrônicos do primeiro circuito projetado.

Componente	Preço individual (R\$)	Preço total (R\$)
1x Placa fenolite (10x10 cm)	5,07	5,07
2x OPA344PA	9,83*	19,66
6x Resistores	0,8	4,8
1x BPW34	15,60	15,60
1x LED	0,5 (verde) 5,5 (violeta)	6
1x Capacitor	0,75	0,75
1x Potenciômetro	2	2
1x Jumper (kit com 40)	8	8
Total		61,88

*Estimativa utilizando preço do dólar em R\$5,58

O valor total do investimento inicial considerando o preço do Arduino (R\$83,6), modelo impresso e componentes eletrônicos é de R\$147,55. Porém, esse valor pode diminuir pois os dispositivos projetados podem ser facilmente adaptado, conforme foi demonstrado pela construção de outros circuitos. Com a placa de fenolite cotada é possível construir dois circuitos. Também a programação do Arduino pode ser reescrita, e utilizado em outros projetos.

Comparando os resultados de fluorescência obtidos com o apresentado por (WIGTON et al., 2011), foi possível construir um fluorímetro mais barato, com circuito simplificado, sem dispositivos óticos, e com sensibilidade próxima mesmo possuindo LED com espectro de emissão distante da absorção máxima do quinino.

Quando comparado a outros trabalhos que utilizaram o complexo ferro-fenantrolina, como o apresentado por (DANCHANA et al., 2020), que utilizou uma webcam para a detecção de radiação transmitida em uma cubeta, e (Mohamed Omar Alhibani; SULISTYARTI; SABARUDIN, 2019), que utilizou um espectrofotômetro comercial para análise em fluxo. Foi possível construir um fotômetro de baixo custo e com maior sensibilidade aos autores citados, sendo interessante sua aplicação para fins didáticos, bem como aplicação em laboratórios com recursos financeiros limitados.

5 Conclusão

Foi possível desenvolver fotômetro e fluorímetro simples e de baixo custo, modificando os componentes eletrônicos como: LEDs com emissão próxima a região de máxima absorção do analito; circuito elétrico que permita melhor eficiência na obtenção do sinal analítico, e consequentemente, aquisição desse sinal pelo Arduino; e fotodiodo que possua maior sensibilidade na região espectral de trabalho. Além disso, a impressão 3D forneceu fácil modificação geométrica do dispositivo, o que amplia a sua aplicação seja como fotômetro ou como fluorímetro, conforme a necessidade do analista.

Os conhecimentos obtidos nas disciplinas de Química Analítica Quantitativa e Espectroanalítica do curso de Bacharelado em Química permitiram obter os resultados demonstrados nesse projeto.

Os dispositivos desenvolvidos podem ser adaptados e testados de acordo com a demanda de análise, ou pode ser usado para fins didáticos, em aulas práticas das disciplinas que abordam os temas estudados.

Referências

ACELERA3D. **Guia de Erros Comuns de Impressão 3D**. 2021. 1 p. Disponível em: <<https://acelera3d.com/erros-3d/>>. Acesso em: 24/11/2021.

AGRAWAL, A. et al. Green miniaturized technologies in analytical and bioanalytical chemistry. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 143, p. 116383, oct 2021. ISSN 01659936. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993621002065>>.

Anh Bui, D.; HAUSER, P. C. Absorbance measurements with light-emitting diodes as sources: Silicon photodiodes or light-emitting diodes as detectors? **Talanta**, v. 116, p. 1073–1078, nov 2013. ISSN 00399140. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914013006656>>.

ANSARI, N. et al. Determination of cause of death using paper-based microfluidic device as a colorimetric probe. **Analytical Methods**, v. 9, n. 38, p. 5632–5639, 2017. ISSN 1759-9660. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C7AY01784G>>.

ARDUINO. **What is Arduino?** 2018. Disponível em: <<https://www.arduino.cc/en/Guide/Introduction>>. Acesso em: 24/11/2021.

ARDUINO. **analogRead()**. 2020. Disponível em: <<https://www.arduino.cc/reference/pt/language/functions/analog-io/analogread/>>. Acesso em: 24/11/2021.

ARDUINO. **digitalRead()**. 2020. Disponível em: <<https://www.arduino.cc/reference/pt/language/functions/digital-io/digitalread/>>. Acesso em: 24/11/2021.

BUI, D. A.; HAUSER, P. C. Analytical devices based on light-emitting diodes – a review of the state-of-the-art. **Analytica Chimica Acta**, v. 853, p. 46–58, jan 2015. ISSN 00032670. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267014011702>>.

CHEN, R. F. Some characteristics of the fluorescence of quinine. **Analytical Biochemistry**, Academic Press, v. 19, n. 2, p. 374–387, jan 1967. ISSN 10960309.

CREE-LED. **Product Family Datasheet**. 2021. 35 p. Disponível em: <<https://cree-led.com/media/documents/data-sheet-JSeries-3030.pdf>>. Acesso em: 19/11/2021.

DANCHANA, K. et al. Spectrophotometric system based on a device created by 3D printing for the accommodation of a webcam chamber as a detection system. **Talanta**, v. 206, p. 120250, jan 2020. ISSN 00399140. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0039914019308835>>.

GU, Y. et al. Integrated dual-signal aptasensor based on magnet-driven operations and miniaturized analytical device for on-site analysis. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 310, p. 127856, may 2020. ISSN 09254005. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0925400520302033>>.

GUADAGNINI, P. H.; ROCHA, F. S. da; BARLETTE, V. E. Um medidor de luminosidade com módulo sensor integrado e aquisição automática de dados com aplicações didáticas. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 41, n. 3, 2019. ISSN 1806-9126. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1806-11172019000300605&tlng=pt>.

KVITTINGEN, E. V. et al. Demonstrating Basic Properties of Spectroscopy Using a Self-Constructed Combined Fluorimeter and UV-Photometer. **Journal of Chemical Education**, v. 94, n. 10, p. 1486–1491, oct 2017. ISSN 0021-9584. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jchemed.7b00121>>.

LAKOWICZ, J. R. (Ed.). **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 3. ed. Boston, MA: Springer US, 2006. ISBN 978-0-387-31278-1. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-0-387-46312-4>>.

LAMARCA, R. S.; Lima Gomes, P. C. F. de. A low cost method for carbamazepine, ciprofloxacin and norfloxacin determination in pharmaceutical formulations based on spot-test and smartphone images. **Microchemical Journal**, v. 152, p. 104297, jan 2020. ISSN 0026265X. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0026265X19320843>>.

Ministério de Minas e Energia/AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, G. N. E. B. **RESOLUÇÃO Nº 696, DE 31 DE AGOSTO DE 2017**. Brasília: Diário Oficial da União, 2017. 151 p. Disponível em: <<https://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index.jsp?jornal=1&data=01/09/2017&pagina=151>>.

Mohamed Omar Alhibani, M.; SULISTYARTI, H.; SABARUDIN, A. Flow Injection–Indirect Spectrophotometry for Hydroquinone Analysis Based on the Formation of Iron(II)-Phenanthroline Complex. **The Journal of Pure and Applied Chemistry Research**, v. 8, n. 3, p. 208–216, dec 2019. ISSN 23024690. Disponível em: <<https://jpacr.ub.ac.id/index.php/jpacr/article/view/478>>.

MONOLITHICPOWER. **Operational Amplifiers**. 2020. Disponível em: <<https://www.monolithicpower.com/en/operational-amplifiers>>. Acesso em: 24/11/2021.

MORETTIN, P. A. **Modelos para previsão de séries temporais**. Rio de Janeiro: IMPA, 1981.

MUSSOI, F. L. R.; ESPERANÇA, C. G. **Resposta em Frequência FILTROS PASSIVOS**. Florianópolis: [s.n.], 2004.

RÍOS, Á.; ZOUGAGH, M. Modern qualitative analysis by miniaturized and microfluidic systems. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 69, p. 105–113, jun 2015. ISSN 01659936. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165993615000928>>.

Skoog, Douglas A. **Fundamentos de química analítica**. Rio de Janeiro: Pioneira Thomson Learning, 2006. ISBN 8522104360.

VOGEL, A. I. **Vogel análise química quantitativa**. 6. ed. - ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002. ISBN 8521613113.

WIGTON, B. T. et al. A Portable, Low-Cost, LED Fluorimeter for Middle School, High School, and Undergraduate Chemistry Labs. **Journal of Chemical Education**, v. 88, n. 8, p. 1182–1187, aug 2011. ISSN 0021-9584. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ed200090r>>.

Apêndices

APÊNDICE A – Programação

```
#define pot A0
#define n 500
long moving_average();
int original,
    filtrado;
int numbers[n];
void setup()
{
    Serial.begin(9600);
    pinMode(pot, INPUT);
}
void loop()
{
    original = analogRead(pot);
    filtrado = moving_average();
    Serial.print(original);
    Serial.print("_");
    Serial.println(filtrado);
    delay(20);
}
long moving_average()
{
    for(int i = n-1; i>0; i--) numbers[i] = numbers[i-1];
    numbers[0] = original;
    long acc = 0;
    for(int i=0; i<n; i++) acc += numbers[i];
    return acc/n;
}
```

Disponível em:<https://github.com/wagner-rambo/arquivos/blob/master/arduino108_WR_files.rar>. Acesso: 24/11/2021