

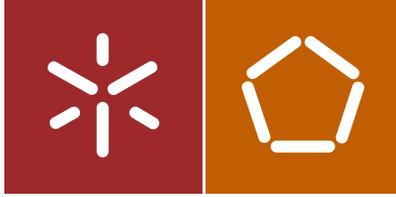


Universidade do Minho  
Escola de Engenharia

Pedro Tiago Gonçalves Ribeiro

Desenvolvimento de um sensor de  
arsénio baseado em eletrónica impressa





Universidade do Minho  
Escola de Engenharia

Pedro Tiago Gonçalves Ribeiro

Desenvolvimento de um sensor de  
arsénio baseado em eletrónica impressa

Dissertação de Mestrado  
Ciclo de Estudos Integrados Conducentes ao Grau de Mestre em  
Engenharia Eletrónica Industrial e de Computadores

Trabalho efectuado sob a orientação do  
Professor Doutor Gerardo Vieira Rocha

e coorientação de:  
Professor Doutor Senentxu Lanceros-Mendez  
Doutor João Pereira

## DECLARAÇÃO

Nome: Pedro Tiago Gonçalves Ribeiro

Endereço pedro.09.ribeiro@gmail.com      Telefone: 916226904

Bilhete de Identidade/Cartão do Cidadão: 13548196

Título da dissertação: Desenvolvimento de um sensor de arsénio baseado em eletrónica impressa.

Orientador/a/es:

Professor Doutor Gerardo Vieira da Rocha

Coorientadores:

Professora Doutor Senentxu Lanceros-Mendez

Doutor João Pereira

Ano de conclusão: 2015

Mestrado Integrado em Engenharia Eletrónica Industrial e de Computadores

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA DISSERTAÇÃO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE.

Universidade do Minho, \_\_\_\_ / \_\_\_\_ / \_\_\_\_\_

Assinatura:

*“Deus quer, o homem sonha, a obra nasce.”*

*Fernando Pessoa*



## AGRADECIMENTOS

Ao concluir este trabalho, muitas são as pessoas pelas quais nutro um enorme sentimento de gratidão por me terem ajudado a chegar a este ponto. Sendo assim queria começar por agradecer às duas pessoas que mais fizeram para que concluísse esta etapa. Pai, Mãe nunca poderei expressar por palavras a gratidão que sinto por toda a força que sempre me transmitiram, por todos os sacrifícios feitos e pelo apoio incondicional que me foram dando ao longo dos anos. Por isto e por muito mais Pai, Mãe Obrigado!

Em seguida por todo o apoio e sacrifícios que também teve que cometer durante todos estes anos, um muito Obrigado ao meu irmão Carlos.

À minha namorada Ana pelas vezes que me disse “Trabalha!!”, pela ajuda que me deu na escrita desta dissertação, mas sobretudo Obrigado por toda a força que me deste durante este percurso.

Queria deixar uma palavra de agradecimento ao Professor Doutor Gerardo Rocha pela oportunidade que me deu de poder elaborar este trabalho. Um Obrigado ao Professor Doutor Senentxu Lanceros-Mendez, por todo o apoio e palavras de motivação assim como toda a disponibilidade demonstrada ao longo deste percurso. Gostaria também de deixar um agradecimento ao Professor Doutor Vítor Correia pela revisão desta dissertação assim como por todas as ideias que me foi dando no decorrer deste trabalho para a resolução de alguns problemas. Um muito Obrigado também ao Doutor João Pereira, porque sem ele não seria possível concluir este trabalho com sucesso, Obrigado pela disponibilidade e por toda a ajuda que me deu na parte química deste projeto assim como todas as palavras de motivação que me foi dando.

Deixo também um muito Obrigado ao Sérgio e ao Nelson, pelas ideias trocadas no laboratório e pela ajuda que me foram dando com o decorrer deste trabalho. Não queria deixar de agradecer também ao Sr. Carlos, ao Sr. Joel e à Dona Ângela, técnicos das oficinas do departamento que sempre se mostraram disponíveis para me ajudar quando foi preciso.

Obrigado ao meu mestre e amigos da Arte Nobre Academia pela disciplina que me foram transmitindo ao longo do tempo.

Por último e não menos importante o meu muito Obrigado aos meus amigos por todas as noitadas sejam aquelas passadas a estudar ou então aquelas passadas em ambientes de festa. O meu muito Obrigado por todo o companheirismo e amizade durante estes longos anos.



## RESUMO

A dificuldade em detetar pequenas quantidades de arsénio na água ameaça atualmente a saúde de milhões de pessoas em todo o mundo. Como a exposição a este químico tem sido associada a elevados riscos para a saúde humana, existe a necessidade de quantificar o nível de arsénio presente em soluções aquosas.

Ao longo desta dissertação será descrita a produção e caracterização de um sensor de arsénio em soluções aquosas. O sensor funcionará com base na alteração da resposta elétrica em função da concentração de arsénio presente na solução.

O sensor será produzido utilizando eletrónica impressa. A utilização deste tipo de técnica apresenta inúmeras vantagens que vão desde a sua fácil produção, à possibilidade de se utilizarem substratos flexíveis e ao baixo custo de fabrico. Desta forma será possível fabricar um sensor de dimensões reduzidas, portátil, de fácil utilização e com alta eficiência.

Para além do sensor, será projetado um sistema para aquisição de sinal do sensor e consequente envio dos dados para uma aplicação Android também ela desenvolvida na presente dissertação.

Palavras-Chave: Arsénio, Sensor de arsénio, Deteção de arsénio, Eletrónica impressa Aplicação, Android.



## ABSTRACT

The difficulty in detecting small amounts of arsenic in water is currently threatening the health of millions of people around the world. As the exposure to this chemical has been associated with high risks for human health, there is a need to quantify the level of arsenic present in aqueous solutions.

In the course of this work it is described the production and characterization of an arsenic sensor for aqueous solutions. The sensor is based on the change of the electrical response as a function of concentration of arsenic present in the solution.

The sensor is produced using printed electronics. The use of this type of technique has several advantages like easy production, possibility of using flexible substrates and low manufacturing cost. In this way, it is possible to fabricate sensors of small size, portable, easy to use and with high efficiency.

In addition to the sensor, it will be designed a system for signal acquisition from the sensor and subsequent output to an Android application.

Keywords: Arsenic, arsenic sensor, arsenic detection, printed Electronics, Android Application.



## ÍNDICE

Agradecimentos.....	v
Resumo.....	vii
Abstract .....	ix
Índice de Figuras .....	xiii
Índice de Tabelas.....	xvii
Lista de Abreviaturas, Siglas e Acrónimos .....	XIX
Capítulo 1 - Introdução .....	1
1.1    Motivação.....	1
1.2    Objetivos .....	2
1.3    Organização e Estrutura da Dissertação.....	3
Capítulo 2 - Estado Da Arte .....	5
2.1    Sensores de arsénio .....	5
2.1.1    Materiais e técnicas usadas na deteção de arsénio .....	5
2.2    Eletrónica Impressa .....	7
2.2.1    Técnicas de impressão por contacto.....	8
2.2.2    Técnicas de impressão sem contacto.....	11
2.2.3    Sensores de Arsénio impressos .....	13
2.3    Sistemas de leitura.....	15
2.3.1    Divisor de Tensão.....	15
2.3.2    Circuitos em Ponte .....	16
2.3.3    Ponte de <i>Wheatstone</i> .....	17
2.3.4    Ponte Capacitiva.....	19
Capítulo 3 - Sensor.....	21
3.1    Elemento Adsorvedor de Arsénio .....	21
3.1.1    Materiais .....	21
3.1.2    Métodos.....	21
3.2    Processo de impressão do sensor.....	22
Capítulo 4 - Sistema de leitura .....	27

4.1	Circuito de Leitura Capacitivo .....	27
4.2	Circuito de Leitura Resistivo.....	33
4.2.1	Sistema de leitura com Ponte de <i>Wheatstone</i> .....	33
4.2.2	Sistema de leitura usando Divisor de Tensão.....	39
4.3	<i>Bluetooth Low Energy</i> .....	41
4.4	Aplicação Android .....	43
Capítulo 5 - Resultados .....		45
Capítulo 6 - Conclusões e Trabalho Futuro .....		55
Bibliografia.....		57
Anexo I.....		59

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Mapa mundial de valores máximos permitidos de concentração de arsénio em águas subterrâneas [3] .....	2
Figura 2 – Braço de sensorização do sensor piezoresistivo [7].....	6
Figura 3 – Representação do processo de Flexografia[8] .....	9
Figura 4 – Representação do processo de Rotogravura. [8].....	10
Figura 5- Representação do processo de Serigrafia. [9].....	11
Figura 6 – Representação do processo de Aerossol. [8] .....	12
Figura 7 – Representação do Modo drop-on-demand (DoD)[8] .....	13
Figura 8 – Esquema e sensor de arsénio com 3 elétrodos impresso. [10].....	14
Figura 9 – Circuito Divisor de Tensão .....	15
Figura 10 – Representação de um circuito em ponte .....	16
Figura 11 – Ponte de Wheatstone.....	17
Figura 12 – circuito para a medição de capacitância .....	19
Figura 13 – Ponte Capacitiva .....	20
Figura 14 – Espalhar da solução sobre os sensores.....	22
Figura 15 – Tinta de nanopartículas de prata HPS-021LV da Novacentrix .....	22
Figura 16 – Quadro com as estruturas para impressão.....	23
Figura 17 – Deposição da tinta sobre estrutura a imprimir.....	24
Figura 18 – Exerção de pressão sobre a tinta. ....	24
Figura 19 – Estruturas interdigitadas impressas.....	24
Figura 20 – Estruturas interdigitadas impressas com erros.....	25
Figura 21 – Decomposição dos sensores após a deposição da pasta ativa.....	26
Figura 22- Sensores impressos sobre a pasta ativa .....	26
Figura 23 – Circuito RC .....	27
Figura 24 – Circuito de carga e descarga de C.....	28
Figura 25 – Gráfico de carga de um Condensador .....	28
Figura 26- Fluxograma com algoritmo de cálculo do valor de C .....	29
Figura 27 – Circuito do sistema de leitura capacitivo .....	30
Figura 28 – Fluxograma do algoritmo implementado para a medição de capacidades .....	31

Figura 29 – Amplificador de Instrumentação INA333 .....	33
Figura 30 – Ponte de Wheatstone implementada. ....	34
Figura 31- Representação Circuito de leitura completo.....	35
Figura 32 – Simulação do circuito de leitura em PSIM. Representação da Ponte de Wheatstone	
32.a.Representação do amplificador de instrumentação INA333 32.b.....	35
Figura 33 – Representação gráfica dos valores presentes na saída da ponte. ....	36
Figura 34 – Representação gráfica do valor na saída do amplificador .....	36
Figura 35 – Fluxograma algoritmo de leitura e envio pela porta série .....	37
Figura 36 – Representação gráfica do valor recebido pela porta série.....	37
Figura 37 – Representação gráfica da tensão do sensor em repouso. ....	38
Figura 38 - Representação gráfica da tensão do sensor no momento em que é pressionado... 39	
Figura 39 – Representação de todo o sistema de leitura. ....	40
Figura 40- Módulo Bluetooth SMART BEE .....	42
Figura 41 - Procura de dispositivos Bluetooth próximos.....	44
Figura 42- Conexão estabelecida e receção de dados do sensor. ....	44
Figura 43 – Gráfico com teste com duração de 2h.....	45
Figura 44 – Gráfico com o momento inicial de absorção .....	46
Figura 45 – Gráfico da variação do sensor com uma solução de água ultrapura.....	47
Figura 46 - Gráfico da variação do sensor com uma solução de água Fastio .....	47
Figura 47- Gráfico da variação do sensor com uma solução de água Fastio e água ultrapura	48
Figura 48- Gráfico da variação do sensor com uma solução de arsénio com concentração de 10	
ppb.....	48
Figura 49 - Gráfico da variação do sensor com soluções de arsénio com concentrações de 10 e	
de 25 ppb .....	49
Figura 50- Gráfico da variação do sensor com todas as soluções testadas .....	50
Figura 51- Fluxograma com algoritmo de leitura do sensor .....	51
Figura 52- Sensor de Arsénio.....	52
Figura 53 – Implementação do divisor de tensão. 1- Alimentação. 2-Massa. 3- Divisor de	
Tensão, com condensador em paralelo com o sensor. 4- Circuito com Atmega328. 5- Módulo	
Bluetooth Smart BEE. ....	53
Figura 54- sistema de leitura conectado ao sensor .....	53
Figura 55 – Aplicação Android a receber um valor de 10ppb .....	54
Figura 56 - Aplicação Android a receber um valor de 10ppb.....	54
Figura 57 – Esquemático PCB com circuito de leitura capacitivo.....	59

Figura 58 – Esquemático de PCB com tipologia resistiva, divisor de Tensão.....	60
Figura 59 – Esquemático de PCB do switch .....	60
Figura 60 – PCB impressa com switch soldado.....	60
Figura 61 – Esquemático de PCB do Amplificador de Instrumentação. ....	61



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 Valores de capacidades do sensor medidos.....	32
Tabela 2 Características Atmega328.....	34
Tabela 3 Especificações Bluetooth. ....	41
Tabela 4 Valores de ADC registados nas diferentes concentrações. ....	52



# LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS, ACRÓNIMOS E FÓRMULAS QUÍMICAS

AC – Corrente Alternada

ADC - Conversor Analógico Digital

Al – Alumínio

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Óxido de alumínio

Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> – Nitrato de Alumínio

As – Arsénio

BLE – *Bluetooth Low Energy*

Bps – Bits por segundo

CC – Corrente Contínua

CMP - *Chemical Mechanical Polishing*

CVD – *Chemical Vapor Deposition*

DoD- Modo de impressão *drop-on-demand*

DMF –*Dimetilformamida*

EDR – Enhanced Data Rate

ESM – *Eletroactive Smart Materials* – Grupo de Investigação da Universidade do Minho

H<sub>2</sub>O – Água

LCVD – *Laser Chemical Vapour Deposition*

LDR – Resistência dependente da Luz

LEEP - *Laser-enhanced Electroless Plating*

LIFT – *Laser-enhanced Forward Transfer*

NH<sub>3</sub> – Amoníaco

ppb – partes por bilião

PCB – Placa de Circuito Impresso

PSIM – Simulador de circuitos eletrónicos

P(VDF-TrFE) – Poli(fluoreto de vinidileno – triflúor etileno)

RC – Circuito Resistência-Condensador

RIE – *Reactive Ion Etching*

Si – Silício

SO – Sistema Operativo



# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão expostas as motivações e serão apontados os objetivos do trabalho proposto. Será ainda descrita e estruturada a organização da presente dissertação.

### 1.1 Motivação

A qualidade da água é uma preocupação em crescimento por todo o mundo. Muitas fontes de água potável estão sob crescente ameaça de contaminação trazendo profundas consequências para a saúde humana [1].

A contaminação química do abastecimento de água (tanto de ocorrência natural como de poluição) é um problema com grande importância. A exposição ao elemento químico arsénio (As) ameaça a saúde de milhões de pessoas, sendo responsável por graves doenças de pele, como a *arsenicosis*, e vários tipos de cancro como o da pele, pulmões, rins e bexiga [2].

O arsénio encontra-se facilmente em águas subterrâneas sendo que a Organização Mundial de Saúde reduziu o nível máximo de contaminação de arsénio permitido na água potável, de 50 para 10  $\mu\text{gL}^{-1}$ . No entanto como se pode observar na Figura 1, países como Taiwan, Índia, Bangladesh, China e Vietname ainda possuem um nível máximo de contaminação de 50  $\mu\text{gL}^{-1}$ . [3]

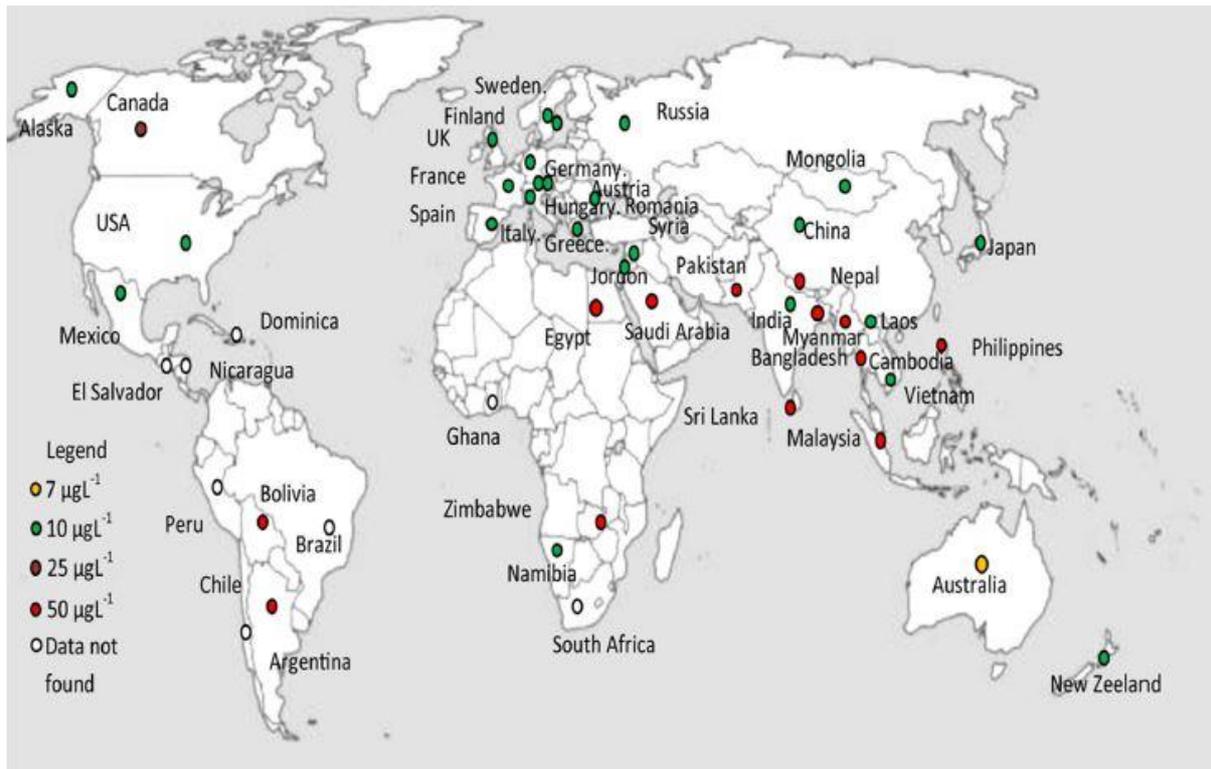


Figura 1 – Mapa mundial de valores máximos permitidos de concentração de arsénio em águas subterrâneas [3]

Sendo a água o principal meio de entrada de arsénio no corpo humano, existe uma elevada necessidade da existência de um dispositivo portátil capaz de medir as concentrações deste elemento químico na água.

Após uma revisão da literatura foi verificado que a existência de um dispositivo portátil e capaz de medir as concentrações de arsénio presentes numa solução aquosa é praticamente inexistente e as técnicas utilizadas são, no geral, técnicas laboratoriais que podem demorar várias horas a obter a resposta necessária. Um dispositivo com as características mencionadas anteriormente seria uma mais-valia na deteção de arsénio em soluções aquosas.

## 1.2 Objetivos

A presente dissertação está inserida no âmbito da obtenção do grau de Mestre no Mestrado Integrado em Engenharia Eletrónica Industrial e de Computadores da Universidade do Minho. Trata-se de um projeto individual de investigação promovendo assim, a capacidade pessoal de iniciativa e decisão e colocando à prova os conhecimentos adquiridos ao longo dos anos do curso.

O principal objetivo desta dissertação passa pelo desenvolvimento de um sensor capaz de medir concentrações de arsénio presentes em soluções aquosas. O sensor será desenvolvido utilizando técnicas de eletrónica impressa, nomeadamente *Screen Printing*.

Nesta dissertação será também implementada toda a instrumentação necessária para a adequação e aquisição do sinal do sensor sendo que serão testadas várias topologias e será necessário concluir qual melhor se enquadra com a resposta do sensor. Este circuito será capaz de comunicar com uma aplicação móvel nomeadamente no sistema operativo *Android*. Com efeito, será desenhada e programada uma aplicação em *Android* capaz de cumprir com os requisitos presentes neste trabalho.

Ainda no âmbito desta dissertação será estabelecido protocolo de comunicação entre o sensor e o dispositivo móvel, nomeadamente através da tecnologia *Bluetooth*.

### 1.3 Organização e Estrutura da Dissertação

A presente dissertação apresenta a seguinte estrutura e organização:

**Capítulo 1, Introdução** – Neste capítulo são expostas as motivações e são apontados os objetivos do trabalho proposto.

**Capítulo 2, Estado da Arte** – É apresentada alguma da revisão literária que foi feita durante o percurso de elaboração desta dissertação em que são apresentados alguns métodos de deteção de arsénio assim como sensores já desenvolvidos. São ainda revistas algumas técnicas de eletrónica impressa. Por fim são abordadas algumas tipologias de circuitos de leitura.

**Capítulo 3, Sensor** – Neste capítulo são apresentados os materiais e os métodos utilizados no fabrico da pasta ativa para deteção de arsénio. Ainda neste capítulo é abordado o processo de impressão do sensor.

**Capítulo 4, Sistema de leitura** – Ao longo deste capítulo são abordados e descritos as várias topologias utilizadas para a aquisição de sinal do sensor. São ainda descritos os vários constituintes do sistema como o módulo *Bluetooth* e a aplicação *Android*. Este capítulo contém ainda alguns dos testes feitos com o sensor assim como a sua resposta.

**Capítulo 5, Resultados** – Neste capítulo são apresentados os resultados com todo o sistema a funcionar.

**Capítulo 6, Conclusão e Trabalho futuro** – No último capítulo são apresentadas as conclusões acerca do trabalho realizado bem como sugestões para um trabalho futuro.

# CAPÍTULO 2

## ESTADO DA ARTE

### 2.1 Sensores de arsénio

#### 2.1.1 Materiais e técnicas usadas na deteção de arsénio

Observando a literatura existente facilmente chega-se à conclusão que as diferentes técnicas de medição de arsénio podem ser amplamente classificadas em três categorias [4]:

- Espectroscopia
- Cromatografia
- Eletroquímica

Dentro destas três categorias destacam-se ainda:

- Absorção atómica
- Plasma indutivamente acoplado – espectroscopia de emissão atómica
- Plasma indutivamente acoplado – espectroscopia de massa
- Espectroscopia de massa
- Espectroscopia de fluorescência de raio-x
- Espectroscopia de ultravioleta – visível
- Espectro fluorimetria
- Cromatografia de iões
- Certos métodos eletroquímicos

Algumas destas técnicas já foram implementadas. Como exemplo tem-se o processo NIBS (inibição de base não biológica), onde é utilizado nitreto de prata como catalisador para

sintetizar derivados de arsénio. A velocidade com que as ligações de arsénio com o catalisador acontecem, permite saber a quantidade do elemento presente [5].

Numa outra abordagem é modificada uma película de ouro, que depois é dividida em duas áreas, uma de referência e outra de sensorização. Incidindo um laser à película de ouro através de um prisma, a absorção da luz pela superfície do plasma dá origem a duas linhas pretas associadas às duas áreas. Quando o arsénio se liga ao elemento sensor, a linha escura desloca-se permitindo assim quantificar o nível de arsénio presente [6].

M. Islam, S.Das e M. Shandhi desenvolveram um sensor piezoresistivo para a deteção de arsénio [7]. Trata-se de um sensor resistivo que altera uma resistência elétrica de um modo proporcional à deformação que é aplicada no material. Esta deformação acontece devido à camada absorvedora de arsénio presente na superfície do braço de sensorização.

Neste trabalho é descrita uma nova técnica para o fabrico deste tipo de sensores. Nesta técnica o substrato de silício foi perfurado até os 100  $\mu\text{m}$  seguindo-se uma deposição de óxido de silício por CVD (Deposição química) para preencher a porção perfurada. Através do processo de CMP (polimento químico-mecânico) foi polida a superfície do braço. Estando a superfície completamente polida depositou-se uma camada de 0,5  $\mu\text{m}$  de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), novamente por CVD.

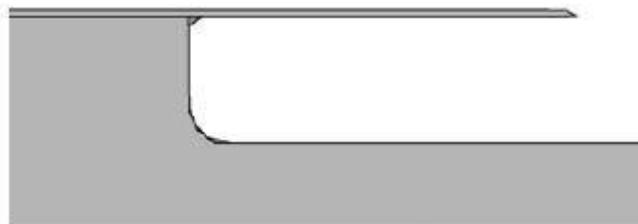


Figura 2 – Braço de sensorização do sensor piezoresistivo [7]

Usando a mesma técnica foi depositado uma camada de 2  $\mu\text{m}$  de silício (Si). Após a deposição da camada de silício o *resistor* foi implantado com boro a  $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , 70 keV e em seguida exposto a 1000  $^{\circ}\text{C}$  durante 10 segundos usando um rápido tratamento térmica. Por fim, foi aplicada uma nova camada de óxido de alumínio de 0,5  $\mu\text{m}$ . As duas camadas de alumínio depositadas por cima e por baixo da camada de silício funcionam como o adsorvente químico de arsénio. Pelo processo de RIE (*Reactive Ion Etching*), uma porção do braço ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  – Si- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) foi perfurado e posteriormente removido o óxido de silício situado por baixo do braço de sensorização.

Utilizando a técnica de fabrico descrita em cima e implementando um circuito de leitura baseado numa ponte de *Wheatstone*, seguido de um amplificador operacional, foi desenvolvido um sensor de arsénio piezoresistivo com ótimos resultados.

## 2.2 Eletrónica Impressa

O termo eletrónica impressa refere-se a um conjunto de tecnologias de impressão usadas para fabricar dispositivos eletrónicos através de padronização de estruturas em substratos flexíveis ou rígidos e depositados por camadas. Nos últimos anos devido às vantagens associadas à impressão, as indústrias de fabrico de componentes eletrónicos têm mostrado um grande interesse nas técnicas de impressão. O facto de se poder criar componentes eletrónicos leves, flexíveis, baratos e até mesmo descartáveis, associados ao baixo custo e alto débito na produção tornaram-se num ponto-chave no despertar do interesse da indústria de produção de componentes eletrónicos.

A eletrónica impressa é vista como um novo método de desenvolvimento de eletrónica de baixo custo, disponível para mercados em que a *performance* não seja um fator limitativo ao ponto de haver necessidade da utilização de eletrónica convencional. Fundamentalmente a eletrónica impressa apresenta as seguintes vantagens face à eletrónica convencional:

- Baixo custo de produção;
- Processo de fabrico mais simples;
- Implementação de grandes áreas;
- Fabrico de sistemas flexíveis;
- Torna possível a utilização de materiais até então incompatíveis com o processo de fabrico da eletrónica convencional;

A redução dos custos da eletrónica impressa face à eletrónica convencional deve-se a vários fatores. O principal fator reside na redução de desperdício de material, isto porque, nas técnicas de eletrónica impressa são usados processos aditivos, em contraste do que acontece nos processos de eletrónica convencional onde são usados processos subtrativos como é o caso da fotolitografia. Neste caso o padrão final é alcançado através da remoção do material em excesso de uma camada homogénea depositada sobre o substrato. Para além da redução no desperdício de material, as técnicas de eletrónica impressa reduzem significativamente o número de processos necessários para o fabrico devido a imprimir diretamente o padrão desejado no substrato. É ainda de acrescentar que não são necessárias mascaras de alta

resolução, que geralmente são dispendiosas, ou ainda condições de laboratórios devidamente limpos [8].

No entanto, o sucesso da eletrónica impressa está diretamente relacionado com o desenvolvimento dos materiais desde a sua *performance* eletroactiva, passando pela capacidade de serem impressos em alta resolução, até claro, à sua produção em massa. Adicionalmente os materiais utilizados na eletrónica impressa terão que obedecer ao requerimento essencial da processabilidade na forma líquida (por solução, dispersão ou suspensão) por forma a serem formulados em tinta.

A eletrónica impressa pode ser fabricada por técnicas de impressão por contacto, sob o qual o padrão de impressão está em contacto direto com o substrato (Flexografia, Rotogravura, Litografia suave, Litografia *offset*, Serigrafia) e por técnicas de impressão sem contacto onde o substrato apenas entra em contacto com o material a depositar (*Laser*, Aerossol, Jato de tinta, Modo contínuo, Modo drop-on-demand) [8].

### 2.2.1 Técnicas de impressão por contacto

As técnicas de impressão por contacto são caracterizadas pelo seu alto débito e baixo custo. Sendo assim tornam-se adequadas para a indústria da eletrónica impressa.

#### Flexografia

Um sistema de impressão flexográfica baseia-se num conjunto de cilindros rotativos esquematizados na Figura 3. Um dos cilindros é denominado de placa de impressão, este é o último cilindro a entrar em contacto com a tinta. Os outros cilindros asseguram que este receba a tinta necessária para a impressão. Em torno deste cilindro temos uma placa flexível que contém o padrão a ser impresso.

O cilindro *anilox* é responsável por fazer chegar a tinta à placa flexível envolvida à volta do cilindro placa de impressão. Este cilindro contém uma textura gravada, textura esta que consiste em pequenas células que podem transferir uma quantidade precisa de tinta à placa de impressão, enquanto que o excesso de tinta é removido por uma lâmina de separação, designada por *doctor blade*, antes da impressão. Por fim, quando a placa de impressão rola sobre o substrato, a tinta é depositada de acordo com o padrão desejado através da aplicação de pressão

do cilindro de impressão. Esta técnica é adequada para a impressão em películas de plástico e filmes isto devido à suavidade da placa impressa e como permite a aplicação de uma vasta gama de tintas poderão ser usadas tintas de secagem rápida. A maior desvantagem do processo de flexografia advém da baixa precisão e baixa resolução que se obtém devido principalmente à difusão da tinta fora da área de imagem, provocada pela compressão entre a placa de impressão e o cilindro gravado [8].

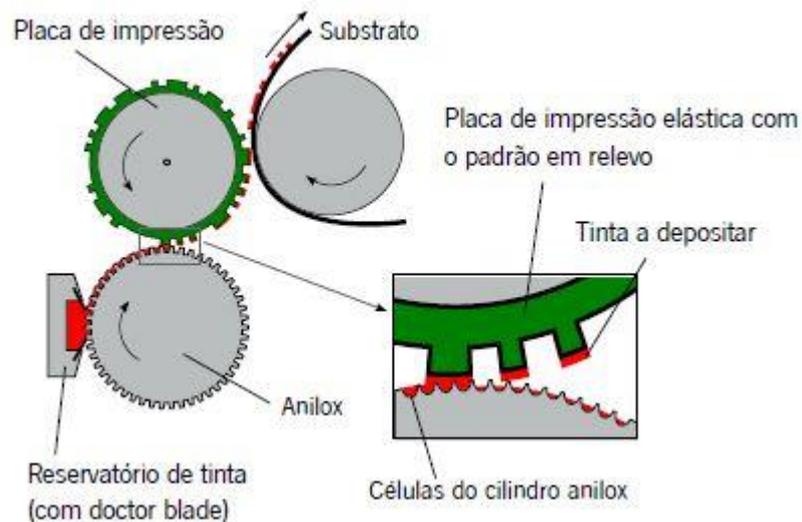


Figura 3 – Representação do processo de Flexografia[8]

### Rotogravura

No processo de Rotogravura, Figura 4, temos um cilindro de gravura em que o padrão é gravado por *laser* ou por fotolitografia, com o objetivo de armazenar a tinta no interior das suas ranhuras. Através de um outro cilindro ou diretamente através do depósito de tinta, esta é transferida para o cilindro de gravura. O padrão é impresso por meio da pressão exercida entre o cilindro de impressão e o de rotogravura. Este método é adequado para o fabrico de eletrónica impressa isto porque permite altas velocidades e qualidade de impressão assim como permite também a utilização de uma vasta variedade de tintas [8].

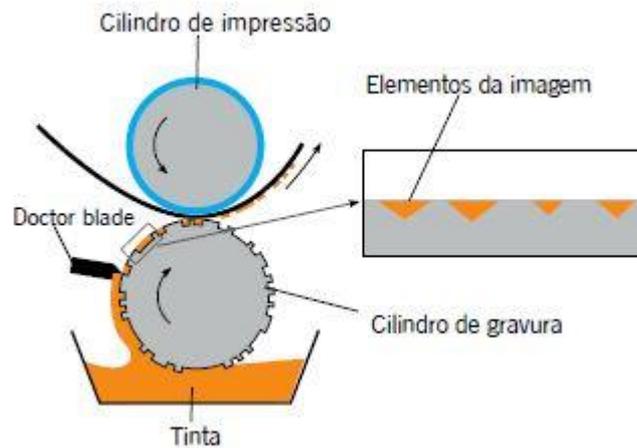


Figura 4 – Representação do processo de Rotogravura. [8]

### Serigrafia

A Serigrafia é uma técnica de baixo custo e flexível para o fabrico de eletrónica. Consome pequenas quantidades de material com um desperdício pequeno e produz camadas espessas, geralmente entre os 20 a 100  $\mu\text{m}$ . As tintas utilizadas nesta técnica possuem uma viscosidade alta.

É utilizada na produção em baixa escala assim como na produção em massa, sendo que quando é usada numa produção em baixa escala o desperdício de material é superior. A principal desvantagem da utilização desta técnica é a sua resolução limitada quando comparado com técnicas de eletrónica convencional.

Nesta técnica, a imagem a imprimir é transferida para o substrato quando a malha é colocada sobre o substrato e a tinta é apertada sobre o mesmo, com a pressão de contacto exercida pela espátula como se pode observar na Figura 5 [8].

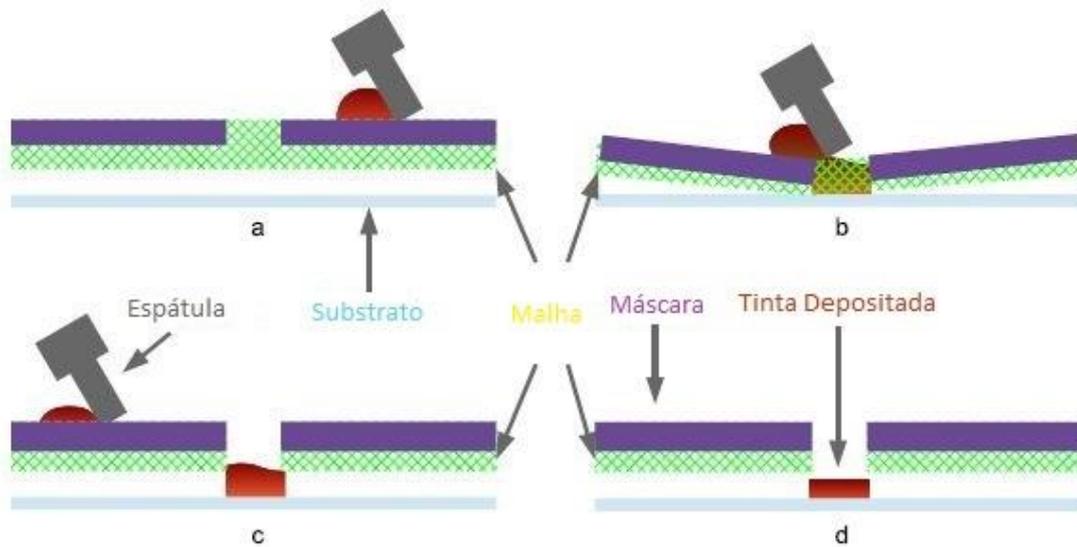


Figura 5- Representação do processo de Serigrafia. [9]

### 2.2.2 Técnicas de impressão sem contacto

Conforme abordado anteriormente, nas técnicas de impressão sem contacto, apenas os materiais a depositar entram em contacto com o substrato minimizando os riscos de danificação e contaminação. As técnicas de impressão sem contacto são tipicamente de implementação digital, ou seja, o padrão é representado como informação na forma digital, tornando desnecessárias máscaras físicas do padrão a ser impresso e cada impressão pode ser diferente sem custo adicional.

#### Laser

Neste grupo incluem-se várias técnicas como, por exemplo, *laser chemical vapour deposition* (LCVD), *laser-enhanced electroless plating* (LEEP) e *laser-induced forward transfer* (LIFT). Estas técnicas permitem a impressão de estruturas pela deposição de materiais induzida a *laser*, sem a necessidade de utilizar máscaras. Os materiais podem ser depositados no estado sólido, líquido e gasoso [8].

#### Aerossol

O processo de impressão de aerossol (Figura 6) consiste em três passos: em primeiro lugar a tinta é colocada num atomizador onde se aerossoliza em partículas líquidas com um

diâmetro variável, dependendo da viscosidade da tinta. Depois este aerossol de partículas é transportado para a cabeça de deposição por um fluxo de azoto. Por fim, o aerossol por meio de um fluxo de gás é focado para a deposição do substrato [8].

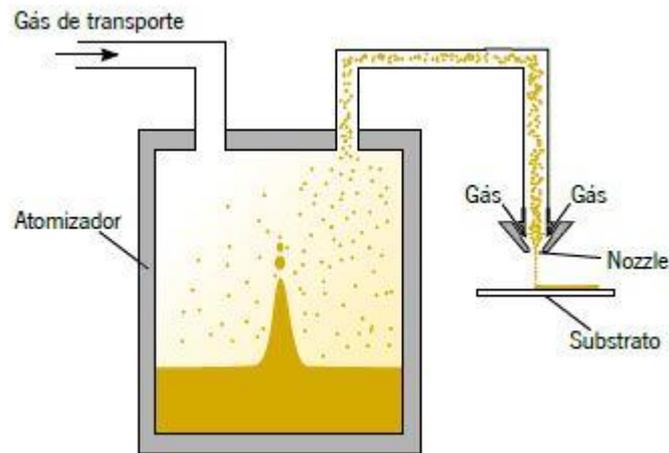


Figura 6 – Representação do processo de Aerossol. [8]

#### Jato de tinta

A técnica de impressão por jato de tinta, ou *inkjet*, envolve a injeção de uma quantidade fixa de material líquido, ou tinta, em forma de gotas a partir de uma câmara e através de um orifício designado por *nozzle*. As gotículas de tinta ejetadas são posteriormente depositadas no substrato sob a força da gravidade e da resistência do ar, para formar um padrão, onde a solidificação da tinta pode ocorrer através da evaporação do solvente, de alterações químicas ou da cristalização [8].

As impressoras jato de tinta são classificadas de acordo com o modo de operação: modo *contínuo* ou modo *drop-on-demand* (DoD). As impressoras de modo contínuo são menos utilizadas do que as impressoras em modo DoD. Isto porque no modo contínuo a tinta é exposta ao ar e como muitas das tintas utilizadas começam a degradar-se quando expostas ao ar então na maioria dos casos dá-se preferência ao modo DoD (Figura 7).

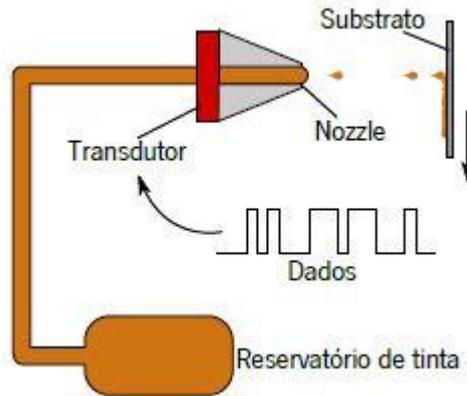


Figura 7 – Representação do Modo drop-on-demand (DoD)[8]

No modo DoD a tinta é conduzida desde o reservatório até à cabeça de impressão, onde fica em repouso atrás do *nozzle*. Para que ocorra a injeção de tinta tem de acontecer uma variação interna ou uma brusca variação de pressão. Geralmente são instalados atuadores térmicos ou piezoelétricos para que ocorra a injeção de tinta. Os atuadores térmicos depois de receberem um pulso de energia aquecem e arrefecem uma pequena quantidade de tinta que se encontra próxima. A tinta depois de aquecida expande-se numa bolha de gás. Esta rápida variação de volume leva ao aumento da pressão na região junto ao *nozzle* e conseqüentemente a tinta presente nessa região é expelida compensando assim a diferença de pressão entre o interior e o exterior da câmara. Depois disto o atuador arrefece e então a bolha desaparece criando assim uma pressão negativa que ajudará a câmara a reabastecer recomeçando desta forma o processo.

Os atuadores Piezoelétricos têm um funcionamento idêntico, mas ao invés de criar um gradiente de pressão de forma indireta, atuam diretamente na tinta. Ao receber um pulso de energia os atuadores deformam-se e desta forma fornecem conseqüências similares de transição para a tinta [9].

Da mesma forma que algumas tintas se degradam com a exposição ao ar, outras mudam as suas propriedades quando expostas a certas temperaturas, sendo assim impressoras de jato de tinta com atuadores térmicos não são apropriadas para todo o tipo de tintas e são apenas utilizadas com tintas que suportem estas particularidades térmicas.

### 2.2.3 Sensores de Arsénio impressos

Com o avanço da nanotecnologia existe um interesse renovado em explorar as propriedades únicas dos nanomateriais para desenvolver uma nova geração de sensores. O

impacto da nanotecnologia nos sensores pode ser enorme, pois permitirá construir sensores com tamanhos reduzidos, mais leves, mais sensíveis e com uma maior eficiência energética. [4]

Desenvolveu-se um dispositivo eletroquímico que usa elétrodos impressos por *inkjet printing* e plataformas microfluídicas para a detecção de arsénio em concentrações aquosas [10].

Este dispositivo possui três elétrodos. O eléctrodo de trabalho, o eléctrodo auxiliar e o eléctrodo de referência. Estes três elétrodos são impressos em diferentes materiais, o eléctrodo de trabalho é impresso em tinta de prata, o eléctrodo auxiliar em tinta de carbono e o eléctrodo de referência é impresso em cloreto de prata. Os elétrodos são impressos sobre um substrato de polietileno tereftalato.

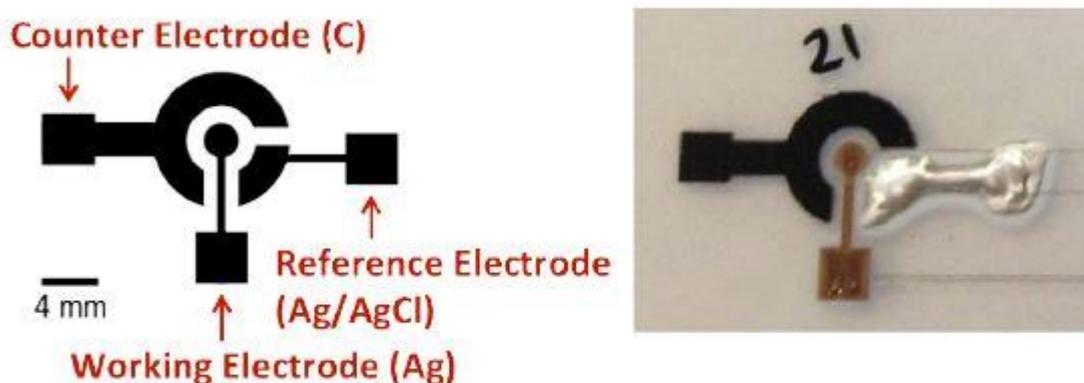


Figura 8 – Esquema e sensor de arsénio com 3 elétrodos impresso. [10]

Quando o dispositivo é conectado ao potencióstato e uma amostra de água é depositada na zona de deteção, é aplicada voltametria cíclica à superfície do eléctrodo, produzindo um pico de corrente para quaisquer analitos redutíveis, através da gama de potencial digitalizada. Esta corrente é proporcional à quantidade de arsénio presente na solução.

Sumariando, nesta técnica os elétrodos são conectados a um amplificador operacional que atuará quando for aplicada uma diferença de potencial entre o eléctrodo de trabalho e o eléctrodo de referência, fazendo com que a resistência do eléctrodo de referência aumente e do eléctrodo auxiliar diminua. Assim, a corrente passará entre o eléctrodo de trabalho e o auxiliar, evitando que ocorram distúrbios no eléctrodo de referência. Com este recurso, o eléctrodo de referência realizará o seu papel (manter o seu potencial constante durante as medidas) sem interferência [11].

Esta técnica foi também aplicada numa outra abordagem, mudando a forma como foram impressos os elétrodos. Em [11], os três elétrodos foram impressos por *screen printing* sendo que os elétrodos de referência foram impressos em prata e o eléctrodo auxiliar em carbono. [12].

## 2.3 Sistemas de leitura

Os sensores analógicos são classificados em função do modo como respondem às variações a que são sujeitos. A resposta deste tipo de sensores é obtida através de variações nas suas propriedades elétricas, como resistência, tensão e capacidade.

A um sensor cuja resposta é dada através da variação da resistência dá-se o nome de sensor resistivo, enquanto um sensor cuja sua resposta é dada através da variação da capacidade é chamado de sensor capacitivo.

A resposta a um determinado estímulo deste tipo de sensores necessita ser interpretada, para isso é necessário usar circuitos que permitam encaminhar, ler e amplificar o sinal de saída.

Existe uma grande variedade de circuitos que permitem medir o valor, ou as variações de valor, de resistência ou capacidade de um sensor resistivo ou capacitivo, respetivamente. Dentro dessas configurações existem o divisor de tensão e os circuitos em ponte, como a ponte capacitiva e a ponte de *Wheatstone* [13].

### 2.3.1 Divisor de Tensão

O valor da variação de uma resistência, pode ser determinada com um circuito designado por Divisor de Tensão, representado na Figura 9. O divisor de tensão consiste em duas resistências ligadas em série ( $R_1$ ,  $R_2$ ) onde é aplicada uma tensão de entrada  $V_{in}$ .

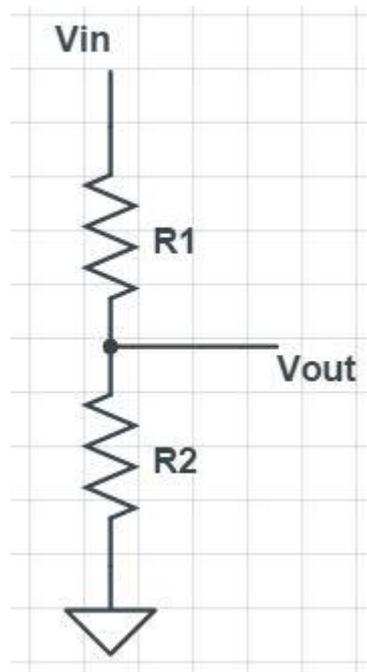


Figura 9 – Circuito Divisor de Tensão

A tensão de saída ( $V_{out}$ ), corresponde à tensão da resistência R2. O valor de  $V_{out}$  pode ser obtido pela equação(1).

$$V_{out} = \frac{R2}{R1+R2} * V_{in} \quad \text{equação (1)}.$$

Para um sensor de arsénio resistivo em que o valor da resistência vai variando consoante a quantidade de arsénio absorvido pelo elemento sensorial, pode usar-se um divisor de tensão para refletir as variações da resistência numa tensão.

Desta forma, no circuito da Figura 9 é necessário substituir a resistência R1 pelo sensor e atribuir um valor fixo à resistência R2, valor esse que deve estar compreendido entre o máximo e mínimo valor que o sensor pode tomar. Com este circuito obtém-se uma saída  $V_{out}$ , cujo valor vai alterando consoante o valor da resistência do sensor.

Esta montagem é muito simples e bastante útil quando não é preciso medir pequenas variações de valor de resistência, pois não possui grande resolução, principalmente quando comparada com outras topologias. Esta montagem estaria mais adequada para sensores como o LDR (resistência dependente da luz) por exemplo.

### 2.3.2 Circuitos em Ponte

Um circuito em ponte é constituído basicamente por um par de divisores de tensão onde a saída expressa a diferença de potencial entre os dois divisores de tensão. O circuito elétrico pode ser desenhado segundo o esquema da Figura 10.

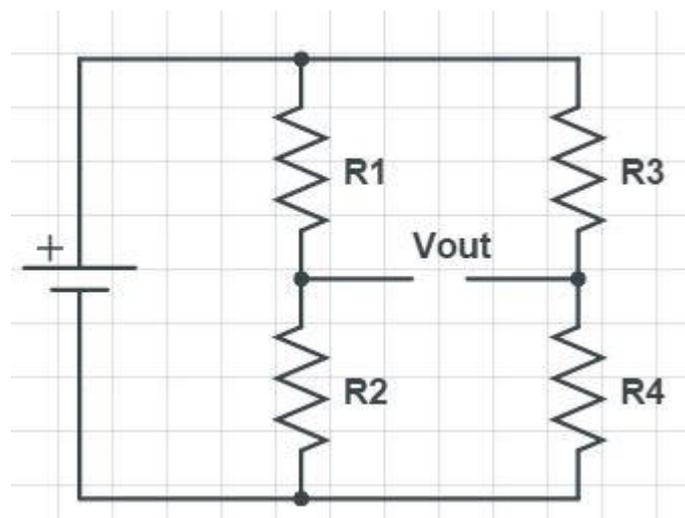


Figura 10 – Representação de um circuito em ponte

Os componentes que compõem a ponte não têm de ser obrigatoriamente resistências, podem também ser sensores, entre outros, dependendo da aplicação a que se destina o circuito.

Os circuitos em ponte são normalmente utilizados como um elemento de conversão variável em sistemas de medida e produzem uma saída sob a forma de tensão que varia mediante alterações no valor da quantidade física que é medida [13]. É um método bastante preciso para medir valores de resistência, capacitância e indutância, e muito utilizado uma vez que muitos sensores, como os sensores químicos, que medem quantidades físicas, têm saídas expressas pelas alterações destas grandezas elétricas e são capazes de medir alterações muito pequenas.

Normalmente a alimentação da ponte é feita através de uma fonte de corrente contínua (CC) quando é pretendida a medição das alterações de valores de resistência, e por uma fonte em corrente alternada (AC) para medição de indutâncias ou capacitâncias.

### 2.3.3 Ponte de *Wheatstone*

A ponte de *Wheatstone* utiliza o conceito de medição da diferença de potencial entre dois pontos e pode ser usada para medir variações de várias grandezas como por exemplo variações de resistências, capacitâncias, impedâncias e indutâncias. Este método é um método bastante preciso na medição de alterações de valores deste tipo de grandezas [13].

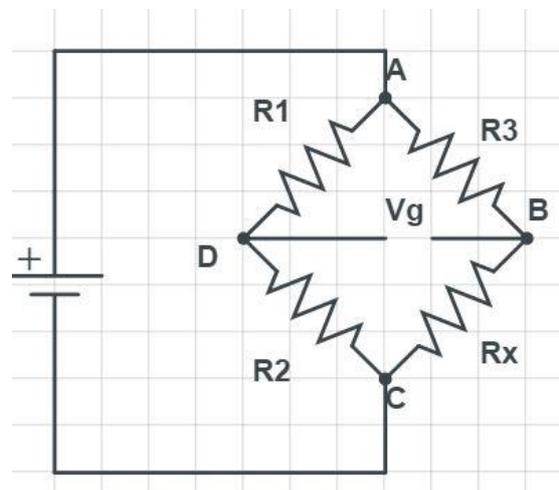


Figura 11 – Ponte de *Wheatstone*

Na Figura 11 está representada a montagem do circuito de uma ponte de *Wheatstone*. Este circuito é constituído por quatro braços onde são colocados os componentes e uma alimentação de corrente contínua ou alternada conforme a grandeza a medir. Na Figura 11,  $R_x$  representa a resistência ou impedância que se quer medir, enquanto  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$  representam componentes de natureza idêntica a  $R_x$ , mas com valores conhecidos.

Para realizar-se a medição é utilizado um método de comparação, método este que consiste em comparar a grandeza a medir com uma outra de valor conhecido. Existem vários métodos de comparação conhecidos, como os métodos de substituição, diferencial e zero [14].

No método de substituição a grandeza que se pretende medir vai sendo substituída por outra da mesma natureza, até que se registre os mesmos valores no aparelho de medida.

O método diferencial consiste no cálculo da diferença entre a grandeza a medir com uma outra grandeza da mesma natureza mas com um valor conhecido.

O método zero está representado na Figura 11, neste método a medição é registada quando se verifica uma condição nula, isto é, quando através de um instrumento de medida (voltímetro) é verificado o valor de tensão de 0V entre dois nós da ponte, na Figura 11  $V_g = 0V$ . Nesta condição diz-se que a ponte está em equilíbrio ou balanceada, e as seguintes condições são verificadas:

$$R_1 R_x = R_2 R_3 \text{ e } V_a = V_c = V_g = 0V \quad \text{equação (2).}$$

Nesta condição o valor de  $R_x$  é facilmente calculado recorrendo à equação (3):

$$R_x = \frac{R_2 \cdot R_3}{R_1} \quad \text{equação (3).}$$

Qualquer alteração provocada no valor de uma das resistências é refletida na tensão de saída. Pequenas variações nos valores das resistências colocam a ponte numa situação de desequilíbrio, originando portanto uma diferença de potencial não nula [14]. Nesta situação, com a ponte não equilibrada, é possível converter uma variação de uma resistência numa variação de tensão.

Na Figura 11,  $R_x$  representa um sensor resistivo, sendo assim a ponte apenas estará em equilíbrio para um certo valor da resistência do sensor. Como a resistência do sensor irá variar conforme as alterações nas propriedades que está a detetar, a ponte na maioria das vezes irá estar desequilibrada, com isto a tensão de saída também irá variar mediante as alterações do valor da resistência do sensor, tornando assim a tensão de saída um reflexo da condição do sensor a cada instante.

Este circuito em ponte é um instrumento de medição bastante utilizado para ler o sinal de um sensor. Isto porque é capaz de detetar pequenas variações em qualquer uma das grandezas elétricas, ao contrário do divisor de tensão. Devido à sua fácil implementação e utilização, bem

como à sua boa resolução, esta montagem em ponte, é um elemento essencial e muitas vezes utilizado para acondicionamento de sinal em sensores resistivos.

#### 2.3.4 Ponte Capacitiva

Os métodos para realizar medições de capacitância de uma maneira mais precisa são através de circuitos em ponte com alimentação em corrente alternada, tal como a Ponte de *Wheatstone*, ou a Ponte Capacitiva. No entanto se apenas for necessária uma medição aproximada, existem alguns métodos mais simples como o caso da montagem da Figura 12.

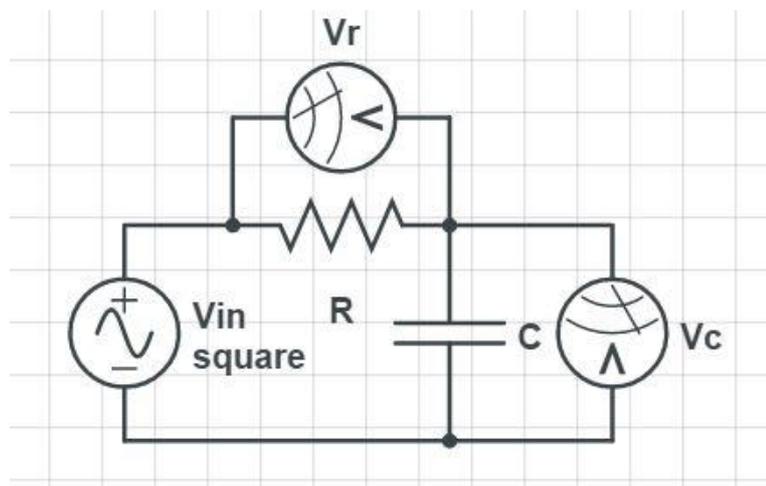


Figura 12 – circuito para a medição de capacitância.[13]

No circuito da Figura 12, o valor do condensador é desconhecido e o da resistência é conhecido. O circuito é alimentado por uma tensão em corrente alternada em que, o valor da frequência é conhecido.

Com o auxílio de um voltímetro mede-se a queda de tensão na resistência e no condensador. O valor da capacitância  $C$  é calculado com o auxílio da equação 4.

$$C = \frac{Vr}{2\pi f R Vc} \quad \text{equação (4).}$$

$Vr$  e  $Vc$  são os valores da queda de tensão na resistência e no condensador, medidos pelo voltímetro.  $R$  é o valor da resistência e  $f$  é a frequência da tensão de alimentação.

Através deste método é possível obter o valor de um condensador mas não será o mais indicado para ler o sinal de um sensor.

Para se poder obter uma medição mais precisa, existem outras configurações em ponte alimentada por uma tensão de corrente alternada, como por exemplo a Ponte Capacitiva, representada na Figura 13 [15].

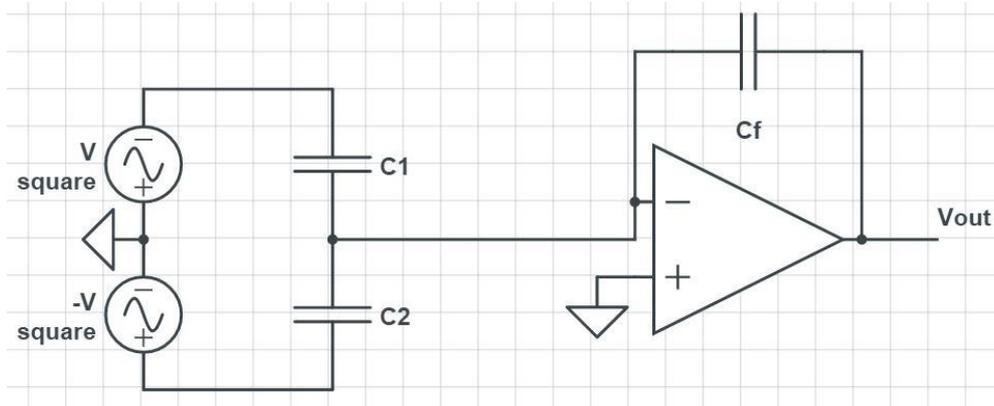


Figura 13 – Ponte Capacitiva

Este circuito é constituído por dois condensadores e um amplificador numa montagem inversora com realimentação capacitiva. Aos condensadores C1 e C2, é aplicada uma tensão em corrente alternada de igual valor, mas simétrica, neste caso é aplicada uma tensão V a C1 e uma tensão  $-V$  a C2.

Esta alimentação simétrica dos condensadores é fundamental para o funcionamento deste circuito, isto porque deste modo quando C1 está a carregar, C2 está a descarregar e vice-versa, sendo deste modo a diferença de capacitância entre os condensadores refletida na entrada do amplificador.

O valor de  $V_{out}$  representado na Figura 13 pode ser expresso pela equação 5.

$$V_{out} = -V \frac{C1 - C2}{Cf} \quad \text{equação (5).}$$

Para a equação (5) poder ser precisa é necessário ajustar o ganho do amplificador para que este seja alto. As capacitâncias parasitas na entrada do amplificador devem ser minimizadas uma vez que reduzem o ganho disponível do amplificador para altas frequências. C1 e C2 devem ser de valores idênticos para que a ponte seja estável [13].

# CAPÍTULO 3

## SENSOR

Ao longo deste capítulo serão descritas as técnicas e processos utilizados na impressão do sensor assim como todo o processo utilizado na aplicação e desenvolvimento do elemento químico que será utilizado como pasta ativa ou elemento adsorvedor de arsénio.

### 3.1 Elemento Adsorvedor de Arsénio

#### 3.1.1 Materiais

Na preparação da pasta ativa para o sensor foram utilizados os seguintes materiais:

- O polímero poli-(fluoreto de vinilideno – trifluór etileno), – P(VDF-TrFE), da Solvay (Solvane® EAP);
- O solvente dimetilformamida (DMF) da Fluka com 99,5% de pureza;
- Partículas de *bayerite* sintetizadas pelo grupo de investigação ESM de acordo com os procedimentos descritos em [16]. Dissolveram-se 0,38 g de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  em 50 g de  $\text{H}_2\text{O}$  e aqueceu-se a mistura até 75 °C. De seguida adicionaram-se 10 mL de  $\text{NH}_3$ , mantendo a temperatura constante. Após uma hora o precipitado resultante foi colocado a secar no forno a 150 °C.

#### 3.1.2 Métodos

Na preparação da pasta ativa para o sensor começou-se por colocar as partículas de *bayerite* na solução de DMF e proceder à sua dispersão por ultrassons durante 4 h. Em seguida adicionou-se o polímero P(VDF-TrFE) em pó e colocou-se a mistura em agitação magnética à temperatura de 40 °C até à dissolução completa do polímero. As quantidades utilizadas de cada reagente foram ajustadas por forma a obter uma solução final com uma percentagem de massa de 15/85 (m/m)% de P(VDF-TrFE)/DMF e uma concentração 1,6 (m/m)% de *bayerite* em relação ao polímero. Esta concentração de partículas na amostra foi escolhida por forma a obter uma razão 500/1 (Al/As) entre o alumínio presente nas partículas de *bayerite* e o arsénio

presente nas soluções aquosas utilizadas para o estudo. A escolha deste valor foi feita com base em trabalhos prévios e na literatura existente [17]

Após a dissolução total do polímero, a solução foi colocada sobre um vidro e espalhada com um espalhador metálico por forma a obter um filme com espessura de 950  $\mu\text{m}$  (Figura 14). Por fim, colocaram-se as amostras no forno a 125  $^{\circ}\text{C}$  para evaporação completa do solvente.



*Figura 14 – Espalhar da solução sobre os sensores.*

### 3.2 Processo de impressão do sensor

A técnica escolhida para a impressão do sensor foi a de Serigrafia (*Screen Printing*). Este método consiste em fazer com que a tinta de nanopartículas de prata HPS-021LV da Novacentrix (Figura 15) atravesse uma tela permeável em certas zonas padronizadas, formando desta forma a estrutura pretendida.



*Figura 15 – Tinta de nanopartículas de prata HPS-021LV da Novacentrix*

A tinta é impressa sobre um polímero flexível nomeadamente *Melinex 505-ST-MX505-0100* com uma espessura de 100  $\mu\text{m}$ . Para aplicar esta técnica é necessário uma tela devidamente padronizada com as estruturas que se pretende imprimir. A tela utilizada (Figura 16) é da marca Sefar, feita em poliéster, com 62 fios por centímetro, uma abertura de 64  $\mu\text{m}$ , fotossensível e permeável nas zonas padronizadas. O equipamento de impressão utilizado é um sistema de *Screen printing* manual, com mesa de posicionamento de dois eixos sendo que o tamanho máximo do quadro que é permitido neste sistema é de 450 mm por 450 mm.

Escolheu-se esta técnica por se tratar de uma técnica simples, de fácil implementação e por já ser utilizada pelo grupo ESM, no qual se insere esta dissertação.

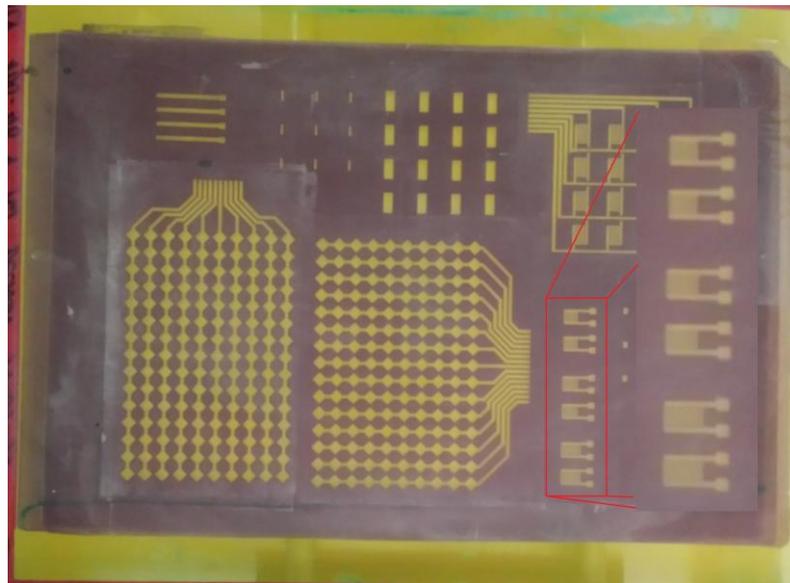


Figura 16 – Quadro com as estruturas para impressão.

A tela da Figura 16 já tinha sido construída e por este motivo não faz parte do trabalho realizado ao longo desta dissertação. Por se estar a reutilizar a tela existem estruturas que não são necessárias para o trabalho que se irá realizar, desta forma é necessário isolar os interdigitados (estruturas que se pretende imprimir), para que a tinta não atravesse as outras estruturas e apenas se imprima o que é pretendido. Depois de se ter a tela bem isolada procedeu-se à aplicação da tinta de nanopartículas de prata. Em primeiro lugar a tinta é apenas espalhada sobre a área permeável sem exercer pressão com o auxílio de uma espátula e fazendo um ângulo de 45 ° com a tela, como ilustrado na Figura 17.



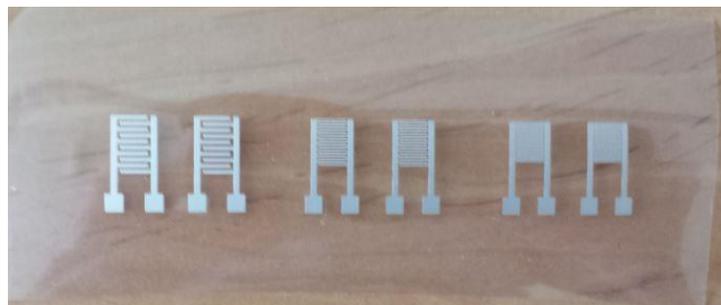
*Figura 17 – Deposição da tinta sobre estrutura a imprimir.*

Em seguida volta-se a passar a espátula com o mesmo ângulo, mas em sentido contrário ao anterior e desta vez exercendo pressão sobre a tinta e a tela para que assim seja assegurado que a tinta atravessa a área permeável, Figura 18.



*Figura 18 – Exercção de pressão sobre a tinta.*

Ao exercer-se pressão sobre a tinta esta atravessará a tela nas suas zonas permeáveis formando assim as estruturas sobre o *Melinex* iguais à da Figura 19.



*Figura 19 – Estruturas interdigitadas impressas.*

Para finalizar o processo, o *Melinex* já com as estruturas pretendidas impressas terá que ser submetido a um processo de cura que demora cerca de uma hora a uma temperatura constante mínima de 80 °C.

Durante o processo de impressão poderão ser cometidos alguns erros o que fará com que obtenha-se estruturas defeituosas como as da Figura 20.

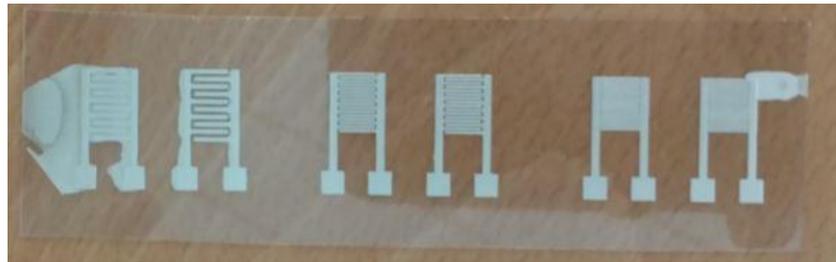


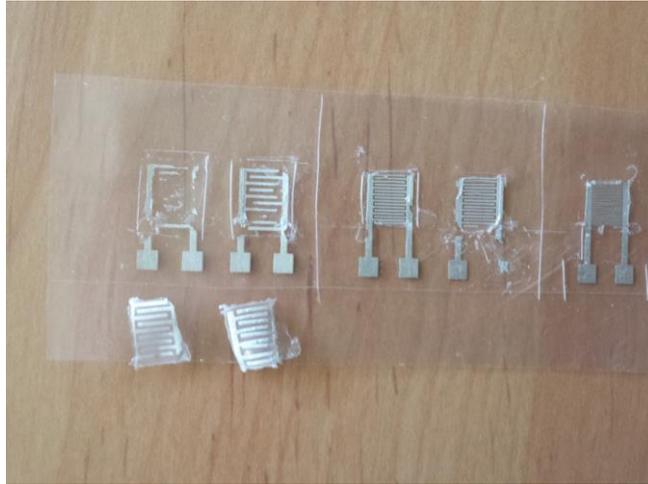
Figura 20 – Estruturas interdigitadas impressas com erros.

Estes erros poderão dever-se a vários fatores, como por exemplo a falta de limpeza da tela. Devido à impressão anterior esta poderá ainda conter resíduos de tinta. Por este motivo antes de se imprimir qualquer tipo de estrutura a tela deverá ser cuidadosamente limpa com acetona.

Outro dos erros notados foi o ato do isolamento com fita-cola, isto porque, se a fita-cola ficar muito próxima da estrutura ao passar a espátula poderá haver um desnível e desta forma não será exercida uma pressão uniforme sobre a tela.

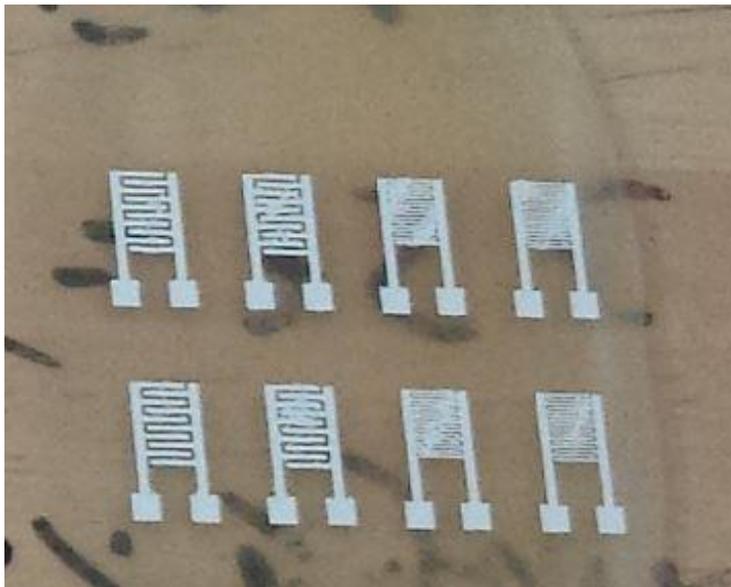
Por fim a tela ao ser prensada sobre o *Melinex*, se este não estiver devidamente preso à prensa ao levantar-se a tela ele poderá vir junto e desta forma borrar as estruturas pretendidas visto estas ainda não terem sido curadas.

A primeira impressão destes sensores foi feita exatamente como descrita anteriormente. Depositou-se a tinta de nanopartículas de prata sobre *Melinex* devidamente padronizada e foi levada a curar como já especificado. No entanto, ao colocar-se a pasta ativa sobre os sensores, a pasta reagiu com as nanopartículas de prata e desfez os sensores, Figura 21.



*Figura 21 – Decomposição dos sensores após a deposição da pasta ativa.*

A solução encontrada para ultrapassar este problema passou por inverter o processo, ou seja, imprimir os sensores sobre a pasta ativa (Figura 22), desta forma foi possível a impressão dos sensores sem que estes se desfizessem.



*Figura 22- Sensores impressos sobre a pasta ativa*

# CAPÍTULO 4

## SISTEMA DE LEITURA

Neste capítulo será apresentada toda a instrumentação necessária para a aquisição de sinal do sensor desenvolvido.

Ao longo desta dissertação foram abordadas diferentes tipologias de sistemas de leitura. Estas abordagens deveram-se ao facto que quando se começou a desenvolver a instrumentação do sensor os materiais do elemento absorvedor de arsénio ainda não estavam otimizados. Utilizou-se por isso o método de tentativa erro até encontrar a tipologia que melhor se adequava com a resposta do sensor contendo a pasta ativa ainda por otimizar. Com efeito, foram desenvolvidas três tipologias diferentes, uma capacitiva e duas resistivas. Em seguida são apresentadas as tipologias implementadas assim como as conclusões retiradas.

### 4.1 Circuito de Leitura Capacitivo

A primeira tipologia abordada foi uma tipologia capacitiva, tendo como objetivo a leitura da capacidade do sensor. A medição do valor de capacidade caracteriza-se pelo tempo que o condensador demora a carregar. Para conseguir essa medida colocou-se uma resistência em série com o sensor, e alimentou-se com 5V, obtendo-se um circuito RC como descrito na Figura 23 uma vez que neste caso o sensor é representado por um condensador. Dependendo do valor da resistência e de igual modo do valor do sensor, o condensador irá carregar mais rápido ou mais lentamente.

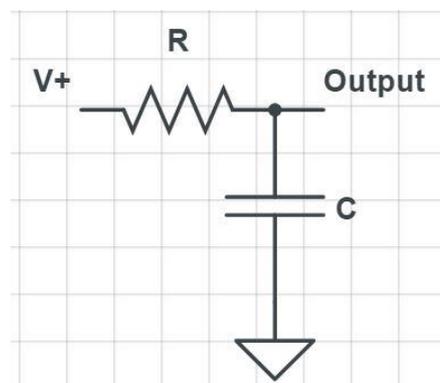


Figura 23 – Circuito RC

Deste modo para calcular o valor de  $C$  (condensador que simula o sensor), tem-se que obter um sistema que permita carregar e descarregar o condensador para que deste modo seja possível medir o tempo de carga de  $C$ . Tendo-se o tempo de carga através da expressão  $tempo = RC$  é possível calcular o valor de  $C$ . Sendo assim é necessário controlar o início de carga de  $C$ . Para isso o terminal que antes estava ligado à alimentação liga-se agora a um pino digital do Arduino. De seguida, colocou-se uma resistência de valor de  $220\ \Omega$  em serie com o condensador e ligou-se um dos terminais desta resistência ao ADC (conversor analógico-digital) do Arduino, enquanto que o outro terminal foi ligado a um pino digital do mesmo microprocessador. As ligações referidas são representadas na Figura 24.

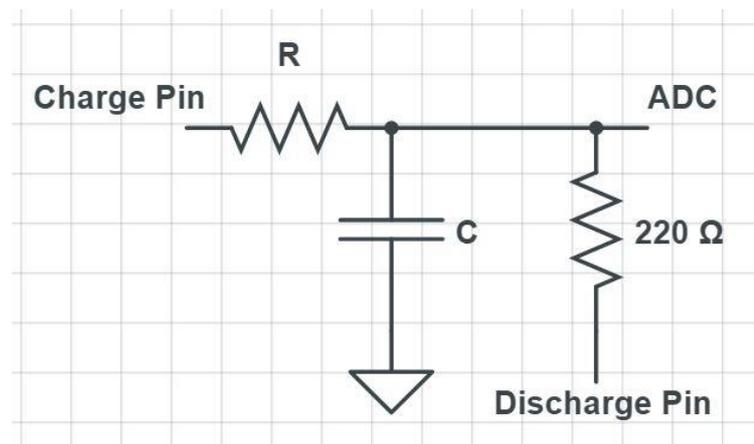


Figura 24 – Circuito de carga e descarga de  $C$

Quando o sistema é ligado coloca-se de imediato o “Charge Pin” como pino de saída e com o nível lógico *HIGH*, desta forma inicia-se o processo de carga de  $C$ . Ao mesmo tempo que se inicia o processo de carga inicia-se também um *timer* do microprocessador, para que seja possível contar o tempo de carga de  $C$ . Em paralelo a este processo estar-se-á constantemente a ler o ADC do Arduino, pois quando este estiver a 63,7 % significa que o condensador está carregado, Figura 25.

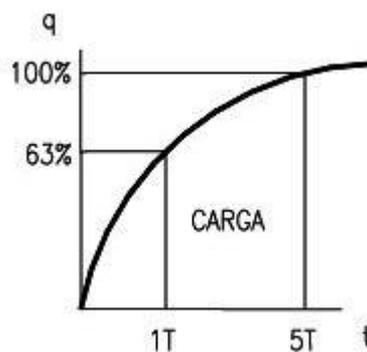


Figura 25 – Gráfico de carga de um Condensador

Estando C carregado, pára-se o tempo e pela expressão  $tempo = RC$  calcula-se o valor de C. Para terminar é necessário descarregar C. Posto isto coloca-se o “Discharge Pin” como pino de saída e de seguida coloca-se este pino com o nível lógico *LOW*, podendo assim descarregar-se C para este pino. Na Figura 26 está representado um fluxograma que representa o algoritmo implementado.

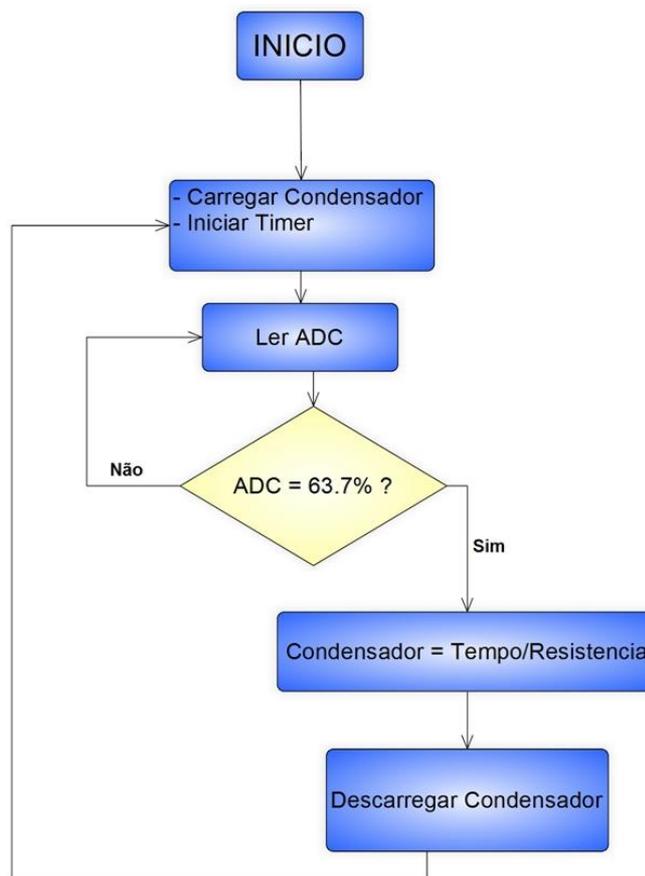


Figura 26- Fluxograma com algoritmo de cálculo do valor de C

Como já foi referido anteriormente na altura em que este sistema foi projetado os materiais para deteção de arsénio ainda não estavam otimizados. Como não se sabia qual a gama em que o sensor iria trabalhar decidiu-se criar um sistema que fosse capaz de ler uma variada gama de valores, desta forma foi projetado um sistema que fosse capaz de ler valores de microFarads, nanoFarads e picoFarads. Utilizando-se a abordagem anterior aplicou-se um *Switch* de resistências, para que desta forma fosse possível variar a resistência de carga do condensador, permitindo assim obter tempos de carga razoáveis para calcular o valor do condensador. Na Figura 27 está representado o circuito implementado para a leitura das várias gamas de capacidade.

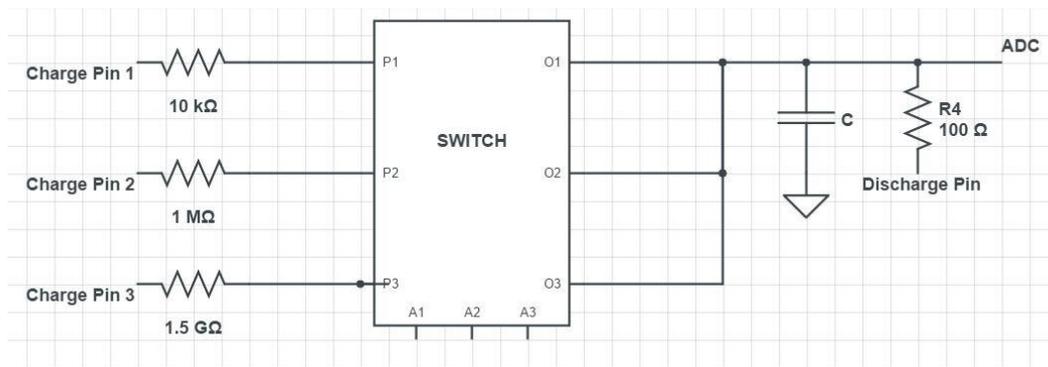


Figura 27 – Circuito do sistema de leitura capacitivo

Na Figura 28 é apresentado o algoritmo desenvolvido em forma de fluxograma. Ao iniciar o programa, todos os pinos “Charge Pin” são colocados com o nível lógico *HIGH* e em paralelo é iniciado o *Timer*. Para além disso, tal como no algoritmo anterior estar-se-á constantemente a ler o valor do ADC, para desta forma se poder saber quando o condensador estará carregado.

Como o objetivo é descobrir o valor do condensador também se ativará inicialmente a resistência de 1.5 GΩ no *switch* que corresponde à resistência de carga da gama de picoFarads. Se o condensador carregar em menos de cinco segundos significa que o condensador/sensor está na gama dos picoFarads. Isto porque pela expressão  $tempo = RC$ , um condensador na gama dos picoFarads com uma resistência de 1.5 GΩ nunca demoraria cinco segundos a carregar. Por conseguinte, pára-se o *timer* e procede-se ao cálculo do seu valor. No final procede-se à descarga do condensador.

Caso o condensador demore mais de cinco segundos a carregar é porque a gama do condensador/sensor não é a de picoFarads, então no *switch* de resistências desativa-se a resistência de 1.5 GΩ e ativa-se a resistência de 1 MΩ. Esta troca de resistências acontece para poder-se diferenciar os tempos de carga. Estando esta resistência ativa, verifica-se novamente o tempo de carga do condensador/sensor. Se este for inferior a cinco segundos é porque se está perante um condensador de valor na ordem dos nanoFarads. Assim sendo, tal como no caso anterior, o *Timer* é parado, o valor do condensador é calculado e de seguida este é descarregado.

Se se verificar que, com a resistência de 1 MΩ ativa, o tempo de carga é superior a cinco segundos é porque a gama de capacidade ainda não é a correta. Ou seja, o valor do condensador/sensor não se encontra na gama dos nanoFarads. Consequentemente, a resistência de 1 MΩ será desativada, passando a estar ativa a resistência de 10 KΩ. Posto isto, verifica-se novamente o tempo de carga do condensador/sensor. Mais uma vez, se este respeitar o limite

de cinco segundos a carregar é porque o condensador/sensor está a operar na ordem dos microFarads e então procede-se ao cálculo do seu valor. Se o limite for ultrapassado, possivelmente ocorreu um erro e então retorna-se ao estado inicial, voltando-se a testar com a resistência de 1.5 GΩ e retomando o ciclo.

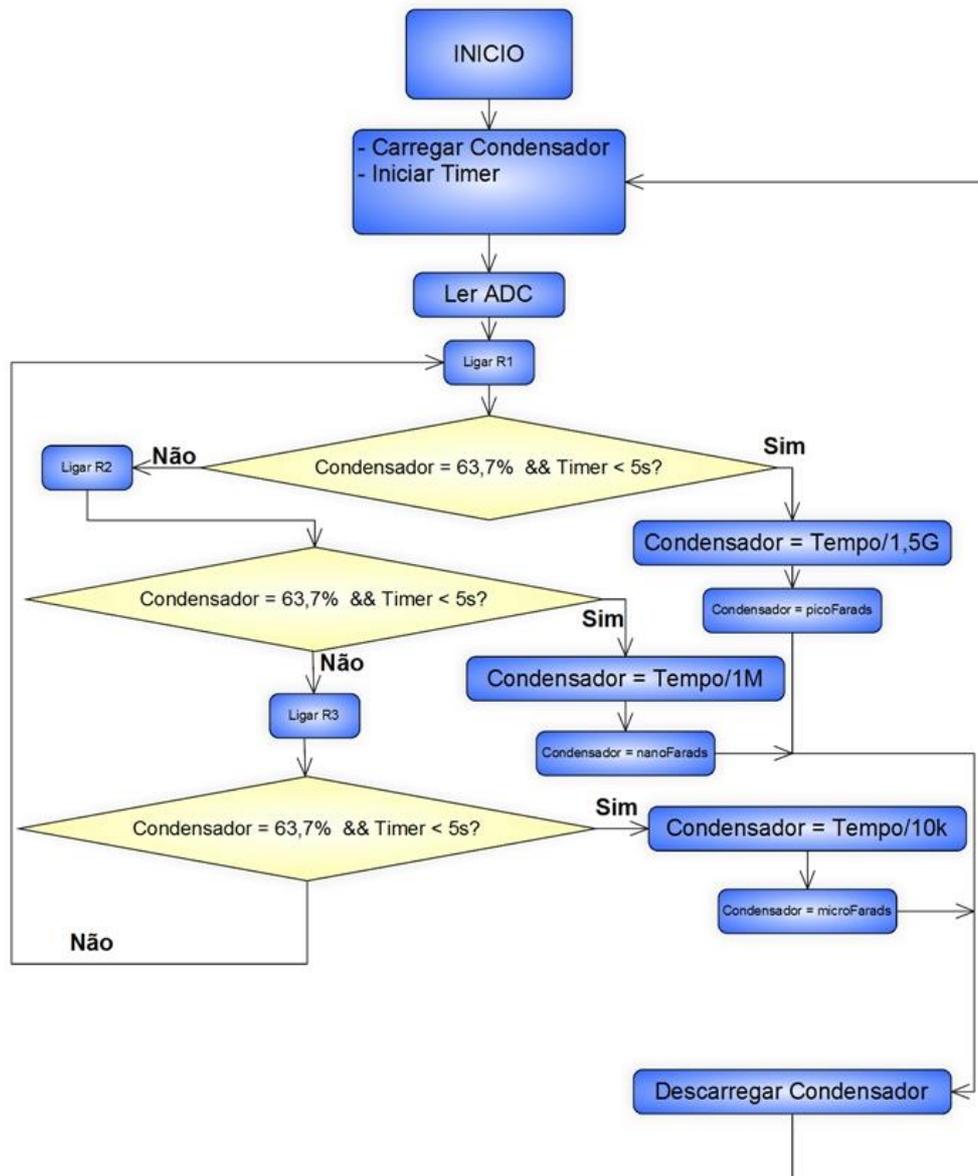


Figura 28 – Fluxograma do algoritmo implementado para a medição de capacidades

O algoritmo aqui apresentado foi implementado com sucesso, mostrando os resultados pretendidos nas situações em que foi testado.

Ao algoritmo descrito anteriormente foi acrescentada a função de enviar o valor do condensador/sensor pela porta série e por *Bluetooth* para um dispositivo móvel. Esta

implementação não se mostrou completamente satisfatória, uma vez que se obteve resultados precisos nas gamas de microfarads e nanoFarads, no entanto na gama dos picoFarads os valores resultantes não foram tão precisos. Isto poderia ser resolvido aumentando a resolução do *Timer*. Foi ainda desenhada uma placa de circuito impresso para este sistema.

Os resultados obtidos através da medição da capacidade com o multímetro apresentam-se na Tabela 1.

*Tabela 1 Valores de capacidades do sensor medidos*

QTD. Arsénio (ppb)	Valor medido ( $\mu\text{F}$ )	Valor medido ( $\mu\text{F}$ )	Valor medido ( $\mu\text{F}$ )
10	$208 \times 10^{-3}$	$211 \times 10^{-3}$	$210 \times 10^{-3}$
25	48,10	48,22	48,85
50	260	232	233
75	380	345	327
100	230	219	212

Numa primeira análise dos valores obtidos parece existir uma relação entre a concentração de arsénio e a variação da capacidade do sensor, em que aumentando a concentração de arsénio verifica-se um aumento da capacidade. No entanto, com a realização de mais testes verificou-se que não era possível obter valores coerentes.

Para além disto, foi também verificado que a resistência do sensor não estabilizava e estava sempre a aumentar, implicando assim que os valores de capacidade lidos pelo multímetro não estivessem corretos.

Para demonstrar a não viabilidade destas medidas realizou-se um pequeno teste que consistiu em colocar um condensador de 100 pF em paralelo com uma resistência de 1 M $\Omega$  e com o mesmo multímetro tentou-se medir a capacidade do condensador. O resultado desta medição foi um valor de 222  $\mu\text{F}$  o que mostra que de facto as medições obtidas não são fiáveis.

Desta forma pode-se concluir que apesar de este sistema estar funcional para a medição de capacidades em condensadores, não está para o objetivo desta dissertação.

## 4.2 Circuito de Leitura Resistivo

Como a abordagem capacitiva não mostrou o desempenho pretendido decidiu-se testar a implementação de uma tipologia resistiva. Dentro desta, foram implementados dois sistemas.

Um dos sistemas desenvolvidos é composto por uma *Ponte de Wheatstone*, um amplificador de instrumentação e por um microcontrolador.

O outro sistema resistivo desenvolvido é constituído por um divisor de tensão, através do qual o sinal é adquirido, e de um microcontrolador que recebe o sinal proveniente do divisor de tensão e com o auxílio de um módulo *Bluetooth Low Energy* envia os dados para um dispositivo móvel.

### 4.2.1 Sistema de leitura com Ponte de *Wheatstone*

Como foi abordado anteriormente este sistema é formado pela *Ponte de Wheatstone*, por um amplificador de instrumentação e pelo microprocessador. A ponte é formada por três resistências de igual valor e pelo sensor. Numa fase inicial utilizou-se um sensor piezoresistivo já otimizado para que desta forma fosse possível otimizar o circuito e depois testar com o sensor de arsénio.

O amplificador escolhido foi o INA333 da *Texas Instruments* (Figura 29). Trata-se de um amplificador de baixo consumo, elevada precisão e excelente exatidão. O seu baixo consumo e as suas dimensões reduzidas tornam este amplificador ideal para aplicações portáteis.

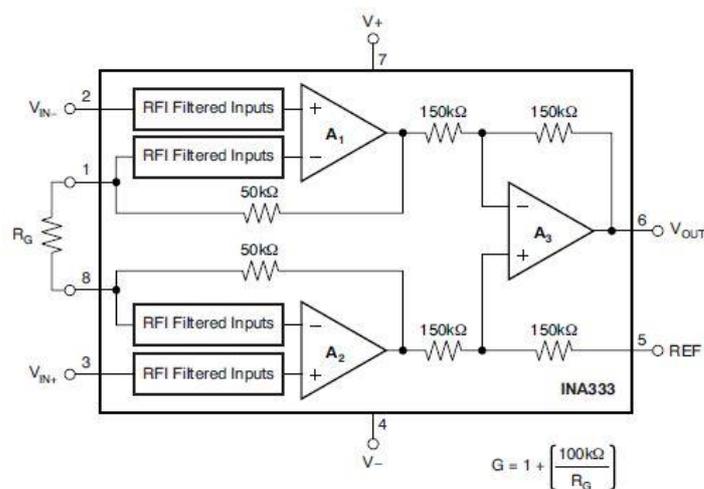


Figura 29 – Amplificador de Instrumentação INA333

O microprocessador escolhido foi o Atmega328, incluído na placa de desenvolvimento Arduino Uno. Optou-se por este microcontrolador porque as suas características (Tabela 2) enquadram-se com o necessário para a aplicação.

Tabela 2 Características Atmega328.

Alimentação (V)	5
Nº pinos digitais (I/O)	14
Nº entradas analógicas	6
Memória Flash (KB)	32
SRAM (KB)	2
EEPROM (KB)	1
Velocidade de relógio (MHz)	16

A escolha pelo Atmega328 deveu-se também ao facto de ser facilmente programável e de existirem diversas bibliotecas Arduino já implementadas.

As resistências escolhidas para colocar na ponte são resistências de grandeza idêntica à do sensor, ou seja, 100  $\Omega$ . Na Figura 30 está representada a *Ponte de Wheatstone* implementada.

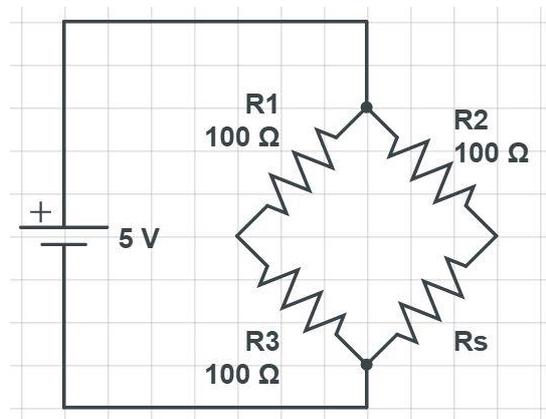


Figura 30 – Ponte de Wheatstone implementada.

À saída da ponte colocou-se um amplificador de instrumentação para se poder amplificar o sinal de saída e deste modo obter um sinal legível pelo ADC do microprocessador. Foi utilizado um amplificador com ganho de 5. A montagem aqui referida encontra-se representada na Figura 31.

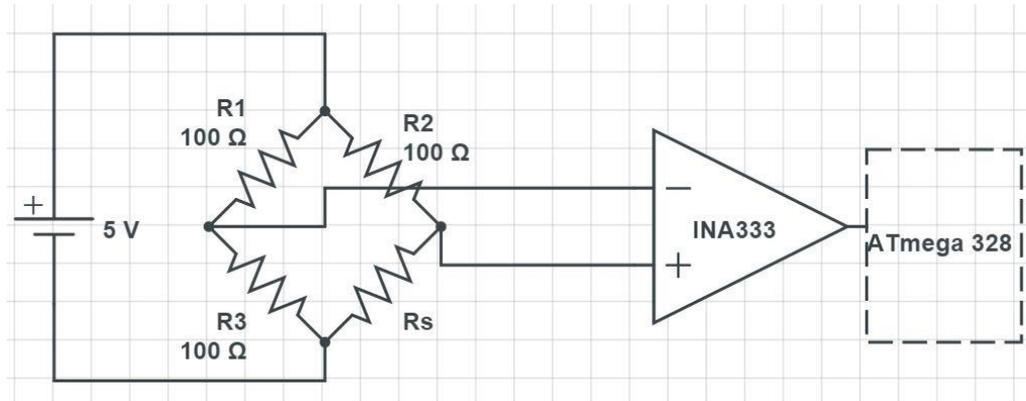


Figura 31- Representação Circuito de leitura completo

Antes de se implementar e testar este circuito com o sensor, a montagem foi devidamente simulada, recorrendo ao simulador de circuitos eletrónicos PSIM. Pode-se observar o circuito utilizado no *software* na Figura 32.

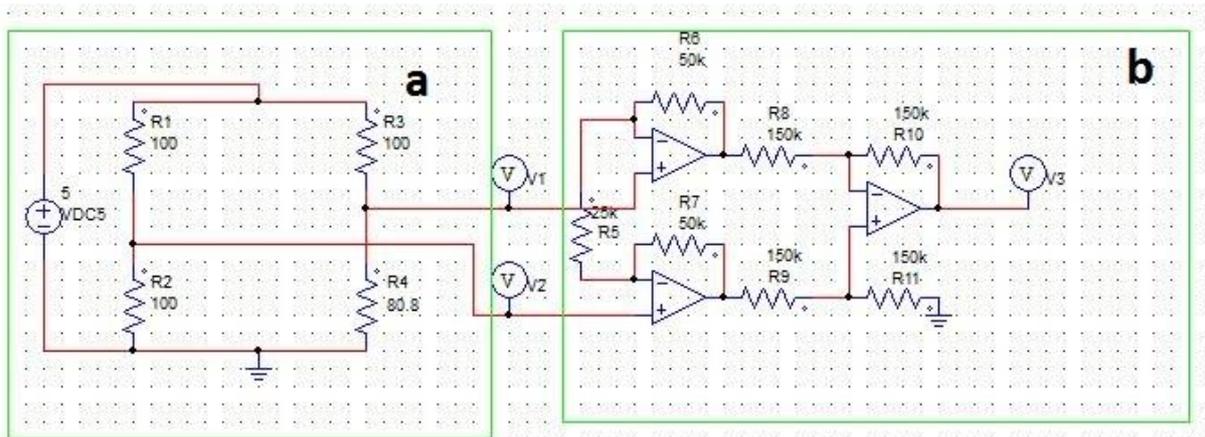


Figura 32 – Simulação do circuito de leitura em PSIM. Representação da Ponte de Wheatstone 32.a.Representação do amplificador de instrumentação INA333 32.b.

Na Figura 32.a encontra-se a representação da *Ponte de Wheatstone* e na Figura 32.b tem-se a representação do amplificador de instrumentação.

A variação do sensor foi simulada alterando o valor da resistência R4. No caso concreto representado na Figura 32.a, o valor do “sensor” será de  $80,8 \Omega$ . A saída da ponte obtida em simulação para esta situação encontra-se representada na Figura 33, obtendo-se o valor de 2,5 e 2,24 V.

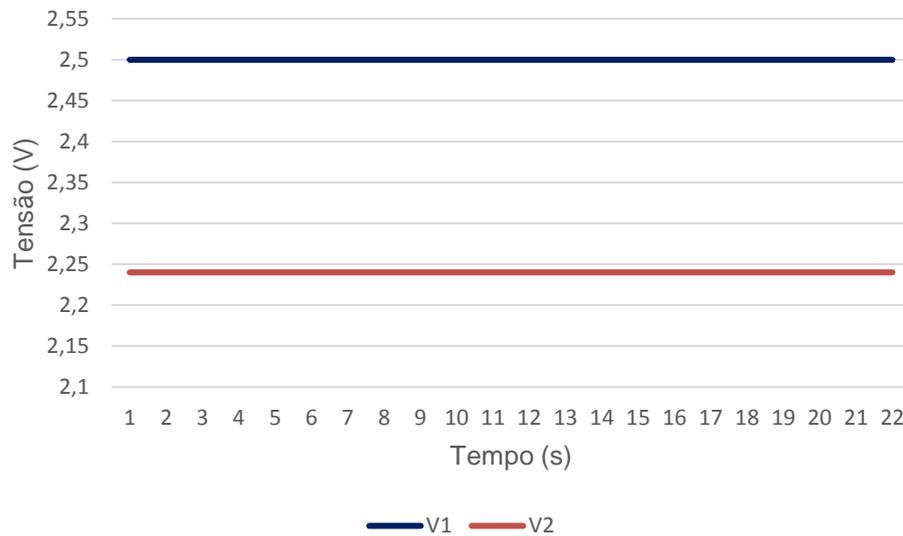


Figura 33 – Representação gráfica dos valores presentes na saída da ponte.

À saída do amplificador obteve-se uma tensão de 1,30 V, como representado na Figura 34. Esta tensão é obtida pela subtração das saídas da ponte e multiplicada por um ganho de cinco imposto pelo amplificador.

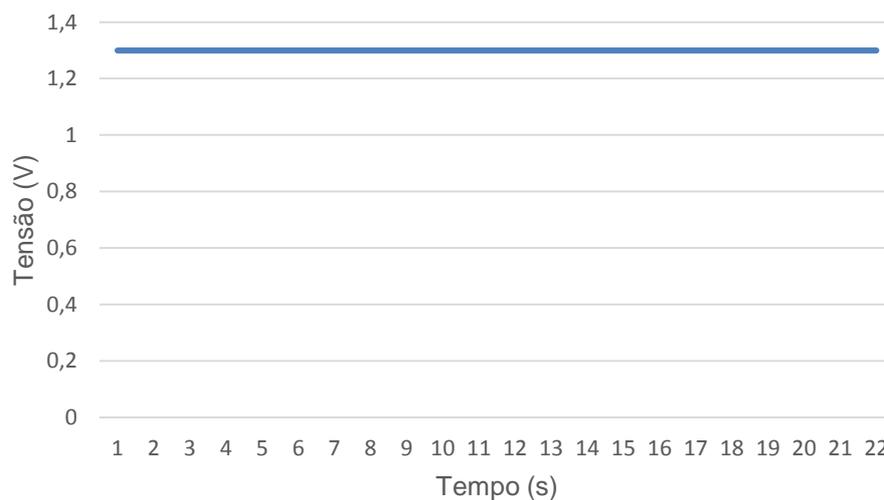


Figura 34 – Representação gráfica do valor na saída do amplificador

Após simulado todo o circuito, partiu-se para a implementação do mesmo. Numa fase inicial o circuito foi implementado numa *breadboard* utilizando-se resistências de igual valor

ao simulado e em vez de se utilizar um sensor foi utilizado potenciômetro de 100  $\Omega$  para simular o comportamento de um sensor resistivo.

A saída do amplificador foi ligada ao ADC do microprocessador com o objetivo de se conseguir visualizar graficamente a saída do circuito. Assim, implementou-se um código em linguagem Arduino que permitiu ler o ADC e enviar a leitura pela porta série para o computador. O fluxograma do algoritmo implementado é visível na Figura 35. Utilizando a ferramenta *Processing* gerou-se um gráfico em tempo real do que estava a ser lido pelo ADC do Arduino. Colocando o potenciômetro a aproximadamente 88  $\Omega$  obteve-se o gráfico da Figura 36, mostrando um valor de 0,70 V.



Figura 35 – Fluxograma algoritmo de leitura e envio pela porta série

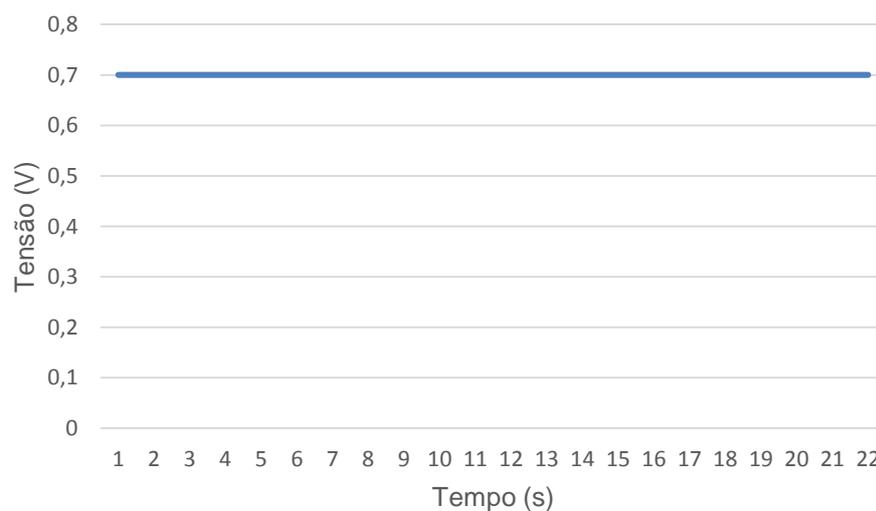
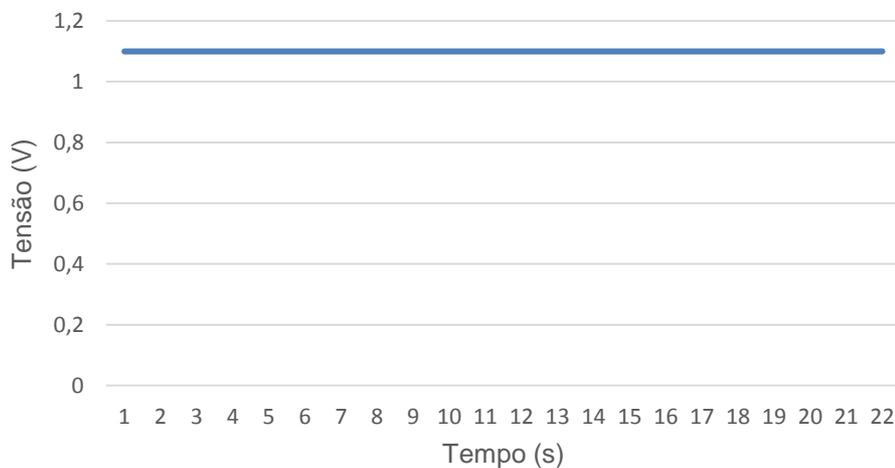


Figura 36 – Representação gráfica do valor recebido pela porta série

Na Figura 36 pode-se ver que os resultados diferem um pouco da simulação, visto que com o potenciômetro ajustado a um valor de resistência aproximadamente igual à da simulação, apenas obtemos na saída uma tensão de aproximadamente 0.70 V ao contrário dos 1.33 V registados na simulação. Apesar disso esta diferença pode dever-se ao facto do potenciômetro não estar com o valor exatamente igual ao do simulado. Assim como, o valor das resistências não ser exatamente 100  $\Omega$  e a fonte de tensão não debitar exatamente 5 V como na simulação.

De seguida o circuito foi testado com um sensor impresso. O sensor testado foi um sensor piezoresistivo que altera a sua resistência quando pressionado. Em repouso este tem uma resistência de cerca de 85  $\Omega$ . Quando integrado no circuito obteve-se, através do *Processing*, os gráficos das Figuras 37 e 38.



*Figura 37 – Representação gráfica da tensão do sensor em repouso.*

O gráfico da Figura 37 representa o valor de tensão do sensor quando não está a ser pressionado. Pode-se então observar que o seu valor de tensão quando está em repouso corresponde aproximadamente a 1.10 V.

Ao ser pressionado o sensor alterará o seu valor de resistência (aumentará), o que provocará uma variação na tensão de saída (diminuirá), e passado algum tempo voltará ao seu

estado normal. Na Figura 38 pode-se observar o comportamento da tensão de saída quando o sensor é pressionado, assim como previsto.

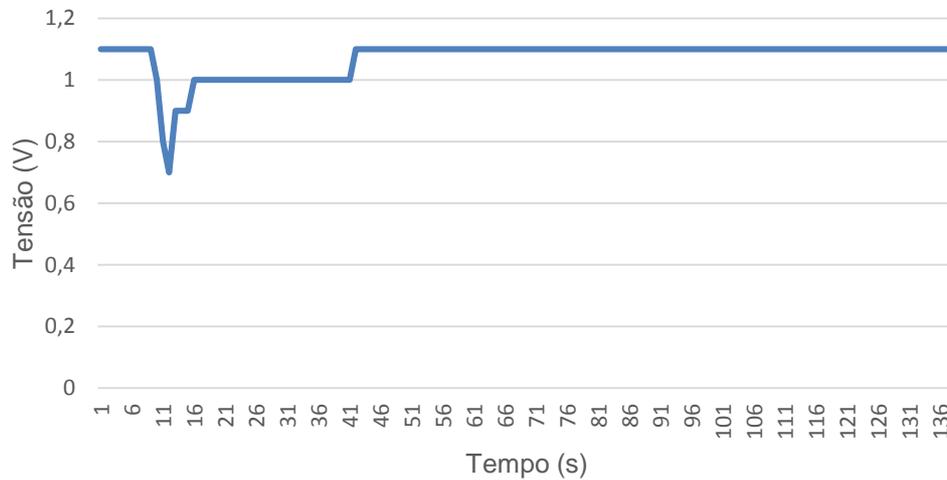


Figura 38 - Representação gráfica da tensão do sensor no momento em que é pressionado.

Pode-se concluir que este tipo de topologia é o indicado para sensores que variem a sua resistividade numa pequena gama de valores, como é o caso deste sensor piezoresistivo em que a sua resistência não seria superior a 150  $\Omega$ .

Ao testar-se o sensor de arsénio com esta topologia chegou-se à conclusão que seria necessário uma topologia que fosse capaz de medir maiores variações de resistência, isto porque, a resistência no sensor de arsénio tanto pode ser de alguns *ohms* como pode estar na casa dos Mega *ohms*. Desta forma, abandonou-se a topologia com a Ponte de *Wheatstone* visto não ser o mais indicado e tentou-se a implementação de um sistema com base num divisor de tensão.

#### 4.2.2 Sistema de leitura usando Divisor de Tensão

Neste subcapítulo iremos analisar o sistema utilizado recorrendo-se a um divisor de tensão. Este sistema é constituído pelo divisor de tensão, responsável por adquirir a variação resistiva do sensor, que está ligado ao ADC do microprocessador ATmega328, responsável por receber os dados provenientes dessa variação. Estes dados são analisados pelo microprocessador e depois são reenviados para um dispositivo móvel através de um módulo *Bluetooth Low Energie* que será analisado mais à frente. Na Figura 39 podemos ver um esquemático representativo de todo o sistema.

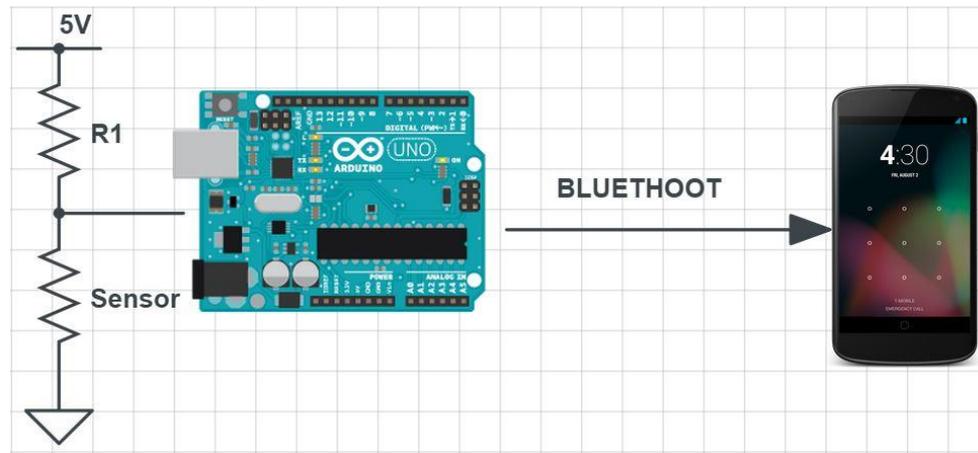


Figura 39 – Representação de todo o sistema de leitura.

No divisor de tensão, em paralelo com o sensor, foi acrescentado um condensador de 33 nF para filtrar o sinal de maneira a diminuir o ruído. A resistência R1 é uma resistência na ordem dos 10 kΩ para possibilitar a obtenção de leituras quando o sensor atingir valores de resistências na gama do Mega *ohms*. Na Figura 39 a resistência “Sensor” (R<sub>Sensor</sub>) representa o sensor de arsénio desenvolvido nesta dissertação. O valor de tensão (V<sub>out</sub>) que dará entrada no ADC do microprocessador pode ser calculado pela equação (6).

$$V_{out} = \frac{R_{Sensor}}{R1 + R_{Sensor}} * 5 \quad \text{equação (6).}$$

Na equação (6), R<sub>Sensor</sub> representa a resistência do sensor e R1 representa a resistência de 10KΩ. Assim, ao variar a resistência do sensor estar-se-á a variar a tensão de saída do divisor de tensão que por sua vez corresponde à tensão de entrada no microprocessador. Esta variação pode ser positiva ou negativa dependendo da quantidade de arsénio que seja colocada no sensor. Se a variação for positiva, ou seja, se existir um aumento da quantidade de arsénio detetada pelo sensor, a resistência do sensor aumenta e então a tensão de saída também irá aumentar. Com efeito ao traçar-se um gráfico com uma variação deste tipo esta será representada por um aumento de amplitude. Caso a resistência do sensor sofra uma variação negativa, ter-se-á uma diminuição de resistência no sensor, o que implica uma diminuição da tensão de saída no divisor de tensão. Deste modo, ao traçar-se um gráfico, esta variação será representada por uma diminuição de amplitude. Isto porque o valor à saída do ADC do microprocessador alterar-se-á proporcionalmente ao valor de tensão na sua entrada.

Tem-se ainda que salientar que o ADC do microprocessador apenas consegue ler tensões entre 0 e 5 V com uma resolução de aproximadamente 5 mV. Desta forma a resistência máxima que o ADC conseguirá ler com a implementação deste circuito será de aproximadamente 6 MΩ, o que corresponderá a uma tensão de saída de aproximadamente 5 V.

### 4.3 *Bluetooth Low Energy*

A tecnologia sem fios *Bluetooth* trata-se de um sistema de comunicação de curta distância pensado para substituir cabos que ligam os diversos dispositivos fixos e móveis. As suas principais características são a robustez, baixo consumo de energia e sobretudo o custo para o utilizador.[18]

O *Bluetooth* é uma tecnologia de radio frequência que opera na faixa de frequência dos 2.4 GHz. Nesta faixa de frequência podem operar dispositivos que não necessitem de uma legislação específica, ao contrário do que acontece com canais de televisão ou de rádio, por exemplo.[18]

Ao longo dos anos esta tecnologia teve uma evolução significativa. Na Tabela 3 pode-se observar as várias versões desta tecnologia que com o decorrer dos anos foram sendo lançadas para o mercado, assim como as suas principais atualizações.

*Tabela 3 Especificações Bluetooth.*

<b>Versão</b>	<b>Taxa de Transferência (Mbps)</b>	<b>Principais atualizações</b>
1.1	1	Primeira versão comercial
2.0 + EDR	3	Melhoria da taxa de transferência (EDR)
3.0 + HS	24	Uso de canal WiFi (IEEE 802.11) para transferência
4.0	1	Versão de consumo de energia altamente reduzido

O *Bluetooth Low Energy* (BLE) apareceu com a versão 4.0 do *Bluetooth*. O BLE permite diminuir os níveis de consumo energéticos em dispositivos que não necessitem de transmitir grandes volumes de dados, ou seja, com um dispositivo BLE tem-se uma menor taxa de débito do que um dispositivo que funcione com *Bluetooth* convencional[19].

Um dispositivo BLE durante a maior parte do tempo permanece no modo *sleep* deixando este modo para realizar conexões que duram apenas alguns milissegundos. Isto acontece porque foi projetado para aplicações que precisem de enviar poucas informações e esporadicamente, como é o caso do sensor de arsénio aqui apresentado. Como apenas é necessário enviar uma vez a concentração de arsénio detetada a inclusão de um módulo com este tipo de características é mais vantajoso em termos energéticos do que um módulo convencional.

O módulo utilizado nesta dissertação foi o módulo *Bluetooth SMART BEE* ilustrado na Figura 40.



Figura 40- Módulo Bluetooth SMART BEE

Trata-se de um módulo que implementa a tecnologia *Bluetooth 4.0* e possui um *pinout* compatível com a maioria dos microcontroladores. Para além disso é compacto, robusto, a sua tensão de alimentação é de 3.3 V e pode-se ainda configurar qual a *baud rate* que irá utilizar na transmissão de dados usando os comandos AT. A *baud rate* por defeito é de 9600 bps. Este módulo possui ainda uma antena interna para que assim consiga fornecer uma maior qualidade de sinal. As suas principais características são:

- Módulo *Bluetooth CC2541*;
- Protocolo *Bluetooth V4.0 SMART*;
- Frequência de operação 2.4 a 2.48 GHz;
- Modulação GFSK (*Gaussian Frequency Shift Keying*);
- Potência de Transmissão  $\leq 23$  dBm;
- Alcance de 50 a 60 m em espaço aberto;
- Taxas de transmissão assíncrona de 6 KBytes;
- Configurações da porta serie: 1200 bps a 230400 bps / N / 8 / 1 ;
- *Baud rate* por defeito: 9600 bps;

- Tensão de alimentação +3.3 DC/50 mA ;
- Temperatura de operação de -20 °C a +55 °C ;
- Dimensões: 32 × 24 × 9 mm ;

Há ainda que salientar que apesar do *Bluetooth* 4.0 possuir características do *Bluetooth* 3.0 o módulo apenas se vai ligar com dispositivos que possuam *Bluetooth* 4.0.

#### 4.4 Aplicação Android

O Android é um sistema operativo (SO) para dispositivos móveis baseados em Linux e desenvolvido pela Google. São já várias as versões Android lançadas por esta multinacional. Com o aparecimento do Android 4.3, a Google introduziu o suporte para dispositivos *Bluetooth Low Energy*. Como o BLE foi projetado para fornecer significativamente menor consumo de energia permite que as aplicações Android comuniquem com dispositivos BLE que têm baixo consumo de energia, como monitores de frequência cardíaca, sensores de proximidade, aparelhos de *fitness*, entre outros.[20]

O BLE implementa um perfil específico do *Bluetooth* conhecido como o perfil *Generic ATtribute* (GATT). Este perfil define uma abordagem estruturada para os periféricos exporem dados para outros dispositivos. A informação é organizada como uma coleção de serviços que descrevem as funções lógicas do dispositivo. Um sensor específico teria o seu próprio serviço.

Cada serviço inclui uma coleção de características para transferir valores de dados discretos entre os dispositivos. Uma característica pode representar dados de serviço ou dados de configuração e contém um único valor e vários descritores que relatam o valor da característica.[20]

Como foi abordado anteriormente, no sistema de leitura do sensor de arsénio foi utilizado um módulo *Bluetooth Low Energy*. Desta forma, a aplicação Android desenvolvida tem obrigatoriamente que implementar o suporte para este tipo de dispositivos visto não ser compatível com o *Bluetooth* convencional.

A implementação realizada da comunicação *Bluetooth* BLE no Android começa utilizando-se um novo serviço intitulado *BluetoothManager*. Depois de este serviço estar implementado é necessário verificar se o *Bluetooth* do dispositivo está ativo e caso não esteja tem-se que comunicar ao utilizador, dando-lhe a opção de o ligar. Estando o *Bluetooth* ligado pode-se iniciar a procura de dispositivos próximos, o que foi realizado implementando o

método *startLeScan()* [20]. Quando encontrado o dispositivo ao qual se pretende conectar é necessário iniciar a conexão. Para que tal fosse possível implementou-se o método *connectGatt()* [20]. Na Figura 41 é visível o aspeto da *interface* da aplicação quando se procura dispositivos *Bluetooth* próximos.

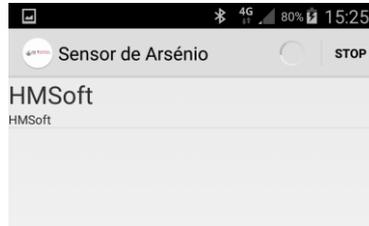


Figura 41 - Procura de dispositivos *Bluetooth* próximos

Como se pode ver pela Figura 41 a aplicação enquanto procura novos dispositivos tem disponível um botão de “STOP”. Este botão permite ao utilizador parar a procura sempre que quiser.

Os dispositivos detetados vão sendo apresentados ao utilizador, que ao encontrar o dispositivo correspondente ao sensor, apenas tem que clicar sobre o nome e automaticamente conecta-se a esse dispositivo. Na Figura 42 tem-se a janela apresentada ao utilizador depois de se conectar ao dispositivo desejado. Como se pode observar, é apresentado ao utilizador o endereço MAC do dispositivo, seguindo-se o seu estado, ou seja, se está ou não conectado ao sensor. Por fim é apresentada a quantidade de arsénio que está a ser lida no momento pelo sensor.



Figura 42- Conexão estabelecida e receção de dados do sensor.

Pode-se ainda salientar que o utilizador poderá desligar a conexão sempre que o entender e voltar posteriormente a ligá-la.

# CAPÍTULO 5

## RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados todos os resultados relativos ao sensor assim como o funcionamento de todo o sistema. Como já referido anteriormente o sistema é constituído por um divisor de tensão, um microprocessador, um módulo *Bluetooth* e uma aplicação móvel. O divisor de tensão irá permitir converter um valor de resistência num valor de tensão. Este valor será processado pelo microprocessador e com o auxílio do módulo *Bluetooth* será enviado para a aplicação móvel para que possa ser visualizado pelo utilizador.

Numa fase precoce de testes tentou-se perceber se era possível detetar a presença de uma elevada concentração de arsénio (100 ppb) numa solução aquosa. Para isso foram impressos dois sensores exatamente iguais e num deles colocou-se apenas água ultrapura enquanto que no outro colocou-se uma concentração de arsénio de 100 ppb. Para se perceber também qual o tempo de adsorção necessário deixou-se o computador a receber os dados durante cerca de 2 h.

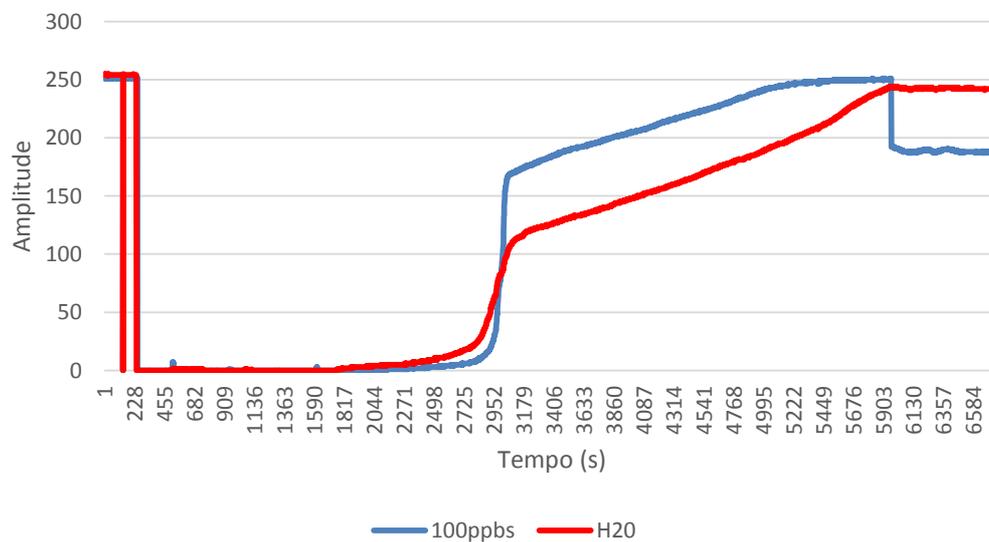


Figura 43 – Gráfico com teste com duração de 2h

Como se pode observar pelo gráfico da Figura 43 o sensor consegue distinguir uma solução que contenha arsénio de uma que não o contenha. No entanto, pela observação deste gráfico percebe-se que iria ser necessário mais de uma hora para que essa diferença fosse legível em termos eletrónicos, até porque a adsorção só termina ao fim de cerca de 6000 segundos ou

seja, cerca de uma hora e meia. Este tempo de espera seria demasiado extenso para um sensor portátil pelo que foram realizados novos testes em que o alvo de estudo foi a fase inicial da adsorção. Esta fase inicial de adsorção complementa os primeiros segundos em que o elemento em estudo entra em contacto com o sensor.

Com estes novos testes observou-se que existe uma diferença elevada de tensão e consequentemente, no valor do ADC no momento em que a solução é colocada no sensor. Assim, se se colocar exatamente a mesma quantidade de solução em todos os sensores estes na fase inicial de adsorção irão ter uma resposta capaz de ser analisada eletronicamente, o que possibilita uma obtenção de resultados de uma forma mais rápida.

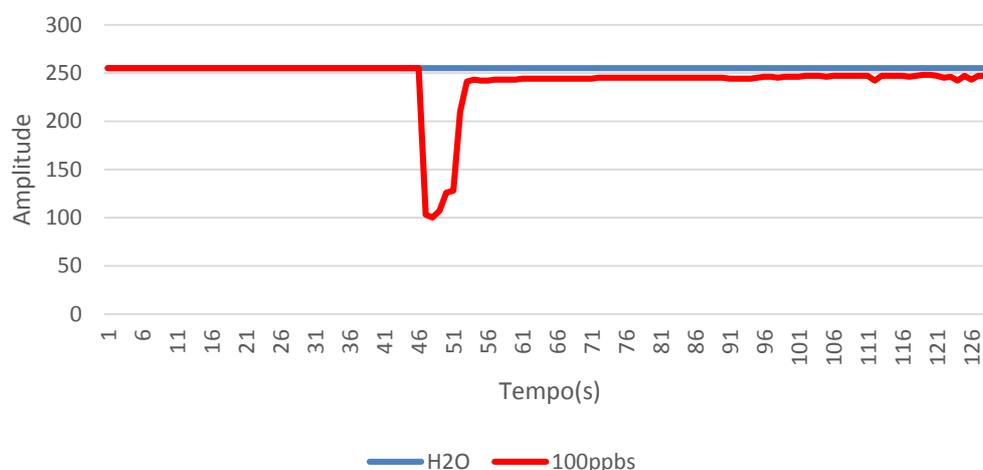


Figura 44 – Gráfico com o momento inicial de absorção

No gráfico da Figura 44 tem-se as duas soluções que foram analisadas anteriormente, a azul está representada uma solução que contém apenas água ultrapura e vermelho está representada uma solução com uma concentração de arsénio de 100 ppb. Em ambos os sensores colocaram-se exatamente as mesmas quantidades de solução, nomeadamente 30  $\mu$ L.

Logo após a deposição da concentração de arsénio sobre o sensor consegue-se observar um pico negativo na amplitude da onda o que significa (neste sistema) que ao diminuir a amplitude a sua resistência atingiu um pico máximo. Na solução que continha água ultrapura, a linha manteve-se praticamente inalterada no mesmo intervalo de tempo. Deste modo, pode-se verificar pelos resultados obtidos que o sensor consegue detetar a presença de arsénio numa solução aquosa.

O próximo passo será verificar se será possível distinguir diferentes concentrações de arsénio numa solução aquosa. Para esse teste realizado de seguida foram necessários sete sensores todos eles nas mesmas condições. Todos estes sensores foram impressos com a mesma

tinta, e sobre o mesmo material e em todos eles foi colocada a mesma quantidade de solução 30  $\mu\text{L}$ .

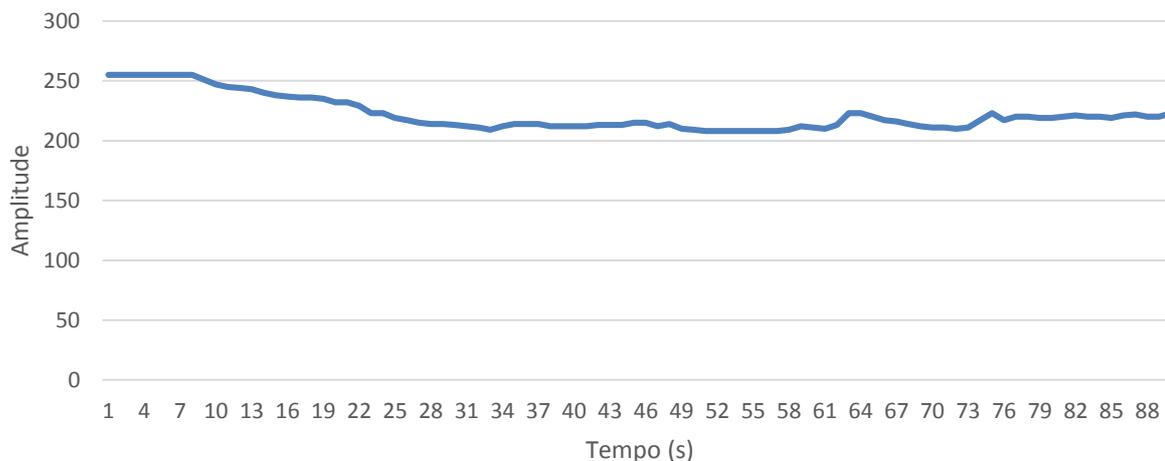


Figura 45 – Gráfico da variação do sensor com uma solução de água ultrapura

Em primeiro lugar foi testada a água ultrapura. Observando-se o gráfico da Figura 45 conclui-se que houve uma ligeira descida de amplitude, ou seja, um ligeira diminuição da tensão de entrada no ADC o que implica um aumento de resistência no sensor. Isto porque ao se introduzir a solução de água ultrapura a condutividade no sensor aumentou ligeiramente.

O valor de água ultrapura é o valor que na teoria seria o mais baixo visto esta água conter um nível praticamente inexistente de minerais. Então para prevenir futuros erros em testes posteriores analisou-se a resposta do sensor a uma água comercial. A água escolhida foi a água do Fastio.

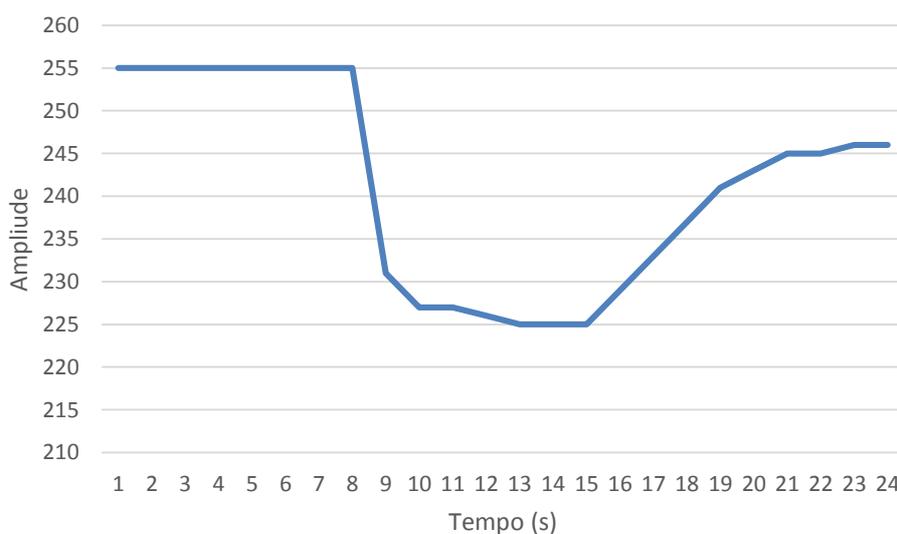


Figura 46 - Gráfico da variação do sensor com uma solução de água Fastio

Ao se observar a linha correspondente à água Fastio da Figura 46 passado algum tempo da colocação da solução pode-se ser induzido em erro uma vez que, nestas condições, a água Fastio tem um valor de amplitude maior que o da água ultrapura. Ou seja, parece que a água Fastio tem um valor de resistência inferior ao da água ultrapura. No entanto isto só acontece depois dos primeiros dezassete segundos em que se coloca a solução, como se pode visualizar na Figura 47.

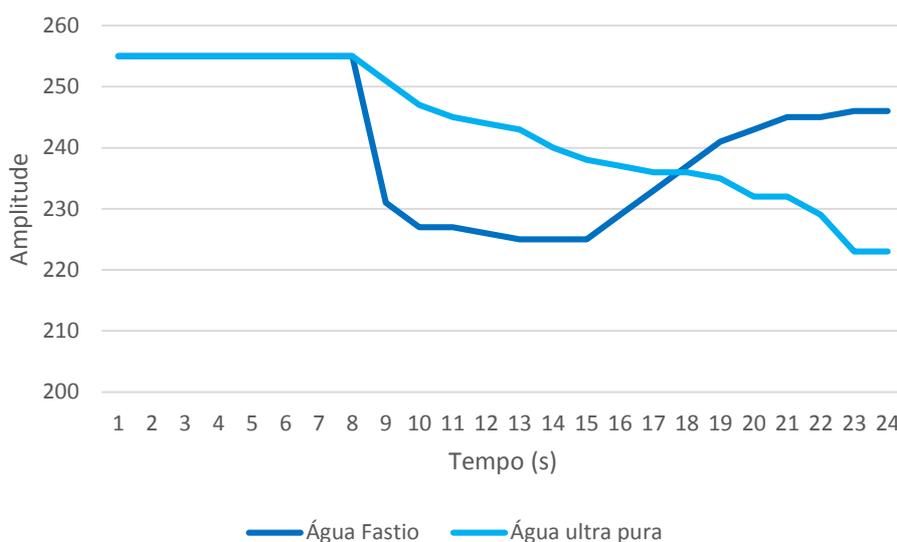


Figura 47- Gráfico da variação do sensor com uma solução de água Fastio e água ultrapura

O valor de amplitude nos primeiros dezassete segundos em que a solução é colocada, é menor na água Fastio do que na água ultrapura. Como a água Fastio contém mais minerais que a água ultrapura, pode-se então deduzir que, ao se introduzir uma solução com arsénio, a amplitude do sinal poderá diminuir, ou seja, a sua resistência aumenta. Assim testou-se de seguida uma solução com concentração igual ao nível máximo de contaminação de água potável estabelecida pela Organização Mundial de Saúde, correspondente a  $10 \mu\text{gL}^{-1}$ .

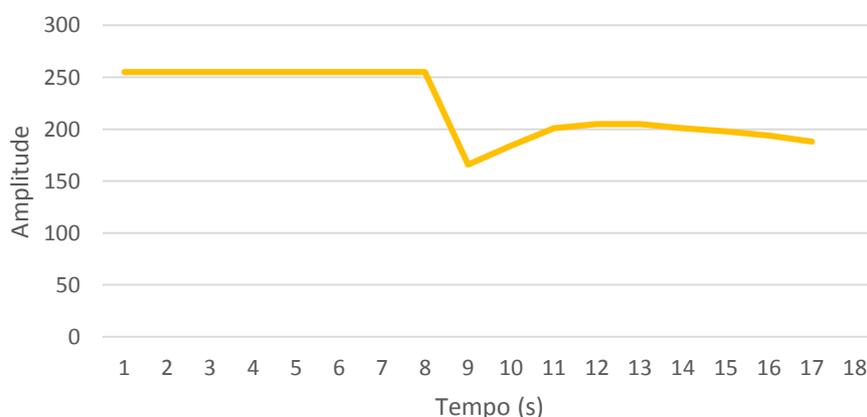


Figura 48- Gráfico da variação do sensor com uma solução de arsénio com concentração de 10 ppb

Os resultados do teste com concentração igual a  $10 \mu\text{gL}^{-1}$  são visíveis na Figura 48. Da sua análise, em comparação com os gráficos das Figuras 45 e 46, pode-se concluir que a amplitude do sinal baixou razoavelmente, atingindo um pico de 166. Isto significa que a resistência do sensor aumentou relativamente às soluções de água Fastio e água ultrapura, tal como esperado. Desta forma, neste momento é possível dizer que se tem um sensor que consegue diferenciar soluções que contenham apenas água de soluções que contenham arsénio.

O próximo passo seria testar a resposta do sensor face à presença de diferentes concentrações de arsénio de modo a averiguar se este as consegue distinguir. Assim foram realizados testes com diferentes e maiores concentrações de arsénio, nomeadamente concentrações de 25, 50, 75 e 100 ppb.

No gráfico da Figura 49 observa-se que ao aumentar a concentração de arsénio, de 10 ppb para 25 ppb houve uma ligeira diminuição da amplitude, ou seja, um aumento da resistência do sensor.

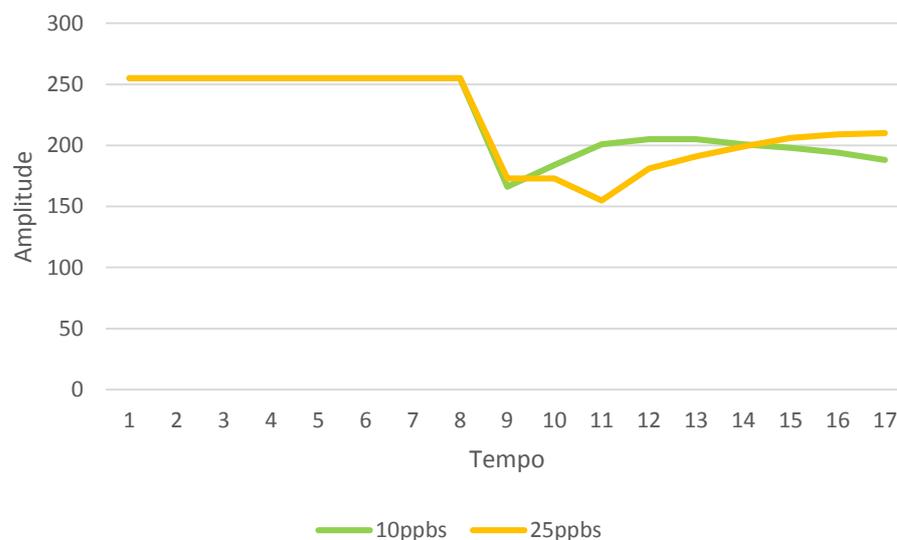


Figura 49 - Gráfico da variação do sensor com soluções de arsénio com concentrações de 10 e de 25 ppb

É possível observar que primeiros dezassete segundos em que é colocada a solução o sensor atinge um valor superior de resistência com a solução que tem uma concentração de 25 ppb, chegando a um valor de amplitude aproximadamente de 155. Existe agora a necessidade de se verificar se este comportamento se mantém com o aumento das concentrações.

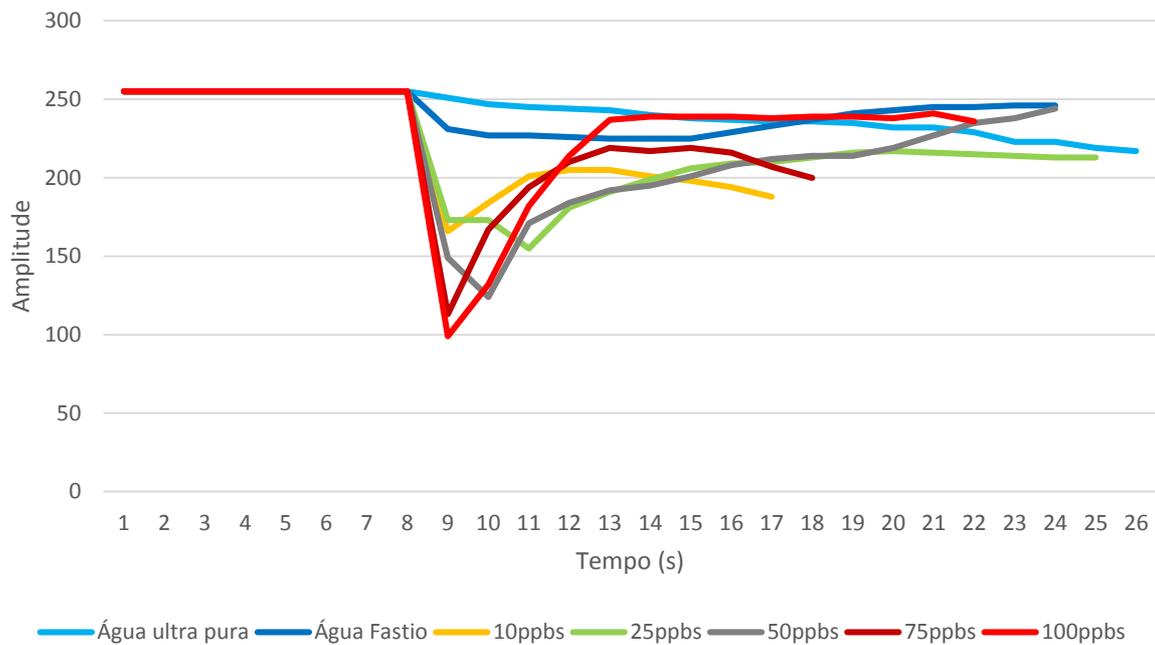


Figura 50- Gráfico da variação do sensor com todas as soluções testadas

Através da análise do gráfico da Figura 50 pode-se verificar que o sucessivo aumento das concentrações de arsénio provocou um contínuo decréscimo da amplitude do sinal à saída do ADC, ou seja um aumento da resistência do sensor. Mais concretamente, para a solução de 50 ppb obteve-se um pico de amplitude de aproximadamente 124, para a de 75 ppb e um pico de 113 e para a de 100 ppb um de 99. Desta forma é verificado que o sensor consegue discriminar as concentrações da substância em questão.

Neste ponto de situação pode-se concluir que o sensor desenvolvido para além de detetar a presença de arsénio em soluções aquosas é também capaz de quantificar a concentração de arsénio presente na solução. Para a obtenção destes resultados há que salientar que foi sempre introduzido sob o sensor o mesmo volume de solução, nomeadamente 30  $\mu$ L. Isto é importante porque caso fosse introduzido um volume de solução inferior ou superior ao estabelecido, a resistência do sensor iria apresentar valores diferentes uma vez que esta depende deste fator. Desta forma ao ser colocado sempre o mesmo volume garante-se a veracidade dos resultados.

Outro fator importante a salientar é o tempo de leitura do sistema, uma vez que estes resultados apenas são escaláveis nos primeiros dezassete segundos após ser colocada a solução sob o sensor. No tempo que se segue não se consegue escalar as diferentes concentrações devido às reações de absorção dos iões de arsénio com o elemento de absorção.

Estando comprovado o bom funcionamento do sensor os próximos testes tratar-se-ão de averiguar o funcionamento de todo o sistema conectado. Como já foi referido anteriormente, este sistema é constituído pelo sensor, pelo divisor de tensão, pelo microprocessador com um

módulo *Bluetooth* BLE e por fim por um dispositivo móvel com uma aplicação Android capaz de receber os valores das concentrações introduzidas no sensor.

Na Figura 51 tem-se o algoritmo implementado para a deteção das variações de resistência do sensor.

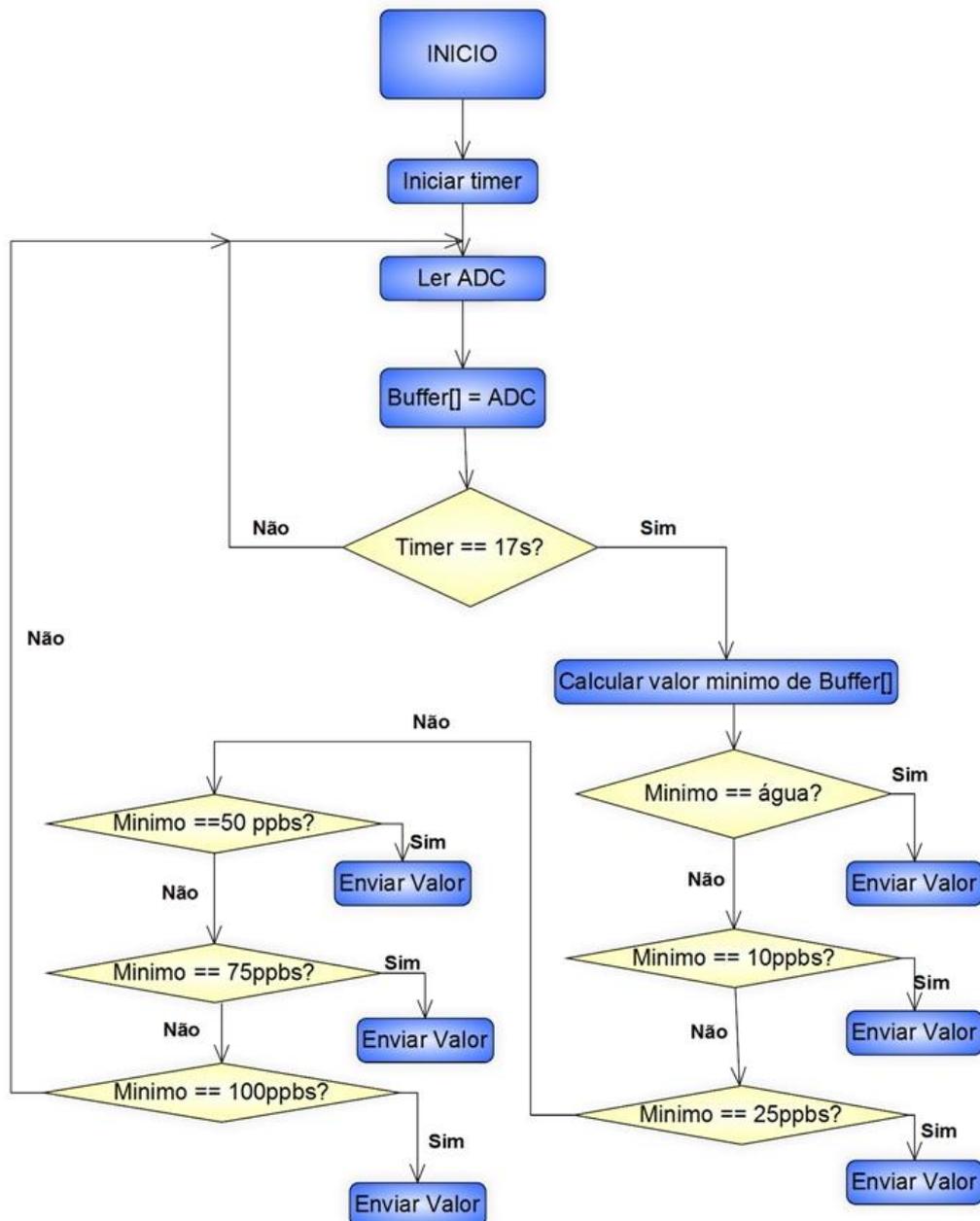


Figura 51- Fluxograma com algoritmo de leitura do sensor

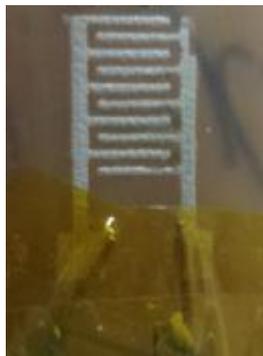
Ao ligar-se o sistema o *Timer* do microprocessador é automaticamente iniciado. De seguida é lido continuamente o valor do ADC, sendo este valor guardado num vetor denominado *Buffer[]*. Quando o tempo atinge os dezassete segundos, calcula-se o valor mínimo armazenado no vetor *Buffer[]*. Depois de ter sido calculado o valor mínimo, procede-se à comparação deste valor com o valor normalmente registado pelas soluções testadas (Tabela 4).

*Tabela 4 Valores de ADC registados nas diferentes concentrações.*

<b>Concentração de Arsénio (ppb)</b>	<b>Valor mínimo do ADC</b>
0 (água)	Maior que 700
10	Entre 601 e 700
25	Entre 555 e 500
50	Entre 475 e 550
75	Entre 425 e 470
100	Entre 380 e 420

Comparando o valor mínimo registado no vetor *Buffer[]* com os valores tabelados na Tabela 4 consegue-se identificar qual a concentração que está a ser testada. Depois de identificada é enviada para a aplicação móvel a informação da concentração de arsénio presente na solução testada.

Na Figura 52 está representado o sensor de arsénio com os contactos devidamente isolados para que não entrem em contacto com as soluções testadas.

*Figura 52- Sensor de Arsénio*

Na Figura 53 está representado o divisor de tensão montado em *breadboard* com o condensador de 33nF ligado em paralelo ao sensor. O divisor de tensão está conectado ao Atmega328 que já tem conectado o módulo *Bluetooth SMART Bee*.

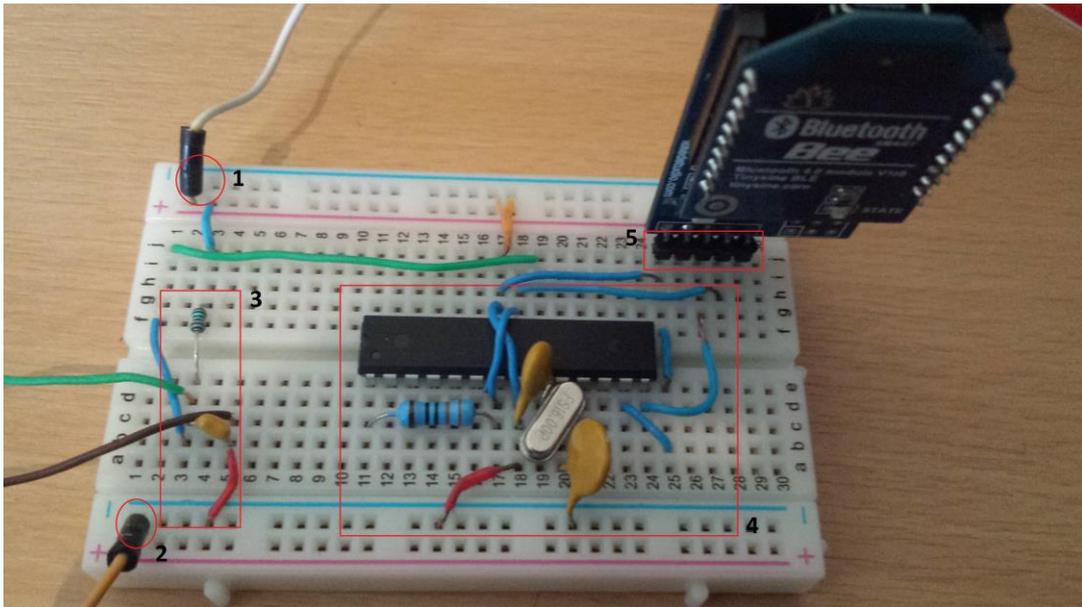


Figura 53 – Implementação do divisor de tensão. 1- Alimentação. 2-Massa. 3- Divisor de Tensão, com condensador em paralelo com o sensor. 4- Circuito com Atmega328. 5- Módulo Bluetooth Smart BEE.

Na Figura 54 está representado todo o sistema conectado. O sensor está ligado ao divisor de tensão e a sua saída está conectada ao ADC do Arduino, que por sua vez tem também o módulo *Bluetooth* BLE conectado.

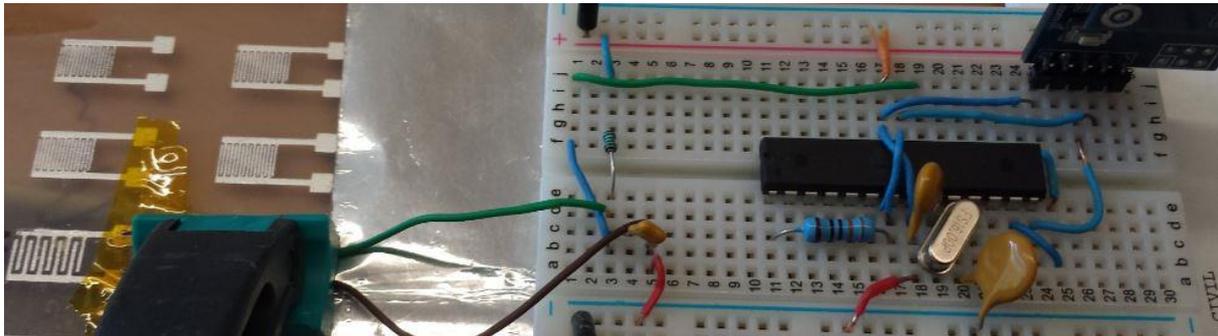
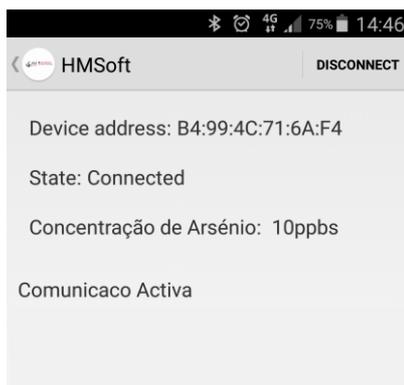


Figura 54- sistema de leitura conectado ao sensor

Estando todo o sistema conectado, introduziu-se uma concentração de arsénio de 10 ppb sob o sensor. Na Figura 55 está representado o que foi recebido na aplicação Android, onde se pode verificar que mostra o valor de concentração correto, ou seja, 10 ppb.



*Figura 55 – Aplicação Android a receber um valor de 10ppb*

Em seguida introduziu-se apenas água no sensor. O resultado dado pela aplicação (e evidenciado na Figura 56) foi de concentração de arsénio nula, tal como esperado.



*Figura 56 - Aplicação Android a receber um valor de 0ppb*

É necessário salientar que os valores recebidos na aplicação Android são valores padrão pois as amostras que foram testadas para o desenvolvimento do algoritmo utilizado foram todas amostras laboratoriais. Desta forma o algoritmo fornece os resultados através da aproximação do valor obtido de resistência ao valor tabelado para as determinadas concentrações. Assim ao ser analisada uma solução que contenha uma concentração de arsénio diferente do tabelado, o microprocessador irá enviar para a aplicação o valor tabelado mais próximo do valor de concentração testado. Ou seja, por exemplo, se for testada uma solução com uma concentração de cerca de 20 ppb será apresentado ao utilizador que a solução tem uma concentração de 25 ppb.

# CAPÍTULO 6

## CONCLUSÕES E TRABALHO FUTURO

Um sensor está cada vez mais intrínseco no dia-a-dia do ser humano. Através deste dispositivo é já possível detetar imensas coisas que os sentidos não o são capaz, podendo desta forma elevar o nível de conforto e de segurança. Para além disso, são a ponte entre o mundo analógico e o mundo digital, convertendo sinais analógicos em sinais digitais.

Nesta dissertação foi desenvolvido um sensor baseado em eletrónica impressa capaz de medir os níveis de concentração de arsénio presente numa solução aquosa. Para além de se desenvolver o sensor foi também desenvolvido todo um sistema capaz de adquirir o sinal proveniente do sensor, processá-lo e colocá-lo num modo legível para o utilizador.

Verificou-se que é possível utilizar técnicas de eletrónica impressa para o desenvolvimento de um dispositivo sensorial. A eletrónica impressa aliada a materiais químicos capazes de reagir com uma determinada amostra, mostraram-se capazes de criar um elemento sensorial para diversas áreas.

O sensor aqui desenvolvido é capaz de detetar a presença ou ausência do elemento químico arsénio em soluções aquosas. Verificou-se que para além de ser um sensor *On/Off* é também capaz de quantificar os níveis de concentração de arsénio presente na solução.

Ao longo desta dissertação foram desenvolvidas e testadas várias tipologias para adquirir a variação de sinal do sensor. Inicialmente desenvolveu-se uma tipologia capacitiva. Este sistema é capaz de calcular o valor de capacidade de um condensador, no entanto não se mostrou viável para a aquisição de sinal do sensor aqui apresentado. Isto porque a variação do valor real de capacidade apresentada por este sensor era praticamente nula, o que inviabilizou a utilização desta topologia.

A utilização de uma Ponte de *Wheatstone* parecia ser a tipologia ideal a ser implementada para este sensor, mas verificou-se que a resistência que o sensor apresentava sofria variações muito elevadas, sendo este sistema incapaz de ler tais variações.

Numa fase inicial, após a revisão da literatura, a tipologia que utilizava o divisor de tensão não evidenciava ser a ideal para adquirir o sinal num sensor químico como este. Contudo não foi o verificado, pois devido às elevadas variações de resistência do sistema foi o que melhores resultados obteve, sendo capaz de ler um valor de resistência entre os  $0 \Omega$  e os  $6 M\Omega$ .

Nesta dissertação foi também implementado com sucesso um sistema de comunicação entre o sensor e um dispositivo móvel. Foi utilizado um módulo *Bluetooth* BLE, que mostrou-se capaz de enviar os valores do sensor para um dispositivo móvel.

Por fim, no âmbito desta dissertação foi também desenvolvida uma aplicação móvel, nomeadamente para o sistema operativo Android. Esta aplicação mostrou-se capaz de cumprir os requisitos mínimos, ou seja, conectar-se ao módulo BLE, receber um valor do sensor, e posteriormente apresentá-lo de uma forma simplista ao utilizador.

Tendo em conta os resultados obtidos os objetivos propostos nesta dissertação foram cumpridos, obtendo-se desta forma um sensor impresso capaz de quantificar as concentrações de arsénio presentes em soluções aquosas assim como um sistema de leitura completamente funcional, capaz de apresentar ao utilizador a informação necessária.

Como trabalho futuro existem alguns melhoramentos que podem ser realizados para dessa forma contribuir para um sensor mais robusto. Este trabalho passaria pelo aprimorar dos contactos do sensor como, por exemplo, utilizando algum tipo de conector.

Ainda em relação ao sensor, seria útil quantificar de uma forma mais assertiva a quantidade de arsénio presente numa solução, visto que a quantificação aqui realizada baseia-se na aproximação a valores tabelados.

Em relação ao sistema de leitura o grande incremento passaria sobretudo pela aplicação Android. A aplicação poderia ser tornada mais atrativa em termos de *design* e poderia ser acrescentado um sinal de alerta para a presença excessiva de arsénio na solução como, por exemplo, um sinal sonoro.

---

**BIBLIOGRAFIA**

- [1] Unicef, “[http://www.unicef.org/wash/index\\_43106.html](http://www.unicef.org/wash/index_43106.html),” 2008. [Online]. Available: [http://www.unicef.org/wash/index\\_43106.html](http://www.unicef.org/wash/index_43106.html).
- [2] “[www.unicef.org](http://www.unicef.org),” 2013. [Online]. Available: [http://www.unicef.org/wash/index\\_43106.html](http://www.unicef.org/wash/index_43106.html).
- [3] P. Mondal, S. Bhowmick, D. Chatterjee, A. Figoli, and B. Van der Bruggen, “Remediation of inorganic arsenic in groundwater for safe water supply: a critical assessment of technological solutions,” *Chemosphere*, vol. 92, no. 2, pp. 157–70, Jun. 2013.
- [4] N. Zealand, “Nanomaterials-Based Solutions,” *ieee nanotechnology magazine*, no. April, pp. 17–23, 2014.
- [5] C. N. Monty, N. J. Londoño, and R. I. Masel, “Non-biological inhibition-based sensing (NIBS) demonstrated for the detection of toxic arsenic compounds,” *Chemosphere*, vol. 82, no. 11, pp. 1644–8, Mar. 2011.
- [6] E. S. Forzani, K. Foley, P. Westerhoff, and N. Tao, “Detection of arsenic in groundwater using a surface plasmon resonance sensor,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 123, no. 1, pp. 82–88, Apr. 2007.
- [7] M. Islam, S. Das, and M. Shandhi, “Design, fabrication and performance evaluation of a piezoresistive arsenic sensor,” *Electr. Comput. ...*, no. December, pp. 239–242, 2010.
- [8] E. De Engenharia, “Hélder Filipe Alves de Castro Desenvolvimento de etiquetas RFID passivas e chipless para aplicação em produtos têxteis-lar,” Universidade do Minho, 2014.
- [9] R. Miguel, “Rui Miguel Tinoco da Luz Organic Electronics – Implementation of Some Components and Organic Logic Simulation,” 2013.
- [10] U. Kim, J. VanderGiessen, B. Demaree, M. Reynolds, and K. Perricone, “Development of low-cost plastic microfluidic sensors toward rapid and point-of-use detection of arsenic in drinking water for global health,” *2013 IEEE Biomedical Circuits and Systems Conference (BioCAS)*, Ieee, Rotterdam, pp. 113–117, Oct-2013.
- [11] W. F. Pacheco, F. S. Semaan, and V. G. K. De Almeida, “Voltametrias : Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos Abstract : The present work presents a simple and didactic approach regarding some Voltametrias : Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos,” vol. 5, no. 4, pp. 516–537, Aug-2013.
- [12] S. Sanllorrente-Méndez, O. Domínguez-Renedo, and M. J. Arcos-Martínez, “Immobilization of acetylcholinesterase on screen-printed electrodes. Application to the determination of arsenic(III).,” *Sensors (Basel)*, vol. 10, no. 3, pp. 2119–28, Jan. 2010.

- 
- [13] R. Pedro and R. Martins, “Circuito Para Leitura e Aquisição de Dados de Um Sensor Químico,” Universidade do Minho, 2013.
- [14] A. Campilho, *Instrumentação electrónica: métodos e técnicas de medição*, 1<sup>a</sup> edição. Porto, 2000.
- [15] S. Baglio, S. Castorina, G. Ganci, and N. Savalli, “A high sensitivity conditioning circuit for capacitive sensors including stray effects compensation and dummy sensors approach,” *Conf. Rec. - IEEE Instrum. Meas. Technol. Conf.*, vol. 2, no. May, pp. 1542–1545, 2004.
- [16] Y. Jia, B.-S. Zhu, Z. Jin, B. Sun, T. Luo, X.-Y. Yu, L.-T. Kong, and J.-H. Liu, “Fluoride removal mechanism of bayerite/boehmite nanocomposites: Roles of the surface hydroxyl groups and the nitrate anions,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 440, pp. 60–67, 2015.
- [17] R. Liu, L. Zhu, Z. He, H. Lan, H. Liu, and J. Qu, “Simultaneous removal of arsenic and fluoride by freshly-prepared aluminum hydroxide,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 466, pp. 147–153, 2015.
- [18] A. Dursch, D. C. Yen, and D. Shih, “Bluetooth technology : an exploratory study of the analysis and implementation frameworks,” vol. 26, pp. 263–277, 2004.
- [19] E. Mackensen, M. Lai, and T. M. Wendt, “Bluetooth Low Energy ( BLE ) based wireless sensors,” pp. 3–6, 2012.
- [20] R. Queirós, *Desenvolvimento de Aplicações Profissionais em Android*. Lisboa, 2014.



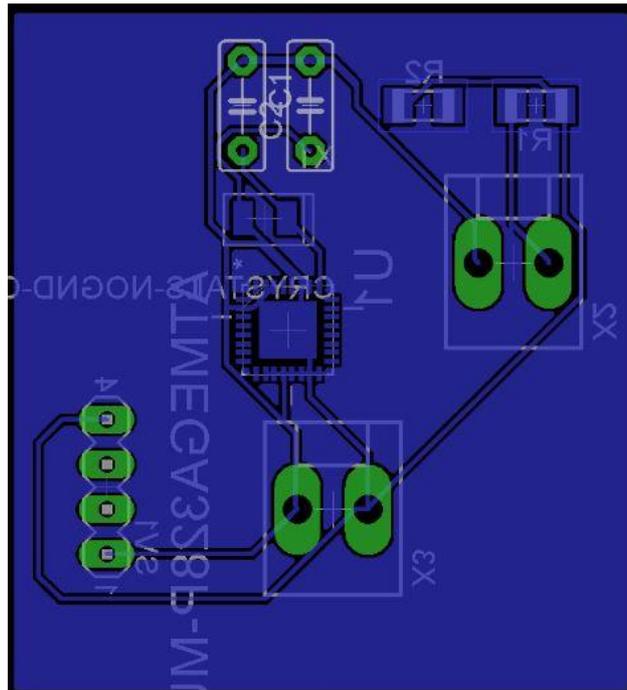


Figura 58 – Esquemático de PCB com tipologia resistiva, divisor de Tensão.

Na Figura 59 é apresentada uma representação gráfica de uma pequena placa de circuito impresso desenhada para servir de adaptador para o *switch* utilizado na topologia Capacitiva. Na Figura 60 está representada a PCB impressa com o componente soldado.

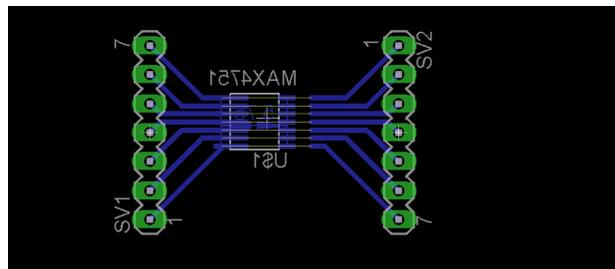


Figura 59 – Esquemático de PCB do switch

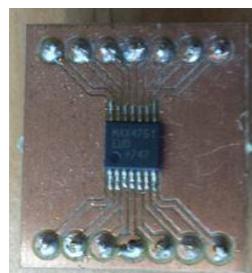
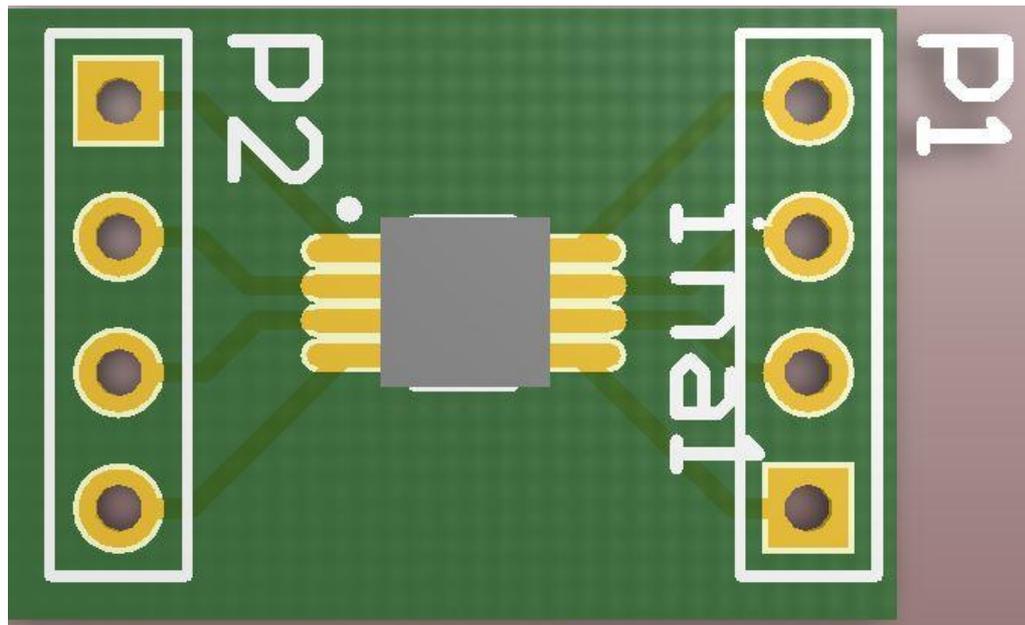


Figura 60 – PCB impressa com switch soldado.

Na figura 61 é apresentada uma representação gráfica de uma pequena placa de circuito impresso desenhada para servir de adaptador para o amplificador *INA333* utilizado na topologia resistiva com *Ponte de Wheatstone*.



*Figura 61 – Esquemático de PCB do Amplificador de Instrumentação.*