

Faculdade de Ciências e Tecnologia – Universidade Nova de Lisboa

Departamento de Engenharia Electrotécnica

Tese de mestrado

Estudo de novas técnicas de caracterização da resposta
eléctrica em (Bio)sensores
(para detecção de componentes agrícolas)

Ricardo João Pimenta de França Coutinho Ramos

Orientador científico:

Professor Doutor José Manuel Matos Ribeiro da Fonseca

Co-orientadores científicos:

Professora Doutora Maria Fátima Guerreiro da Silva Campos Raposo

Professor Doutor Paulo António Martins Ferreira Ribeiro

Agradecimentos

Os meus agradecimentos são dedicados a todos aqueles que me acompanharam ao longo deste extenso trabalho e que por muitas vezes foram obrigados a conhecer a tese por desabafos.

Queria também agradecer a todas as pessoas com quem trabalhei e que me ajudaram a alcançar este objectivo que me fez crescer bastante e tomar consciência do que é realizar um projecto ao qual nos dedicamos e temos orgulho independentemente dos resultados. Quero destacar algumas das pessoas que mais me ajudaram e tenho que pedir desculpa a todos aqueles que não irei mencionar, não por esquecimento mas para não alongar demasiado este capítulo de agradecimentos.

As primeiras pessoas que quero destacar são os meus co-orientadores, os Professores Doutores Fátima Raposo e Paulo Ribeiro, pela forma como me acolheram no grupo CEFITEC, pelo apoio e orientação dada, pela compreensão tida e acima de tudo pela confiança depositada em mim.

Em seguida o meu orientador o Professor Doutor José Manuel Fonseca pela sua disponibilidade.

Um especial agradecimento ao Professor Doutor Manuel Ortigueira que teve uma contribuição muito forte sobre o trabalho de modo desinteressado e me deu um grande apoio ao longo de um trabalho cujo fim nunca se aproximava.

Tenho que destacar também os Professores Doutores Rui Igreja e Nuno Paulino pela sua disponibilidade e discussão de ideias que se traduziram em novos capítulos desta tese.

Ao Doutor Celso Ribeiro agradeço as conversas tidas que me faziam sempre ver onde estava errado e permitiu que me tornasse mais crítico comigo mesmo.

No que toca a amigos gostaria de destacar um agradecimento a Rodrigo Guerreiro por acompanhar a toda a minha motivação inicial e apresentar sempre diferentes alternativas ao problema.

Finalmente tenho que destacar a minha mãe Ana Luísa por todas as vezes que tive de desabafar, todas as vezes que me ajudou com textos assim como na resolução de alguns problemas que foram aparecendo no desenrolar do projecto.

Aos meus pais Ana Luísa e Armando,

Aos meus irmãos: Carolina, Susana e Rodrigo

Aos meus sobrinhos: Miguel e Francisco; Miguel e Tiago

Resumo

Nesta dissertação foram estudadas novas técnicas de caracterização de respostas eléctricas de (bio)sensores na interface sólido/líquido, que permitem para além da detecção a facilidade de obtenção de informação acerca da concentração do composto a detectar. Foram utilizadas técnicas que permitam um conhecimento alargado das propriedades eléctricas do sensor sendo para isso utilizadas medições para o cálculo do efeito capacitivo do sensor, utilização da técnica de espectroscopia de impedância e estudo do comportamento com base na resposta do sensor à aplicação de sinais à sua entrada. Foi produzido e utilizado um sensor obtido a partir da adição de polielectrolíticos pela técnica de camada por camada que pode ser utilizado na detecção de contaminantes agrícolas. São apresentados métodos de implementação do sensor através de unidades de leitura para que este possa ser aplicado no terreno. Para tal, são sumarizadas algumas soluções existentes no mercado e projectadas duas alternativas para a construção de raiz de unidades de leitura dedicadas a este tipo de sensor, tendo em conta factores como a complexidade de circuito, imunidade ao ruído e custo de produção. Com o objectivo de integrar em rede as unidades de leitura projectadas para a monitorização de vastas áreas foram ainda desenvolvidas uma base de dados que engloba e organiza toda a informação necessária de cada unidade de leitura e uma interface que permita aos utilizadores, consoante os seus privilégios, acederem de modo simples e intuitivo a todas as informações disponíveis para cada unidade de leitura.

Abstract

On this paper we have studied new techniques on (bio)sensor electric response characterization on a solid/liquid interface. These new techniques not only allow the detection, but also ease the information gathering on the concentration of the substance we try to detect. The techniques were chosen in order to guarantee an enlarged knowledge about the sensor's electric properties. To reach this object sensor capacitating effect calculus measurements have been used, as well as impedance spectroscopy technique and behavioural study based on sensor's response to its input signal application. A sensor was produced and used, obtained after the addition of polielectrolytics, using the layer by layer technique, which can be used on the detection of agricultural contaminants.

Sensor implementation methods through reading units available to field usage are also presented. Therefore this paper summarizes some solutions available on the market, as well as projects two alternatives to build from scratch measurement units designed for this type of sensor, having in consideration such factors as circuit complexity, noise immunity and cost production.

With the goal of integrating reading units built to monitor large areas, a data base has been developed that encompasses and organizes all the necessary information on each unit, as well as an interface designed to allow any user to access in a simple, intuitive way, all available information for each measurement unit, according to its privileges.

Simbologia e notações

ADC – Analog to Digital Converter

CORDIS – Community Research & Development Information Service

DSS – Decision Support System

FT – Função de transferência

FP5 – Fifth Framework Programme

ISFET – Ion-sensitive field effect transistor

LBL – layer by layer

MOSFET - Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor

PAH – polieletrólito poli(cloreto de alilamina)

PAZO – azopolieletrólito poli(1-(4-(3-carboxi-4-hidroxifenilazo)-benzenesulfonamida)-1,2-etanodiil)

PCA – Principal Component Analysis

PLL – Phase lock loop

VCO – Voltage control oscillator

WISE – Water Information System for Europe

Índice

Agradecimentos.....	1-2
Resumo	1-5
Abstract.....	1-6
Simbologia e notações.....	1-7
Índice de figuras	1-11
Índice de tabelas.....	1-13
Preâmbulo	1-15
1 Introdução	1-17
1.1 Sistemas de monitorização de qualidade de água	1-17
1.2 Sensores.....	1-20
2 Sensor	2-24
2.1 Preparação do sensor	2-24
2.2 Caracterização do sensor.....	2-28
2.2.1 Determinação da capacitância	2-28
2.2.2 Conclusões.....	2-30
2.3 Espectroscopia de impedância	2-30
2.4 Conclusão.....	2-35
3 Projecto do sistema de leitura do Sensor.....	3-36
3.1.1 Alternativa 1	3-36
3.1.2 Alternativa 2	3-40
3.1.3 Conclusão.....	3-41
3.2 Escolhas de sinais para análise do sensor.....	3-41
3.2.1 Onda sinusoidal	3-42
3.2.2 Onda quadrada	3-43
3.2.3 Pulsos.....	3-44

3.2.4	Conclusão.....	3-45
4	Métodos de tratamento de resultados	4-46
4.1	Ruído do sinal.....	4-46
4.1.1	Método 1 – cálculo do pulso médio	4-46
4.1.2	Método 2 – criação de um filtro passa baixo	4-49
4.1.3	Método 3 – frequências características do sinal.....	4-52
4.1.4	Conclusão.....	4-55
4.2	Análise do sensor	4-55
4.2.1	Cálculo da FT para um modelo teórico – exemplo 1.....	4-56
4.2.2	Cálculo da FT para um modelo teórico – exemplo 2.....	4-58
4.2.3	Conclusão.....	4-60
4.3	Modelo fraccional	4-61
4.3.1	Cálculo da FT manualmente	4-61
4.3.2	Validação dos modelos calculados	4-67
4.3.3	Conclusão.....	4-70
5	Conclusão.....	5-72
6	Bibliografia.....	6-74
7	Anexo.....	7-77
7.1	Anexo 1 - Base de dados	7-77
7.1.1	Funcionários	7-77
7.1.2	Histórico.....	7-77
7.1.3	Permissões.....	7-78
7.1.4	Unidade de Leitura	7-78
7.1.5	Localização.....	7-78
7.1.6	Leituras	7-78

7.1.7	Avaliação geral.....	7-79
7.2	Anexo 2 - Interface de utilizador e tratamento de dados	7-80
7.3	Anexo 3 - Funções de Matlab	7-81
7.3.1	start_picV2:.....	7-81
7.3.2	contPulsoP	7-82
7.3.3	buscaPico	7-83
7.3.4	meu_bode.....	7-84
7.3.5	acerto.....	7-84
7.3.6	derivted.....	7-84
7.3.7	pulso	7-84
7.4	Anexo 4 - Cálculo da FT para um modelo teórico.....	7-85

Índice de figuras

Figura 1-1 – Estação de monitorização de qualidade de água [4].	1-18
Figura 1-2 – representação esquemática do modo de instalação do TCM.	1-19
Figura 1-3 – Diagrama conceptual do princípio de funcionamento dos biosensores.	1-21
Figura 2-1 - Esquema da estrutura molecular do poli[1-[4-(3-carboxi-4-hidroxifenilazo)-benzenesulfonamida-1, 2-etamodiil]sal de sódio] (PAZO) (Ferreira 2008).	2-25
Figura 2-2 - Esquema da estrutura molecular do poli(cloreto de alilamina) (PAH) (Ferreira 2008).	2-25
Figura 2-3 – Fotografia do substrato com eléctrodos interdigitais utilizado na produção do sensor	2-26
Figura 2-4 - Técnica LBL: 1 - imersão do substrato na solução de PAH. 2 - Adsorção do policatião no substrato durante 5 min. 3 - Camada de PAH lavada em água pura. 4 - Secagem de PAH. 5 - Imersão da camada de PAH na solução de PAZO. 6 - Adsorção do PAZO na camada de PAH durante 5 min. 7 – Camada de PAZO lavada em água pura. 8 – Secagem de PAZO. Este processo é realizado para cada bicamada.	2-27
Figura 2-5 – Esquema do circuito implementado para determinar a capacitância do sensor em que Rosc e Cosc representam a resistência e condensador interno do osciloscópio.	2-28
Figura 2-6 – Sinal de entrada aplicado ao sensor para estudo do seu efeito capacitivo, este sinal foi calculado através da média de vários pulsos medidos.	2-29
Figura 2-7 – Representação num diagrama vectorial de todas as componentes da impedância; sendo Z o módulo da impedância, ϕ a fase da impedância, R a resistência, X_c (ωC) reactância capacitiva e X_L (ωL) reactância indutiva	2-31
Figura 2-8 - Esquema eléctrico equivalente para um sensor de eléctrodos interdigitais proposto por D M Taylor e A G Macdonald (Taylor and Macdonald 1987)	2-32
Figura 2-9 – Curvas de amplitude e fase para um circuito equivalente.	2-33
Figura 2-10 - Curvas de amplitude e fase obtidas quando o sensor é imerso em soluções de NaCl com concentrações de 0, 10^{-1} e 1M.	2-34
Figura 3-1 – Esquema geral do sistema de leitura, alternativa 1.	3-37
Figura 3-2 - Esquema de comutação de condensadores, sendo C1, C2, C3, C4 os condensadores responsáveis por diferentes gamas de frequências.	3-38

Figura 3-3 - Esquema de rectificador de onda.	3-38
Figura 3-4 – Esquema geral do sistema de leitura, alternativa 2.....	3-40
Figura 3-5 - Ondas sinusoidais de entrada e saída aplicada ao sensor quando imerso em soluções de NaCl com concentrações de 0M e de 1M representadas no domínio do tempo e da frequência.....	3-42
Figura 3-6 – Ondas quadradas de entrada e saída aplicada ao sensor quando imerso em soluções de NaCl com concentrações de 0M e de 1M representadas no domínio do tempo e da frequência.....	3-43
Figura 3-7 – Picos de entrada e saída aplicada ao sensor quando imerso em soluções de NaCl com concentrações de 0M e de 1M representadas no domínio do tempo e da frequência.	3-44
Figura 4-1 - Média dos pulsos; utilizou-se como exemplo pulsos de entrada	4-47
Figura 4-2 – Sinal de entrada original e tratado no domínio da frequência	4-48
Figura 4-3 - Ganho do pulso exemplar e da média dos pulsos no domínio da frequência.....	4-49
Figura 4-4 – Pulso filtrado; utilizou-se como exemplo pulsos de entrada	4-50
Figura 4-5 - Pulso exemplar e filtrado no domínio da frequência.....	4-51
Figura 4-6 - Ganho do pulso exemplar e filtrado no domínio da frequência.....	4-52
Figura 4-7 – Sinal de entrada no domínio da frequência	4-53
Figura 4-8 - Ganho calculado com base na amostra experimental completa traçado a amarelo, e a verde com base nas frequências características apresentadas na Tabela 4-1	4-54
Figura 4-9 - Análise do ganho em função da frequência para diferentes valores de concentração de NaCl. As linhas apresentadas são guias de olho para que se torne mais simples observar a sua evolução	4-56
Figura 4-10 - Modelo eléctrico equivalente de acordo com o artigo [32] á direita (b) e á esquerda ilustração representativa (a)	4-59
Figura 4-11 - Simulação do modelo fraccional para a concentração de 0M.....	4-63
Figura 4-12 - Simulação do modelo fraccional para a concentração de 10^{-1} M.....	4-64
Figura 4-13 - Simulação do modelo fraccional para a concentração de 1M.....	4-65
Figura 4-14 - Sinal medido da resposta do sensor e da simulação do modelo criado para a concentração de 0M; as linhas traçadas são guias de olho para facilitar a sua leitura.....	4-67

Figura 4-15 - Sinal medido da resposta do sensor e da simulação do modelo criado para a concentração de 0,1M; as linhas traçadas são guias de olho para facilitar a sua leitura4-68

Figura 4-16 - Sinal medido da resposta do sensor e da simulação do modelo criado para a concentração de 1M; as linhas traçadas são guias de olho para facilitar a sua leitura4-69

Figura 4-17 – Respostas medidas experimentalmente e calculadas pelos modelos para as concentrações de 0M, 0,1M e 1M..... 4-70

Figura 7-1 – ERD da base de dados 7-77

Figura 7-2 – Esquema eléctrico equivalente para um sensor de eléctrodos interdigitais7-85

Figura 7-3 - Troço R₅C₆ 7-85

Figura 7-4 - Troço R₅C₆ paralelo com R₁ 7-85

Figura 7-5 - Troço R₅C₆ paralelo com R₁ e com C₂ 7-86

Figura 7-6 – Paralelo de R₃ com C₄ 7-86

Figura 7-7 - Circuito completo 7-86

Índice de tabelas

Tabela 2-1 – Valores médios de tensão de saída medida e capacidades calculadas para soluções de concentração diferente 2-29

Tabela 3-1 - Comparação de ganhos entre os diversos tipos de sinal estudados..... 3-45

Tabela 4-1 Picos de frequências para pulso exemplar da onda quadrada. 4-53

Tabela 4-2 Diferença entre as frequências da Tabela 4-1..... 4-53

Tabela 4-3 - Desenvolvimento da função de transferência do circuito equivalente .. 4-57

Tabela 4-4 - Desenvolvimento da função de transferência do circuito equivalente de acordo com o artigo (Zou, Kai et al. 2007)..... 4-59

Tabela 4-5 – Coeficientes da FT para concentração de 0M 4-63

Tabela 4-6 – Coeficientes da FT para concentração de 10⁻¹M 4-64

Tabela 4-7 – Coeficientes da FT para concentração de 1M 4-65

Tabela 4-8 – Tabela de comparação da frequência dos factores das FT para diferentes concentrações de NaCl 4-66

Tabela 4-9 - Tabela de comparação dos expoentes dos factores e ganhos das FT para diferentes concentrações de NaCl..... 4-66

Preâmbulo

Uma das grandes preocupações da actualidade é o meio onde vivemos. A preservação da natureza e o ambiente que nos rodeia tem vindo a ganhar cada vez mais importância e influenciar o modo como vivemos. Com o intuito de diminuir a nossa “pegada ecológica” diferentes medidas têm sido tomadas nos mais diversos sectores como produção de energia e transportes. Esta preocupação comum fez com que se realizassem protocolos ambientais como o Protocolo de Kyoto. Outras atitudes revelam-se na criação de normas que definem limites de concentração de contaminantes para cada tipo de poluição. Um tipo de poluição muito usual refere-se à utilização em larga escala de diversos tipos de poluentes e contaminantes como herbicidas, insecticidas e fungicidas em consequente acumulação em aquíferos, cursos e abastecimentos de água e que se vem repercutir na saúde humana.

Esta preocupação deu origem ao aparecimento e desenvolvimento de novos métodos e tecnologias de monitorização. Na sua generalidade, as soluções criadas tendem a evoluir para medições em tempo real e cada vez mais económicas e precisas. Hoje em dia, o mercado oferece as mais variadas soluções, desde de monitores simples acoplados a canalizações para a análise da qualidade da água para consumo doméstico ou agrícola, até a sistemas que monitorizam grandes áreas de terreno com base numa rede de sensores. Assim é possível obter facilmente sistemas adaptados a cada necessidade.

De acordo com esta situação, este projecto pretende apresentar abordagens de monitorização para o fim acima apresentado com base no conceito de equipamentos portáteis “lab-on-a-chip” para medições “in-situ” em tempo real. Serão apresentadas soluções com base em sensores obtidos pela técnica de preparação de filmes camada por camada (LBL do inglês layer-by-layer), assim como métodos de análise. A técnica de LBL é utilizada porque permite a deposição de camadas de moléculas para a preparação do sensor. Em adição apresentar-se-ão alternativas quer para a construção de um equipamento de medição autónomo assim como uma arquitectura geral de monitorização. Pretende-se ainda demonstrar que a utilização de sensores permite a detecção e quantificação de concentrações de contaminantes nos meios já referidos.

Esta dissertação encontra-se dividida em 4 capítulos. No capítulo 1 é feita uma apresentação de alguns sistemas de monitorização da água para os mais variados tipos de aplicações. São apresentados desde equipamentos de medição “in-situ” a projectos a nível europeu de monitorização automatizados para controlo em grandes áreas. Neste capítulo é também feita uma explicação dos conceitos envolvidos no desenvolvimento de sensores assim como diversas aplicações e modos de aplicação desses mesmos conceitos.

No capítulo 1 é feita uma apresentação de diversos sistemas de monitorização de águas de modo a apresentar as diferentes soluções existentes no mercado. É feita também uma introdução ao conceito de sensores que constituem o foco deste trabalho.

O capítulo 2 descreve o processo de preparação e caracterização do sensor assim como uma introdução à técnica de espectroscopia de impedância.

No capítulo 4 apresenta os processos experimentais utilizados no decorrer deste projecto. É feita a descrição do sensor utilizado assim como as técnicas utilizadas. Comparam-se duas abordagens para a construção de uma unidade de leitura para sensores interdigitais apresentando as vantagens e desvantagens para cada uma. Estas alternativas apresentadas foram o resultado de um estudo realizado com base nos equipamentos disponíveis no mercado que teve em consideração o custo e as suas especificações. Este capítulo termina com um estudo realizado para a escolha do tipo de sinal a utilizar no equipamento de leitura.

O capítulo 4 tratamento de resultados, apresenta desde métodos de eliminação de ruído do sinal devolvido pelo sensor a modelos eléctricos teóricos capazes de simular mesmo comportamento. Para esta última situação são apresentados dois modelos já estudados e calculado um terceiro com base em valores recolhido através da técnica de espectroscopia de impedância.

A conclusão encontra-se no capítulo 5 e apresenta todo um apanhado das observações e efectuadas ao longo deste projecto assim como interpretações dos valores recolhidos e respectivo tratamento.

1 Introdução

Neste capítulo faz-se uma revisão sucinta aos sistemas de monitorização de qualidade de água existente bem como uma introdução aos sensores.

1.1 Sistemas de monitorização de qualidade de água

A preservação do meio ambiente tem ganho, ao longo dos tempos, cada vez mais importância tornando-se nos dias de hoje um problema incontornável. Actualmente existem inúmeras associações e departamentos ambientais governamentais responsáveis por leis, apresentadas no relatório da Comissão ao Conselho e ao Parlamento Europeu de (2007) e estudos, como o exemplo Water Note 6 apresentado em (2008) pela DG Ambiente da Comissão Europeia, para a sua preservação. Estas entidades, devido à sua necessidade de uma monitorização mais próxima e frequente e por isso mais eficaz, são as responsáveis pela evolução dos sistemas de monitorização ambiental.

Os estudos iniciais feitos sobre a qualidade das águas eram realizados com base em recolha de amostras. Este tipo de processos permite apenas que seja realizado um estudo periódico fornecendo assim um conhecimento limitado em relação à evolução da qualidade da água. Os custos associados têm de ser repartidos pelas diversas etapas e despesas associadas ao estudo. Desde a deslocação para a recolha de amostras à utilização de equipamentos de laboratório, as despesas vão aumentando.

Com o intuito de superar estas limitações, começaram a ser realizados estudos que permitissem uma recolha de amostras mais eficaz. Em anos mais recentes sentiu-se a necessidade de uma monitorização em tempo real das diferentes redes de água. Para estes estudos são utilizadas desde redes de água urbanas (redes de saneamento, escoamentos de águas de chuvas, etc.)(Eiswirth, Holts et al. 2003) a cursos naturais de água. O estudo aplicado à bacia hidrográfica pode ter várias abordagens como a detecção de diversos tipos de parasitas ou contaminantes, ou mesmo a evolução dos cursos de água de acordo com alterações climáticas (cursos de água naturais).

Focando o estudo de contaminantes, nos últimos anos têm aparecido vários projectos assim como equipamentos que permitem uma monitorização em tempo real. Como exemplo deste tipo de equipamentos, apresenta-se a estação representada na Figura 1-1, em que a monitorização é baseada em técnicas de espectroscopia de radiação UV e visível (Broeke 2007). Esta estação de medição está equipada com um espectrómetro de ultra-violeta e visível, sensores de amónio, potássio e pH, um sensor de oxigénio, um módulo de comunicação baseado na tecnologia GSM e um módulo de processamento. Esta estação permite o controlo à distância por meio de um software próprio e está equipada de forma a funcionar de modo continuado permitindo assim uma leitura em tempo real. Este exemplo está desenhado para trabalhar em rede com mais estações e gerar sinais de alarme para qualquer ponto dessa rede. A sua aplicação principal é na rede de água para consumo doméstico.

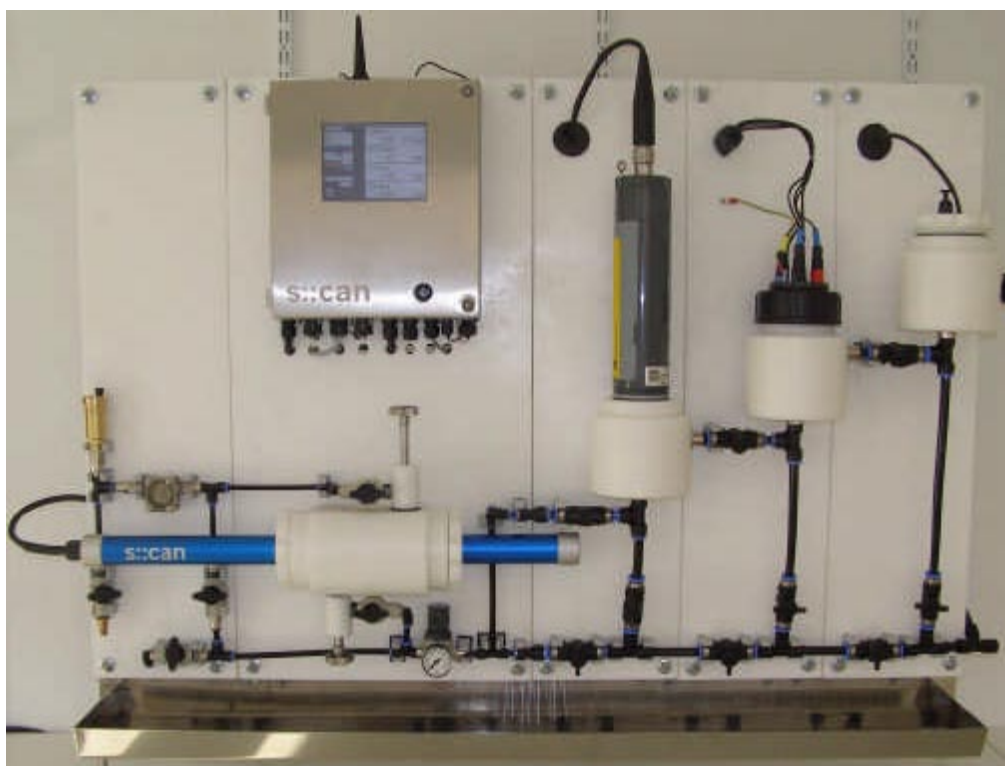


Figura 1-1 – Estação de monitorização de qualidade de água [4].

Outro exemplo encontrado foi o “TestMate Contamination Monitor” (TCM) que se encontra representado na figura 1-2. Este monitor mede as contaminações de sólidos nas águas. A sua instalação tem de ser feita directamente na canalização e permite uma leitura instantânea. Este equipamento foi introduzido no mercado com diferentes kits que se podem incorporar, entre os quais kits de comunicação. A sua aplicação pode ser incorporada nas mais diferentes áreas de trabalho, a saber:

- Maquinaria para agricultura
- Equipamentos de construção
- Sistemas hidráulicos industriais

À parte destes deste tipo de equipamentos que apenas se aplicam a

redes urbanas, existem projectos em desenvolvimento com o objectivo de criar um sistema de monitorização em tempo real para cursos de água. Um destes projectos desenvolvido no âmbito do

programa CORDIS(EESD 2007) e identificado por “Water management system based on innovative monitoring equipment and DSS”, consistiu na monitorização de fontes de água quer a nível quantitativo como qualitativo, sendo que as medições são realizadas em tempo real utilizando-se espectrómetros de UV/Vis controlado por um sistema de DSS (Decision Support System). A utilização destas técnicas permite a medição de concentrações de substâncias como nitratos, carbono orgânico e detergentes, bem como uma recolha de dados mais eficaz e fiável com base na leitura de espectros. Este tipo de monitorização permite um racionamento de recursos de água, análise da sua qualidade para consumo humano, de acordo com a directiva europeia (98/83/EC), assim como prevenção para futuros problemas. Assim sendo, este projecto permite a melhoria da qualidade da água potável a ser distribuída às populações permitindo também controlar a qualidade da água das bacias hidrográficas. Uma outra vantagem que este projecto apresenta, consiste na redução dos custos operacionais e custos potenciais decorrentes de danos. Por outras palavras, a utilização de instrumentação local que possibilita o controlo da qualidade e quantidade de água irá reduzir os custos operacionais em relação ao que é feito através dos

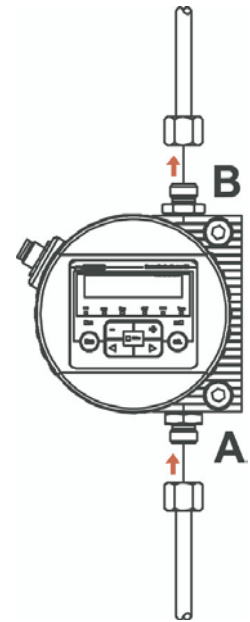


Figura 1-2 – representação esquemática do modo de instalação do TCM

outros procedimentos usualmente realizados. Tal acontece porque as medições no local, são bastantes mais baratas, como é evidente, do que as que implicam a deslocação de técnicos para a recolha frequente de amostras para serem analisadas em laboratórios.

Como se pode observar nos exemplos apresentados, a área de monitorização de águas tem vários modos de implementação de acordo com o objectivo necessário. Tanto nas bacias hidrográficas como nas redes domésticas de água, são utilizadas várias técnicas e metodologias adaptáveis às necessidades e meios em que são aplicadas. No entanto, cada uma destas abordagens evolui segundo as mesmas motivações: análises mais eficazes e em tempo real, custos de equipamento mais baixos, custos de manutenção e operação também mais reduzidos.

Um outro ponto que também tem vindo a ganhar importância, passa pela informatização deste tipo de sistemas ao permitir a utilização de aplicações inteligentes de controlo e monitorização (Postolache & Girão 2006). No entanto, estes sistemas de monitorização da qualidade de água podem ser também baseados na criação de uma rede de sensores cujo sinal eléctrico ou óptico medido pode ser integrado num sistema geral de monitorização de água.

1.2 Sensores

O conceito de sensores apareceu na década de 60 com o aparecimento dos eléctrodos de oxigénio criado por Leland C. Clark (Leland C. Clark Jr. 1962). Este sistema consiste em dois eléctrodos, um de prata (Ag) e outro de platina (Pt) submersos numa solução de cloreto de potássio (KCl). É utilizada uma membrana isolante, por exemplo teflon ou polietileno, permeável ao oxigénio de modo a isolar electricamente a solução dos eléctrodos e evitar a deposição de substâncias externas ao sistema. Ao polarizar os eléctrodos (negativamente o de Pt), o oxigénio sofre uma redução electrolítica no cátodo dando origem a correntes baixas. A intensidade desta corrente eléctrica varia com a concentração de oxigénio existente (Leland C. Clark Jr. 1962). Desde então, este conceito tem vindo a ter grande relevância nos mais diferentes campos passando pela medicina, pela biotecnologia, pela agricultura entre outras. Os biosensores podem ser vistos como um caso particular de

sensores químicos (Sharpe 2003). Como o próprio nome indica, os biosensores são utilizados para a detecção da concentração de substâncias biológicas assim como actividades e reacções ao nível biológico. Como exemplos de actividades biológicas que se possam medir por biosensores tem-se as interacções entre proteínas e células vivas (Newman & Zhang 2008) ou mesmo medições de actividade de canais iónicos em células vivas (Terrettaz and Vogel 2005; Temiz, Gurkaynak et al. 2008). Devido á sua versatilidade, os biosensores têm ganho cada vez mais importância nos mais diversos campos desde medicina (Newman and Turner 2005; Pathak, Katiyar et al. 2007), ambiente (Jaffrezic-Renault and Dzyadevych 2008; Olaniran, Motebejane et al. 2008), alimentação (Yang and Bashir 2008), terrorismo (Gwenin, Kalaji et al. 2008) entre outros.

Os biosensores são compostos por transdutores revestidos por filmes finos biológicos que lhes proporciona a selectividade e sensibilidade a substâncias específicas. O seu princípio de funcionamento consiste nas alterações do sinal eléctrico que o filme fino provoca no transdutor. A figura 1-3 apresenta as diferentes fases de funcionamento de um sensor (Vo-Dinh and Cullum 2000).

Os elementos biológicos utilizados como bioreceptores podem ser identificados em cinco grupos distintos:

- Anticorpos
- Enzimas
- DNA/ácidos nucleicos
- Células/estruturas celulares
- Biomimética (Vial and Dumy 2009)

A escolha destes elementos é feita de acordo com a substância

que se pretende detectar. A sua interacção pode ser traduzida nas mais diversas formas, desde a alteração das propriedades ópticas, físicas ou mesmo eléctricas.

Consoante o tipo de reacção existente entre o filme fino colocado no sensor e o elemento biológico a detectar é escolhido o tipo de transdutor. São os tipos de transdutores que

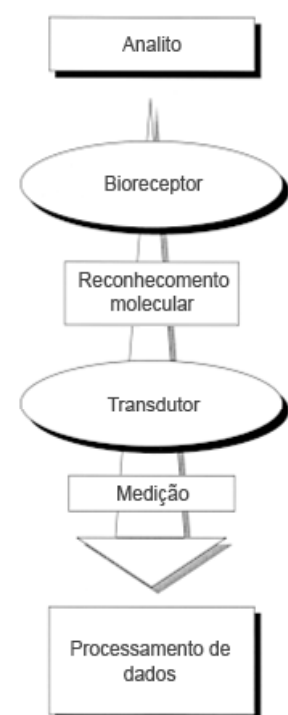


Figura 1-3 – Diagrama conceptual do princípio de funcionamento dos biosensores

definem a técnica de medição a utilizar, podendo ser utilizadas as seguintes técnicas de caracterização (Vo-Dinh and Cullum 2000; Mohanty and Kougiianos 2006; Nicu and Leichle 2008):

- Eléctricas
 - Potência
 - Corrente
 - Condutância (Jaffrezic-Renault and Dzyadevych 2008)
 - Impedância
- Ópticas
 - Absorção
 - Fluorescência
 - Fosforescência (Zaytseva, Goral et al. 2005)
 - Luminescência química
 - Raman
 - SERS (Surface enhanced Raman spectroscopy)
 - Refracção
 - Espectroscopia de dispersão
- Físicas
 - Temperatura
 - Massa
 - Viscosidade

Para cada tipo de medições existem diversos tipos de transdutores. Como exemplo apresentar-se-ão alguns exemplos mais conhecidos. Para o caso de medições eléctricas tem-se como exemplo a aplicação de ISFET (Ion-sensitive field effect transistor) em matrizes (Bandiera, Cellere et al. 2007). O seu funcionamento é semelhante ao de um MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) com a distinção que a “gate” é modelada consoante o pH do meio envolvente. A sua implementação é feita em matrizes e a sua aplicação mais comum é na medição do pH de soluções.

Outro método é através dos valores de resistividade de condutores (Chen, Zuo et al. 2008; Ishikawa, Chang et al. 2009). À medida que o filme fino reage com o elemento, a condutividade dos nanofios varia. Através da variação da sua condutividade é possível detectar a presença de elementos.

No caso da utilização com análise de espectroscopia de impedância utilizam-se eléctrodos interdigitais. O seu comportamento é similar ao de um condensador e a sua produção a mais simples dos exemplos apresentados. A explicação deste método será explicada ao longo deste projecto. A utilização das propriedades eléctricas dos sensores permite a criação de equipamentos portáteis com alta sensibilidade. Não sendo necessários sistemas de instrumentação complexos, a sua produção torna-se pouco dispendiosa.

Outro tipo de abordagem utilizada tem por base a alteração de propriedades ópticas. Esta classe de sensores é a que possibilita maior diversidade de técnicas de medição. Como exemplo mais comum temos o teste de gravidez. Este teste, ao fazer a detecção das hormonas hCG, altera as propriedades ópticas dando origem ao aparecimento de linhas. Trata-se de um sensor muito prático e barato que não necessita de qualquer tipo de instrumentação.

Por oposição à simplicidade apresentada utilizam-se outras técnicas baseadas em fenómenos de fosforescência, luminescência química, entre outras já referidas. Estes tipos de técnicas têm várias vantagens como robustez, rapidez e sensibilidade. No entanto a sua aplicação resume-se a estações de medição para monitorização em tempo real e a laboratórios.

O último método acima apresentado refere-se a alterações físicas. Dos melhores exemplos para este método são os transdutores baseados em “cantilevers” (Frómeta 2006). Produzidos à nano escala, este tipo de transdutores reagem a várias alterações físicas sejam elas alterações de massa, alterações de tensão mecânica ou mesmo alterações de temperatura. Apesar de serem de produção muito dispendiosa, conseguem alcançar valores na ordem dos fentogramas (Hosaka, Chiyoma et al. 2006), no caso de medidas de massa. Nesta situação a técnica utilizada passa por explorar a propriedade piezo-eléctrica do material que constitui o “cantilever”.

2 Sensor

Neste capítulo descrevem-se os métodos de preparação do sensor utilizados ao longo deste trabalho bem como se apresentará alguma caracterização eléctrica.

2.1 Preparação da camada sensível do sensor

Neste trabalho optou-se por se preparar um sensor cujos métodos de produção já se encontram estabelecidos como é o caso de filmes camada por camada (LBL) de azopolielectrólito poli(1-(4-(3-carboxi-4-hidroxifenilazo)-benzenesulfonamida)-1,2-etanodiil) (PAZO) e polielectrólito poli(cloreto de alilamina) (PAH) (Ferreira, Gomes et al. 2006; Ferreira, Gomes et al. 2006; Ferreira, Gomes et al. 2007; Ferreira 2008) Este sensor foi escolhido porque apresenta na última camada grupos COO^- que permitirão numa fase seguinte que sejam adsorvidas algumas enzimas no sentido de se desenvolver um biosensor para a detecção de poluentes. No caso do PAZO, trata-se de uma cadeia polimérica associada a grupos cromóforos. Este grupo pertence ao grupo de azobenzenos com ligações duplas entre anéis aromáticos. A sua dissolução na água deve-se à existência de iões (COO^- e Na^+) também agregados à sua estrutura.

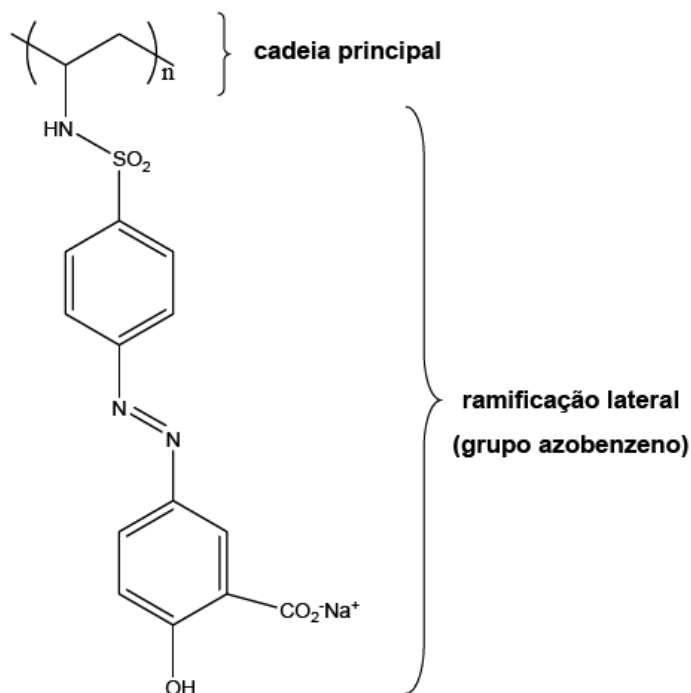


Figura 2-1 - Esquema da estrutura molecular do poli[1-[4-(3-carboxi-4-hidroxifenilazo)-benzenesulfonamida-1, 2-etamodii]sal de sódio] (PAZO) (Ferreira 2008).

No caso do composto poli(cloreto de alilamina) (PAH) a cadeia é composta por monómeros por grupos iónicos definidos pelo radical NH_3^+ ligado a um contraíon Cl^- . Devido à sua toxicidade, o seu manuseio requer bastantes cuidados desde a utilização de bata, óculos de protecção e luvas.

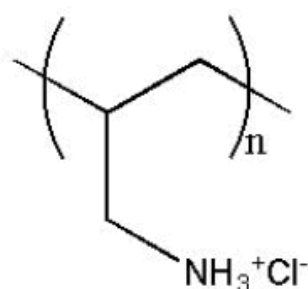


Figura 2-2 - Esquema da estrutura molecular do poli(cloreto de alilamina) (PAH) (Ferreira 2008).

O transdutor utilizado é composto por eléctrodos interdigitais de ouro depositados sobre um substrato sólido isolante, vidro BK7, sendo cada eléctrodo composto por onze “dedos”, como é apresentado na imagem da Figura 2-3. Em média, cada “dedo” tem 434 μm de comprimento e 214 μm de espessura (W) e a distância entre cada dedo é de 358 μm (G). Este transdutor ocupa uma área total de 0,794 cm^2 .

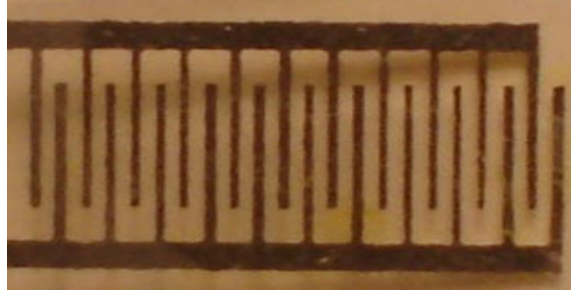


Figura 2-3 – Fotografia do substrato com eléctrodos interdigitais utilizado na produção do sensor

A razão de dimensões de área metalizada calculada pela equação 2-1 (Igreja and Dias 2004). Esta razão n , depende da espessura dos dedos dos eléctrodos (W) e da distância entre cada dedo (G) e tem o valor de 0,374.

$$n = \frac{W}{W+G} = 0,374 \quad (\text{Eq.2-1})$$

A preparação dos filmes automontados baseou-se na técnica de deposição camada por camada (LBL do inglês) para a criação da camada sensível do sensor. Trata-se de uma técnica económica e eficaz de produção de filmes finos dada a sua simplicidade. A espessura de cada camada pode ser controlada através de diversos factores como o tempo de adsorção, a temperatura ou mesmo o pH da solução (Ferreira 2008).

A técnica de LBL foi desenvolvida nos anos 90 por Decher (Decher and Hong 1991; Decher and Schmitt 1992), permite obter uma disposição alternada polielectrólitos de cargas opostas, a partir de adsorção na interface sólido líquido. Para tal são preparadas soluções aquosas de polielectrólitos de carga oposta sendo o substrato imerso alternadamente na solução de polielectrólito catiónico e aniónico. Estes polielectrólitos são preparados em solução para se mergulhar o transdutor. Após o fenómeno de adsorção é necessário passar por uma solução de lavagem de modo a remover moléculas não adsorvidas. O processo de adsorção é repetido várias vezes entre as soluções de cargas opostas até obter o número de camadas pretendidas. A Figura 2-4 representa esquematicamente o processo de preparação de filmes LBL.

Para a sua preparação foi imerso o transdutor durante 5 minutos na solução de PAH, lavado 3 vezes perfazendo um total de 10 segundos, mergulhado mais 5 minutos na solução de PAZO e lavado novamente. Esta operação repetiu-se 5 vezes. Este procedimento permitiu

obter um filme fino composto por 5 bicamadas de PAH/PAZO com uma espessura total a rondar os 50nm. Para terminar, secamos o sensor com jacto de azoto gasoso. Este processo encontra-se representado na Figura 2-4. Para além da caracterização efectuada por Ferreira (Ferreira 2008) em substrato de vidro foram também realizadas algumas caracterizações sobre eléctrodos interdigitais (Ribeiro, Gomes et al. 2009) que concluiu que o crescimento das bicamadas é linear e a sua estrutura é formada por pequenos grãos cujo número começa a diminuir após a quarta bicamada.

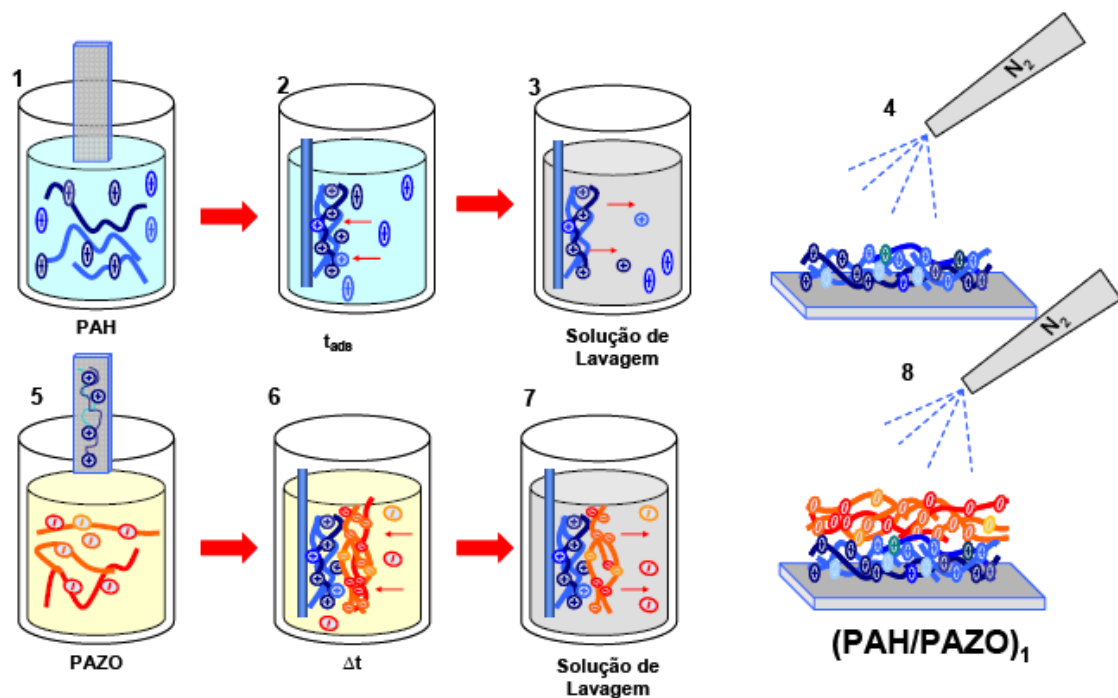


Figura 2-4 - Técnica LBL: 1 - imersão do substrato na solução de PAH. 2 - Adsorção do polícatião no substrato durante 5 min. 3 - Camada de PAH lavada em água pura. 4 - Secagem de PAH. 5 - Imersão da camada de PAH na solução de PAZO. 6 - Adsorção do PAZO na camada de PAH durante 5 min. 7 - Camada de PAZO lavada em água pura. 8 - Secagem de PAZO. Este processo é realizado para cada bicamada.

O sensor produzido foi testado em soluções aquosas de cloreto de sódio (NaCl) de diferentes concentrações entre 0 e 1 molar.

2.2 Caracterização do sensor

2.2.1 Determinação da capacitância

Uma primeira abordagem para este sensor foi calcular a capacitância para obter uma noção da grandeza capacitiva com que se vai trabalhar. Para tal foi implementado o circuito representado na Figura 2-5 onde se apresenta o esquema de montagem utilizado para o cálculo da capacitância estando representado o gerador de sinal, o biosensor e o osciloscópio através da resistência R_{osc} e da capacidade C_{osc} .

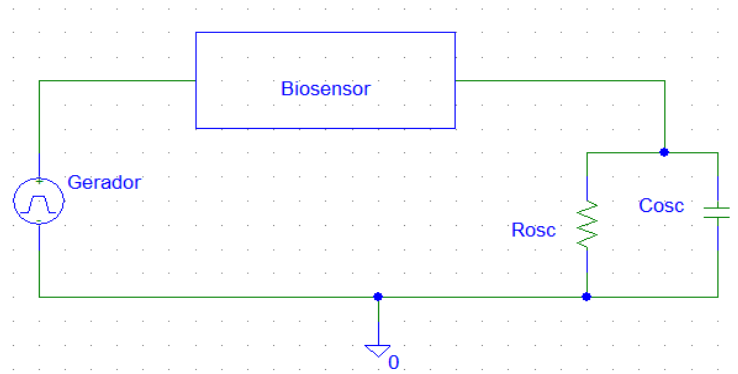


Figura 2-5 – Esquema do circuito implementado para determinar a capacitância do sensor em que R_{osc} e C_{osc} representam a resistência e condensador interno do osciloscópio.

O ganho para o circuito de medição de capacidade do sensor pode ser dada pela equação 2-2. **Erro! A origem da referência não foi encontrada.** sendo V_{in} a tensão debitada à saída do gerador de ondas, V_{out} a diferença de potencial lida pelo osciloscópio e C_T a capacidade total à sua entrada dada por $C_{Bio} + C_{osc}$.

$$\frac{V_{out}}{V_{in}} = \frac{C_{Bio}}{C_{Bio} + C_{osc}} \quad (\text{Eq.2-2})$$

Para se determinar o ganho foram realizadas medições dos sinais de entrada e saída com o sensor mergulhado nas soluções de concentração de 0, 0,1 e 1M.

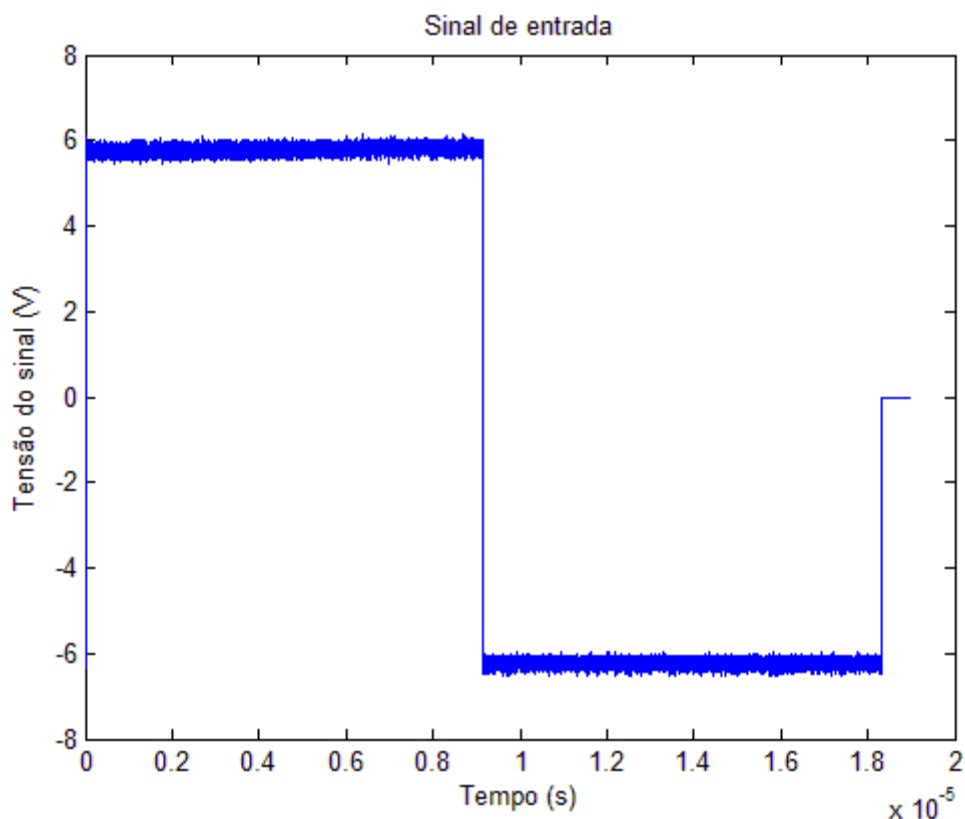


Figura 2-6 – Sinal de entrada aplicado ao sensor para estudo do seu efeito capacitivo, este sinal foi calculado através da média de vários pulsos medidos.

A Figura 2-6 mostra o sinal de entrada aplicado ao sensor. Uma vez que os sinais de saída medidos apresentam a mesma forma que o sinal de entrada e uma vez que os valores medidos são muito próximos optou-se por apresentar apenas o sinal de entrada. Este sinal tem uma amplitude média de 11,6067 V. Como se verificou na Figura 2-6, os patamares de tensão apresentados são muito irregulares, por esta razão com o intuito de diminuir o ruído optando-se por calcular o valor médio do módulo do sinal. Deste modo, para as três concentrações escolhidas obtiveram-se os resultados listados na Tabela 2-1 onde também se encontram as capacidades calculadas.

Tabela 2-1 – Valores médios de tensão de saída medida e capacidades calculadas para soluções de concentração diferente

Concentração de NaCl (M)	V _{out} (V)	Valor capacitivo (nF)	Valor capacitivo por área (nF/cm ²)
0	11,0561	337,25	424,74
0,1	10,8732	253,17	318,85
1	11,6058	196720	247760

De acordo com a Tabela 2-1 que foi calculada com base na equação 2-2 é possível observar que o efeito capacitivo é inferior para a concentração de 0,1M que para as restantes concentrações utilizadas. Este facto é explicado pelo facto do pH da solução aquosa de NaCl ser sujeito ao pH da água ultra pura e portanto, tal como foi mostrado por Ferreira (Ferreira 2008) e Lourenço (Lourenço 2008) as moléculas de PAZO apresentam um grau 10 vezes menor e fazem variar a capacitância do sensor. No caso da concentração de sal ser muito elevada dá-se um aumento da permeabilidade eléctrica da solução levando a um aumento de capacidade.

$$C_{Bio} = \frac{C_{osc}}{1 - \frac{V_{out}}{V_{in}}} \quad (\text{Eq.2-3})$$

A equação 2-3 permite calcular o valor capacitivo do sensor e é desenvolvida a partir da equação 2-2 apresentada para o cálculo do ganho. De acordo com os valores calculados que se encontram na Tabela 2-1, observa-se uma variação do efeito capacitivo do sensor. Deste modo é possível afirmar que o Sensor é sensível á variação da concentração de NaCl das soluções.

2.2.2 Conclusões

Foi possível observar que a capacitância do sensor sofre grandes variações consoante as soluções utilizadas. Seria de esperar que o aumento da concentração de NaCl da solução provoque subida no seu valor capacitivo sendo de esperar de quanto menos NaCl tivesse a solução, menor capacitância apresenta o sensor, no entanto, na Tabela 2-1 é possível verificar que no caso de se utilizar água pura, o valor da capacitância é superior ao valor de capacitância apresentado pelo sensor quando imerso em soluções com alguma concentração de NaCl.

2.3 Espectroscopia de impedância

Esta técnica trata-se de uma técnica não evasiva que permite recolher o mais variado tipo de informação através da aplicação de sinais alternados. A espectroscopia de impedância consiste em medir a corrente resultante de uma amostra, no presente caso o filme fino depositado sobre eléctrodos interdigitais mergulhados numa solução aquosa aplicando aos

eléctrodos interdigitais um estímulo eléctrico. Podem ser aplicados vários estímulos eléctricos mas o mais comum é utilizar-se tensão eléctrica alternada do tipo sinusoidal. Esta técnica permite obter dois tipos de informação referente à amostra: 1) identificar condutividade, constante dieléctrica, mobilidade de cargas e taxa de recombinação/geração de cargas e portanto obter informação sobre os materiais que compõem a amostra; 2) obter informação acerca da interface entre materiais identificados pela capacitância da região interfacial, coeficiente de difusão, injeção e acumulação de cargas como exemplo. Das medições de impedância obtêm-se valores de amplitude e de fase que permitem calcular outras duas partes distintas de impedância, a reactância capacitiva e a reactância indutiva. O termo reactância é utilizado para identificar o fenómeno de armazenamento de cargas em campos magnéticos e eléctricos sem perdas térmicas por oposição ao termo resistência que se refere à perda de energia por efeito de joule. A nível matemático esta relação pode ser definida segundo o diagrama vectorial apresentado na Figura 2-7.

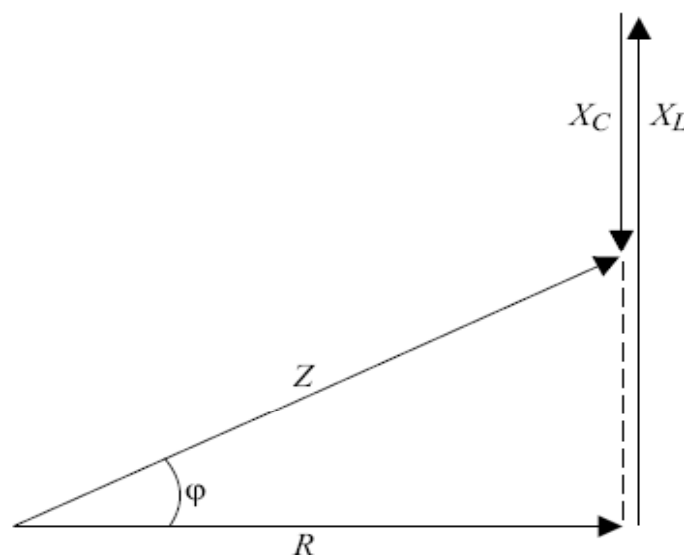


Figura 2-7 – Representação num diagrama vectorial de todas as componentes da impedância; sendo Z o módulo da impedância, ϕ a fase da impedância, R a resistência, X_C (ωC) reactância capacitiva e X_L (ωL) reactância indutiva

Com base neste tipo de sinais é realizado um varrimento de frequências numa gama previamente definida (Macdonald 1992). Esta técnica permite obter informações como condutância, constante dieléctrica, propriedades estáticas e dinâmicas devido a absorções ou transferência de carga. Dada a utilização de varrimentos em gamas de frequência previamente estabelecidas, é possível conhecer o comportamento do sistema para cada

frequência individualmente. Os dados devolvidos por esta técnica são apresentados em diagramas de Bode. A partir destes diagramas podemos observar facilmente a evolução do ganho e, da fase do sistema em estudo ao longo de uma gama de frequências.

Começou-se por analisar o comportamento do primeiro circuito equivalente apresentado no capítulo 4, circuito proposto por Taylor e Macdonald (Taylor and Macdonald 1987). Esta técnica apresenta-se extremamente eficaz, uma vez que, através dos respectivos diagramas de Bode é possível escrever uma equação que traduza o comportamento do sensor, denominada de função de transferência (FT). Esta função é uma representação matemática da relação entre a entrada e a saída do nosso sistema (que neste caso se refere ao sensor). A FT é composta pelo produto de diversos factores também conhecidos como pólos ou zeros. O conceito de pólos é um ponto fulcral da matemática referente à análise complexa. Estes, traduzem-se em valores que tornam a função infinita através do anulamento do denominador. Já os zeros têm um comportamento inverso. Estes traduzem-se nos valores que anulam a função.

As próximas figuras foram traçadas com base nos dados retirados através da espectroscopia de impedância. A Figura 2-9 representa o diagrama de bode referente ao comportamento do esquema equivalente proposto por D M Taylor e A G Macdonald (Taylor and Macdonald 1987).

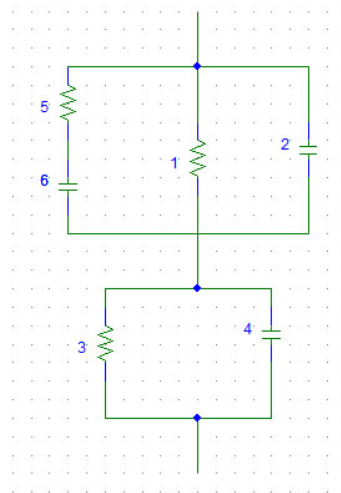


Figura 2-8 - Esquema eléctrico equivalente para um sensor de eléctrodos interdigitais proposto por D M Taylor e A G Macdonald (Taylor and Macdonald 1987)

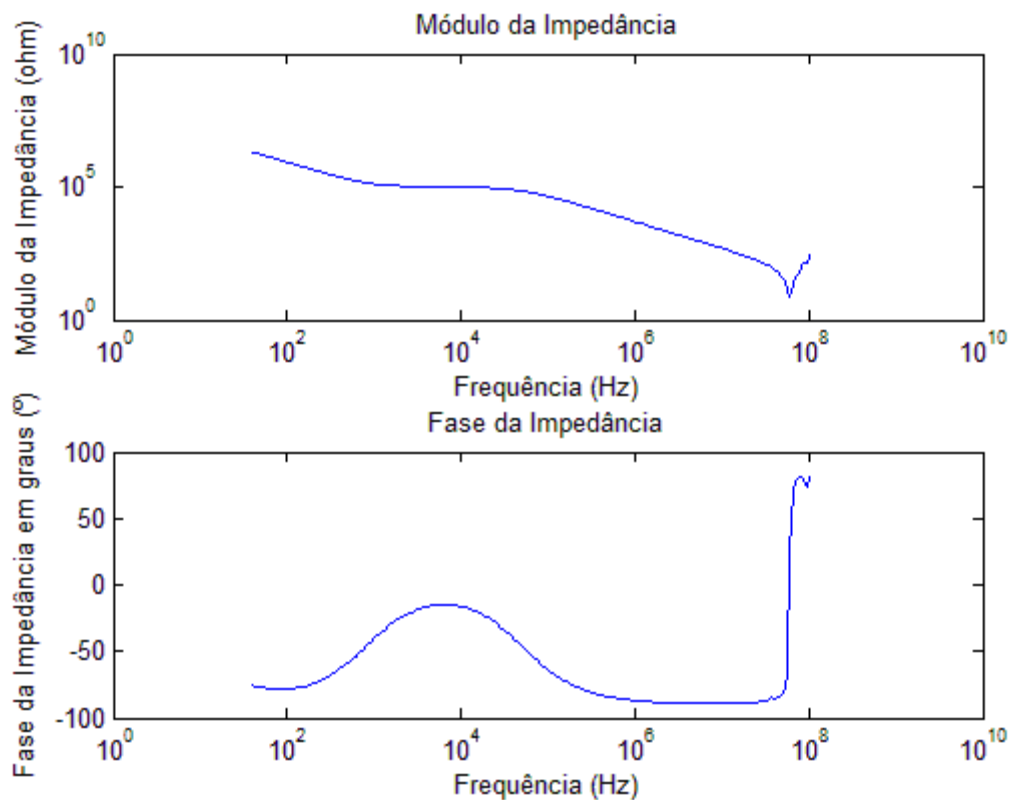


Figura 2-9 – Curvas de amplitude e fase para um circuito equivalente

As curvas traçadas no gráfico atrás permitem conhecer o comportamento do sensor ao longo da frequência. Os valores referentes a frequências mais altas devem-se a um efeito externo ao circuito testado devido aos contactos utilizados apresentando um efeito indutivo.

No caso da Figura 2-10, os dados utilizados reflectem o comportamento do sensor imerso em 3 meios distintos, água pura, solução de NaCl com concentração de 0,1M e solução de NaCl com concentração de 1M. As medições foram realizadas começando pelo meio de menor concentração até á de maior concentração de NaCl, 1M, evitando a contaminação dos meios de menor concentração.

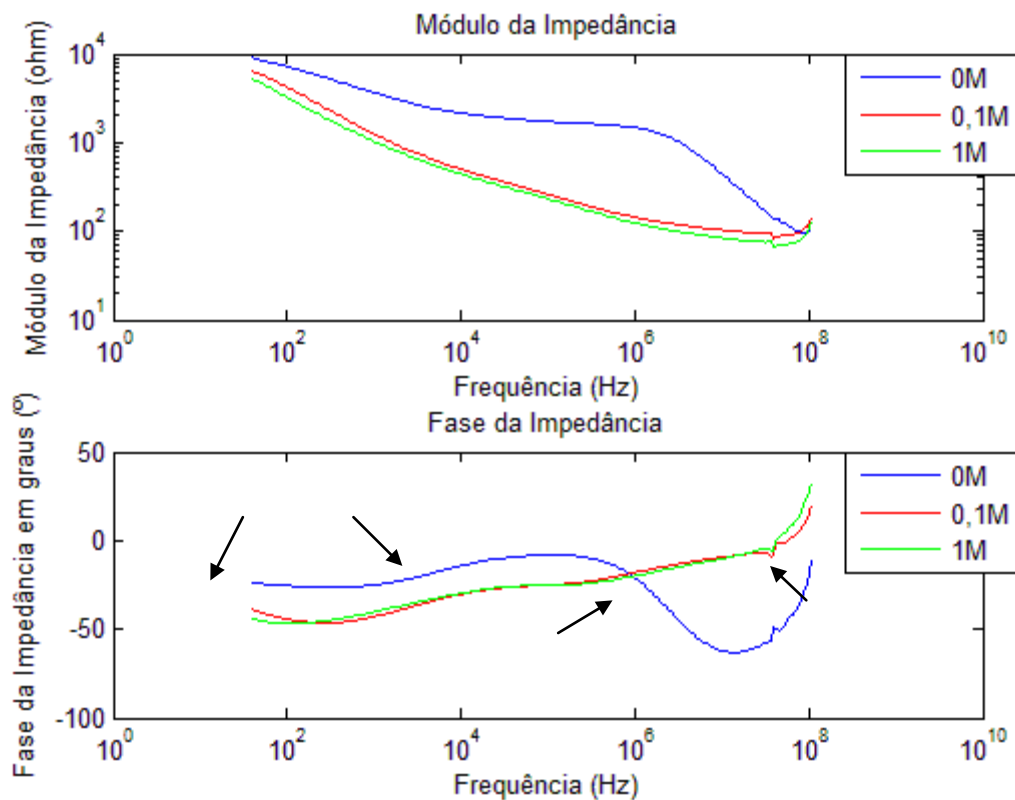


Figura 2-10 - Curvas de amplitude e fase obtidas quando o sensor é imerso em soluções de NaCl com concentrações de 0, 10^{-1} e 1M

Os factores existentes na (FT), sendo eles pólos ou zeros, traduzem-se nos gráficos de fase como declives não nulos ao longo de aproximadamente duas décadas de frequências. Estes declives estão indicados sobre a linha azul com vectores para que se torne mais fácil de visualizar. Dada a evolução de fase apresentada, consegue-se observar a existência de pelo menos quatro factores (pólo/zeros) na função de transferência, no entanto é necessário acrescentar um quinto factor dado que a fase para frequências baixas, não tem valor nulo. Este quinto factor localiza-se perto da origem, possibilitando simular na fase valores não nulos. Os restantes quatro são responsáveis pelos diferentes declives apresentados. Como é possível verificar nos diagramas acima, a resposta do sensor para a solução de água pura é muito distinta das restantes, já que estas são constituídas por soluções iónicas (NaCl). Este facto é explicado por ser influenciado pelo pH que por sua vez é controlado pelo sal das soluções. É possível verificar uma variação de resposta mais acentuada para concentrações baixas do que concentrações altas pois o efeito iónico, para este último caso, é muito forte levando-o a sobrepor-se a efeitos inerentes ao sensor.

Compararam-se os dois gráficos apresentados atrás e observou-se que as variações de fase são distintas. Segundo a Figura 2-9 referente ao circuito equivalente, a presença de cada pólo ou zero implica uma alteração de fase de 90° . No entanto, nos valores recolhidos por espectroscopia de impedância do sensor na Figura 2-10, verificou-se que os pólos e zeros existentes alteram a fase em valores distintos de 90° , podendo ser mais elevados ou mais reduzidos. Isto leva a crer que o sensor tem um comportamento fraccional.

2.4 Conclusão

Dadas variações de fase é possível afirmar que o comportamento do sensor é fraccional tornando-se assim extremamente complicado de conseguir propor um esquema eléctrico muito fiável ao comportamento real do sensor. Isto deve-se ao facto dos factores da FT (pólos e zeros) não terem uma influência típica (alteração de 45° por cada par de décadas) no comportamento do sensor. Até à altura, a grande maioria dos componentes electrónicos têm sempre o mesmo efeito. No entanto já estão a ser estudados condensadores fraccionais com o intuito de tapar esta lacuna, permitindo um maior controlo na elaboração de circuitos eléctricos.

3 Projecto do sistema de leitura do Sensor

Neste capítulo será projectada uma unidade de leitura que funcione numa gama de 1Hz a 1MHz com o objectivo de se medir o sinal eléctrico numa gama larga de frequências. Estas unidades de leitura serão incluídas numa rede de monitorização descrita no Anexo 1 - Base de dados e Anexo 2 - Interface de utilizador e tratamento de dados. Tendo em vista este objectivo surgiram diversas soluções. No entanto a portabilidade do equipamento é uma condicionante a ter em conta, permitiu reduzir um grande leque de opções e rejeitar soluções tais como, a utilização de analisadores de impedância devido ao seu elevado consumo, volume e custo de aquisição. Outra opção que se estudou foi a solução oferecida pela National Instruments e que consiste na plataforma CompactRio que se apresenta como um sistema reconfigurável que permite ter uma unidade autónoma para as mais diversas aplicações. Esta plataforma baseia-se numa unidade na qual se podem integrar módulos com as mais variadas funções. A possível utilização de uma variedade de módulos permite a sua aplicação para aquisição de dados, automação, comunicações, análises de amostras, etc. Trata-se de uma plataforma reconfigurável programável por LabView que é uma ferramenta simples e versátil de se utilizar. O principal problema desta solução é o custo de aquisição. Cada módulo tem um valor elevado e têm de ser adquiridos separadamente.

Tendo em conta as condicionantes atrás mencionadas, pensou-se na criação de raiz de um equipamento que correspondesse às especificações necessárias e tivesse baixo custo. Esta solução passaria pela criação de um circuito eléctrico definido por três blocos essenciais que são a geração de sinais, a aquisição de sinal e o controlo e tratamento de dados. Nos restantes pontos apresentam-se e comparam-se duas arquitecturas alternativas projectadas.

3.1.1 [Alternativa 1](#)

Esta primeira abordagem está presente no funcionamento dos já conhecidos analisadores de impedância. O princípio de funcionamento destes aparelhos baseia-se na utilização de um varrimento de frequências à entrada do sensor para medir de modo directo a sua resposta nas diferentes frequências. A Figura 3-1 apresenta os blocos essenciais necessários para a sua implementação que consiste em um oscilador, um sensor, dois rectificadores de onda, um medidor de fase e um microcontrolador.

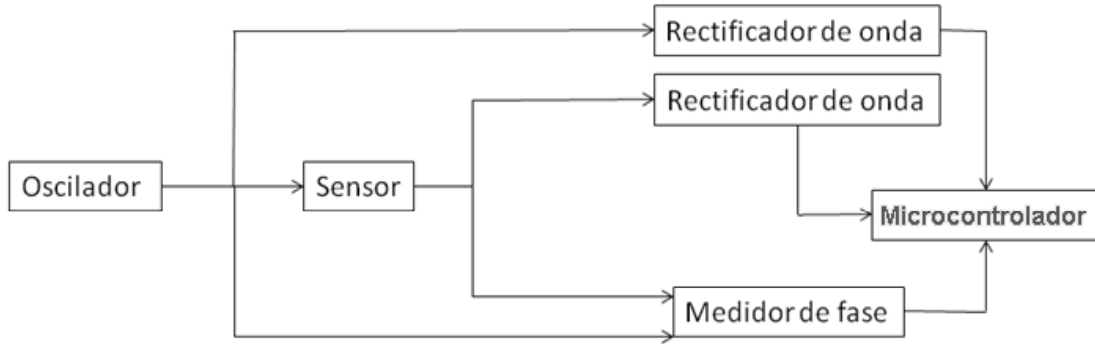


Figura 3-1 – Esquema geral do sistema de leitura, alternativa 1.

3.1.1.1 Oscilador

Para o gerador de sinal optou-se pela utilização de um oscilador controlado por voltagem (VCO, do inglês voltage control oscillator), parte integrante de uma PLL (phase-locked loop). Estes componentes permitem fazer um varrimento de frequências em gamas específicas. Como a gama pretendida é demasiado larga, seria necessário repartir em diversas gamas para conseguir um varrimento total. Estas gamas são definidas consoante o valor de um condensador específico, sendo, portanto, necessário criar um sistema de comutação de condensadores.

A comutação de condensadores seria realizada por “switches”, sendo possível alterar as gamas de frequência que o VCO consegue alcançar. Na Figura 3-2 encontra-se apresentado o esquema do circuito de comutação de condensadores a ser utilizado. As entradas de controlo dos switches são controladas pelo microcontrolador. O “pin” de entrada do VCO está conectado directamente ao microcontrolador, enquanto que para o pin de saída terão de ser feitas duas conexões diferentes. A primeira desta conexão será a um dos eléctrodos do sensor, identificando assim a sua entrada. A segunda conexão será feita a um rectificador de onda. Deste modo, para além de se controlar a velocidade de varrimento, faz-se a leitura do sinal de referência que entra no sensor.

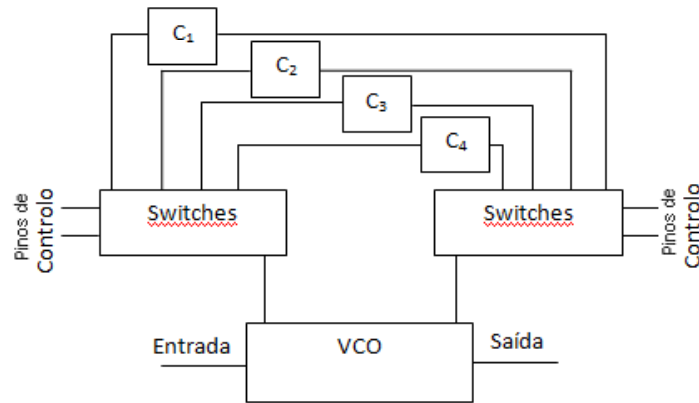


Figura 3-2 - Esquema de comutação de condensadores, sendo C1, C2, C3, C4 os condensadores responsáveis por diferentes gamas de frequências.

3.1.1.2 Rectificador de onda

Este módulo permite evitar o problema da leitura para as frequências mais elevadas através da conversão de um sinal alternado para sinal contínuo mantendo a mesma tensão. Este módulo é composto por um condensador e um díodo que é responsável por manter o condensador sempre carregado. Assim, o valor lido pelo microcontrolador será apenas o valor máximo da onda de tensão. Isto possibilita a utilização de frequências mais baixas de leitura para valores de frequência mais elevados. A montagem do rectificador de onda consiste num díodo em série com um condensador ligado à massa, tal como é representado na Figura 3-3.

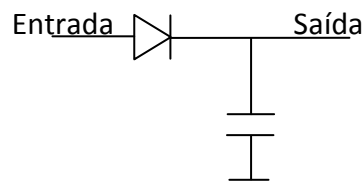


Figura 3-3 - Esquema de rectificador de onda.

3.1.1.3 Medidor de fase

O medidor de fase recebe as ondas de saída e de entrada do sensor e mede o atraso entre elas. Uma vez que a PLL é munida de diversos módulos sendo um deles o medidor de fase, não é necessário dimensionar um módulo com o mesmo fim em separado.

3.1.1.4 Microcontrolador

O microcontrolador é responsável por todo o funcionamento da unidade de leitura. Para além da gestão de funcionamento dos componentes da unidade de leitura, este integrado

realiza um primeiro tratamento de dados. Este tratamento consiste no cálculo dos valores de impedâncias com base nos valores lidos.

3.1.1.5 Apreciação da alternativa 1

Esta alternativa demonstrou-se muito complexa para implementação. A electrónica utilizada é muito extensa e propícia a muito ruído. O primeiro problema apresentado foi a implementação de um oscilador que permitisse um varrimento de frequências inferiores a 1Hz até 1MHz. O módulo de comutação de condensadores aplicado ao gerador trata-se de uma solução que apresenta o problema de não ser possível obter uma medição contínua ao longo de toda a gama, uma vez que é necessária a comutação de condensadores para obter o varrimento completo. Deste modo os algoritmos de tratamento de dados teriam de conseguir eliminar os erros nos períodos de transição, o que os tornaria mais complexos. O rectificador de onda é outro ponto crítico deste circuito, dado que tem um tempo constante de resposta o que torna complicado a medição de alterações bruscas de tensão.

A vantagem apresentada por esta alternativa deve-se a ser possível trabalhar directamente com os valores lidos sem ser necessária a utilização de algoritmos para obter a informação desejada.

3.1.2 Alternativa 2

Esta segunda alternativa baseia-se num conceito completamente distinto do anterior tendo em conta que se analisa discretamente o sinal. Nesta alternativa o sinal injectado na entrada do sensor não é varrido na frequência mas consiste em pulsos unitários. Este tipo de pulsos é o resultado do somatório de um vasto leque de frequências tornando possível o estudo da resposta do sensor em várias frequências em simultâneo. O esquema de blocos pensado para esta alternativa é bastante mais simples do que o da alternativa apresentada atrás e encontra-se representado esquematicamente na Figura 3-4.

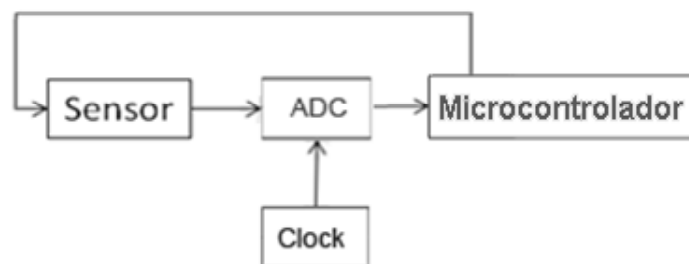


Figura 3-4 – Esquema geral do sistema de leitura, alternativa 2

3.1.2.1 Microcontrolador

Do mesmo modo que na abordagem anterior, o microcontrolador seria responsável por todo o funcionamento da unidade de leitura assim como algum tratamento de dados. No entanto, nesta abordagem, o microcontrolador ocupa-se do sinal de entrada do sensor. Para este sinal utiliza-se o seu “clock” interno que habitualmente é de 4MHz.

3.1.2.2 “Analog to Digital Converter” (ADC)

Este conversor é responsável pela codificação do sinal de saída do sensor em “bits” para que possa ser trabalhado pelo microcontrolador. A frequência de amostragem deste componente é elevada para que se consiga ter informação suficiente. Deste modo optou-se por uma arquitectura “Flash” que permite trabalhar a frequências de amostragem mais elevadas.

3.1.2.3 “Clock”

Uma vez que o ADC utilizado trabalha a uma frequência superior á do “clock” interno do microcontrolador, é necessário utilizar um “clock” externo conectado ao ADC com maior frequência para que este consiga codificar o sinal com mais pontos de amostragem.

3.1.2.4 *Apreciação da alternativa 2*

Esta alternativa tem uma electrónica muito mais simples que a anterior e por consequência mais imune a ruídos e interferências. A utilização de pulsos simplifica a tarefa de tratamento de ruído e permite obter a mesma informação com base em menos dados. Deste modo torna-se mais fácil armazenar e enviar a informação para o utilizador.

O contra desta alternativa passa pelos algoritmos necessários para tornar a percepção da evolução do sistema mais simples por parte do utilizador. Ao contrário da alternativa 1, este necessita de mais cálculos para o tratamento dos dados.

3.1.3 Conclusão

Estas duas alternativas apresentam princípios de funcionamento bastante distintos. A alternativa 1 tem como vantagem uma simples interpretação dos dados com baixo processamento, no entanto esta simplicidade reflecte-se num aumento de complexidade da electrónica associada. Uma electrónica complexa traz sempre várias desvantagens entre as quais o maior número de pontos críticos do sistema e por consequência maior ruído.

A alternativa 2 apresenta uma solução ao nível da electrónica bastante mais simples de implementar e menos permeável ao ruído. Em contra partido necessita de um poder de processamento mais elevado. Deste modo é possível obter amostras com menos ruído e de melhor qualidade, e tendo em conta que não é necessário efectuar nenhum varrimento na frequência, o tempo de análise do sensor é substancialmente mais curto.

Após uma busca de todos os componentes necessários para a implementação das duas alternativas, observou-se que a alternativa 2, dado o menor numero de componentes, é mais económica que a alternativa 1.

3.2 *Escolhas de sinais para análise do sensor*

Foram utilizados 3 sinais diferentes: onda sinusoidal, onda quadrada e pulsos periódicos. Com o estudo que se segue, pretende-se justificar a escolha do tipo de sinal mais indicado

tendo em conta a informação que transporta assim como a sua imunidade ao ruído. Por estas razões não é necessário definir as frequências de cada sinal para o próximo passo.

3.2.1 Onda sinusoidal

Com a utilização da onda sinusoidal o sinal é caracterizado no espectro de frequências como uma única frequência, as respostas obtidas pelo sensor apresentaram variações de ganho e de desfasamento. Na Figura 3-5 encontram-se representados os sinais de entrada, modo sinusoidal, e de saída quando o sensor é colocado numa solução de 0M e de 1M.

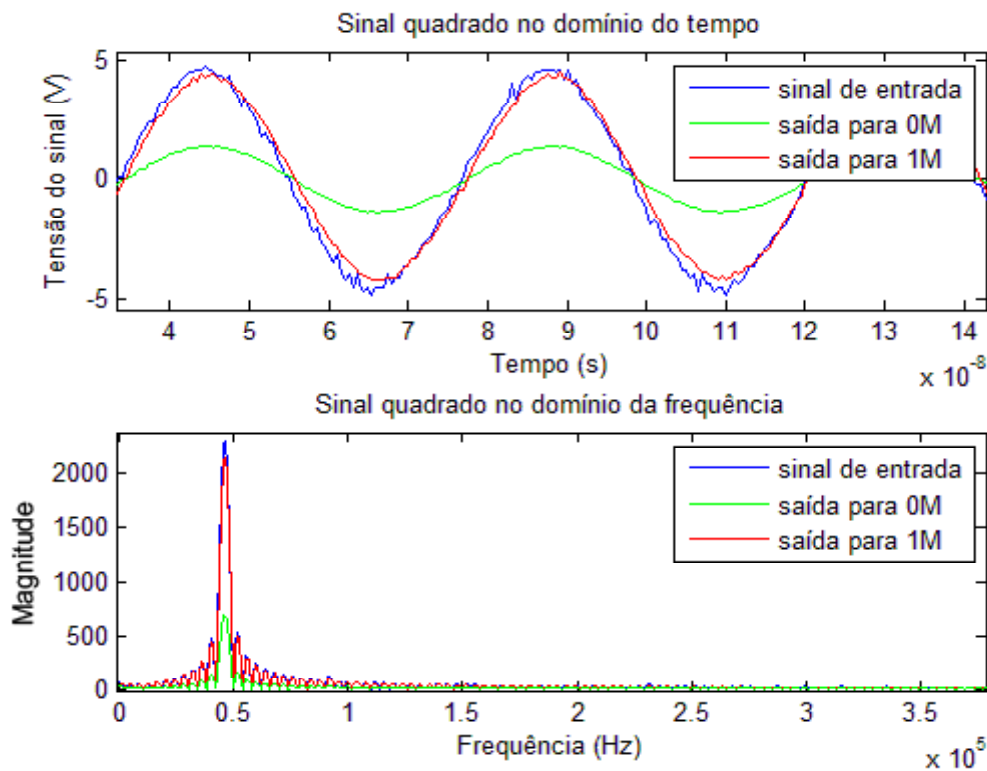


Figura 3-5 - Ondas sinusoidais de entrada e saída aplicada ao sensor quando imerso em soluções de NaCl com concentrações de 0M e de 1M representadas no domínio do tempo e da frequência.

De acordo com a Figura 3-5, a diminuição da concentração da solução iónica provoca no sinal saída uma redução de amplitude bastante acentuada. Conforme se utiliza concentrações de NaCl mais elevadas, a solução torna-se cada vez mais condutora permitindo assim obter um sinal mais forte na saída.

No domínio da frequência, o sinal é composto por apenas um pico de amplitude o que significa que a informação possível de se retirar do sensor é reduzida.

3.2.2 Onda quadrada

Tal como é mostrado na Figura 3-6 que contem o sinal de entrada e de saída do sensor quando mergulhado na solução aquosa de NaCl com 0M e 1M. Com a utilização de uma onda quadrada verifica-se o aumento de amplitude com a concentração e observa-se também uma alteração da forma da onda de entrada em relação à de saída quando o sensor é imerso na solução. Tendo em conta que a onda quadrada pode ser vista como uma soma de várias ondas sinusoidais, ou seja, compostas por várias frequências, pode-se atribuir a alteração de forma de onda a ganhos distintos para cada frequência utilizada para a criação da onda quadrada. A distorção apresentada na onda deve-se à elevada frequência utilizada tendo em conta o gerador de sinal disponível.

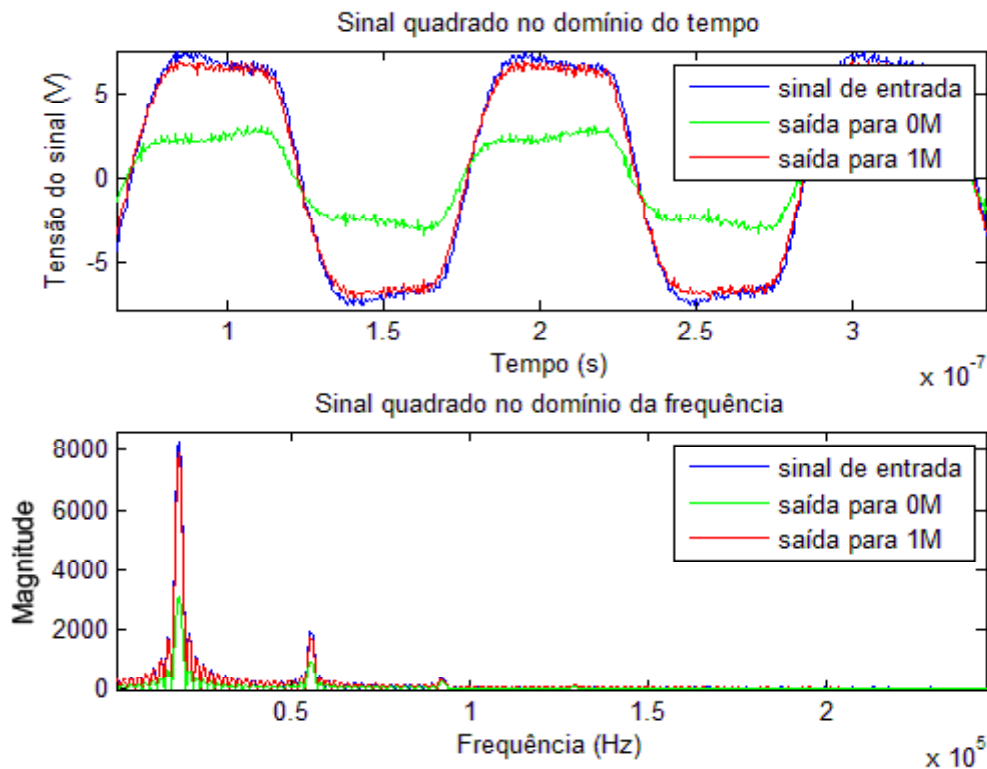


Figura 3-6 – Ondas quadradas de entrada e saída aplicada ao sensor quando imerso em soluções de NaCl com concentrações de 0M e de 1M representadas no domínio do tempo e da frequência.

Como é possível observar no domínio da frequência, a onda quadrada é composta por um mais que um pico de amplitude o que permite que a leitura do comportamento do sensor seja mais completa.

3.2.3 Pulsos

Para o terceiro tipo de onda pretendeu-se reproduzir um pulso à entrada do sensor de modo a obter um espectro de frequências para o estudo mais alargado. Para tal, mantendo o gerador em ondas quadradas, alterou-se o “duty cycle” para 10%. A Figura 3-7 representa os pulsos colocados à entrada assim como os obtidos à saída do sensor quando este se encontrava imerso nas soluções aquosas de NaCl com concentrações de 0M e 1M.

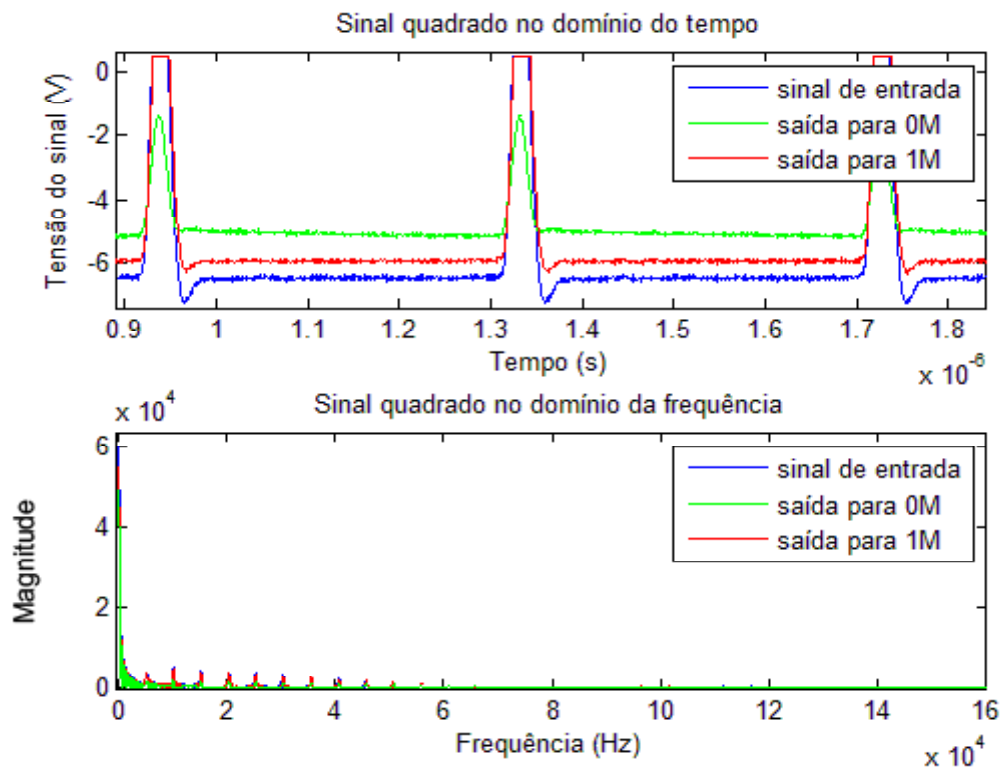


Figura 3-7 – Picos de entrada e saída aplicada ao sensor quando imerso em soluções de NaCl com concentrações de 0M e de 1M representadas no domínio do tempo e da frequência.

Na entrada de pulsos, a variação da tensão de saída do sistema permanece visível e concordante com os exemplos anteriores, na medida em que o sinal varia do mesmo modo de acordo com as mesmas concentrações.

A utilização de pulsos permite obter mais informação do nosso sistema devido à sua larga gama de frequências características, como é possível observar no domínio da frequência. Todo o tratamento destes resultados será apresentado em capítulos seguintes.

Na Tabela 3-1 encontram-se os ganhos medidos para os diferentes sinais estudados em soluções aquosas de NaCl de diferentes concentrações. Como se pode observar, os ganhos são muito semelhantes para as diferentes ondas permitindo afirmar que o tipo de onda utilizado não influencia a resposta do sensor. Observou-se também o aumento de ganho com o aumento de concentração de NaCl na solução. Este efeito está relacionado com o facto da solução utilizada ser iónica que é um tipo de solução muito condutora. Por se tratar de um meio condutor, a atenuação do sinal é muito reduzida.

Tabela 3-1 - Comparação de ganhos entre os diversos tipos de sinal estudados

	Concentrações de NaCl	
	0 Molar	1 Molar
Onda sinusoidal	0,2982	0,9211
Onda quadrada	0,3795	0,9426
Pulso	0,3831	0,9471

3.2.4 Conclusão

Neste capítulo foi apresentado um breve estudo de sinais a utilizar no estudo do sensor. Tendo em conta que o comportamento do sensor é independente do sinal que se coloca á entrada, foi necessário optar pelo sinal que pudesse transportar mais informação. Concluiu-se, portanto, que o comportamento do sensor não se altera com o tipo de sinal à entrada o que significa que as alterações provocadas nos sinais são semelhantes. Deste modo o sinal mais apropriado teria de ser constituído pelo maior número de frequências que após se terem representado no domínio da frequência se demonstrou ser o terceiro sinal apresentado, pulsos.

4 Métodos de tratamento de resultados

Neste capítulo serão apresentados os cálculos e os tratamentos efectuados com os dados experimentais medidos na saída do sensor assim como serão descritos dois modelos eléctricos equivalente e a criação da função de transferência (FT) com base nos dados experimentais.

4.1 Ruído do sinal

O ruído apresentado nos sinais deve-se a frequências mais elevadas existentes no sinal que irá afectar os cálculos de ganho como demonstraremos adiante. Com o intuito de eliminar o ruído, estudaram-se três métodos diferentes para a eliminação de ruído. Apesar da utilização de picos ser o meio escolhido para o estudo do sistema, no caso do ruído, as abordagens foram estudadas com a onda quadrada de modo a facilitar a sua visualização.

4.1.1 Método 1 – cálculo do pulso médio

O primeiro método de eliminação de ruído consistiu no cálculo da média entre todos os pulsos para cada amostra recolhida. Individualizaram-se os pulsos numa matriz com a função 'pulsos' (Anexo 7.3.7) e calculou-se a sua média pela função 'auto_acerto' que é um automatismo da função 'acerto' (Anexo 7.3.5). A Figura 4-1 mostra o sinal de entrada original e o sinal de entrada tratado por este método de eliminação de ruído.

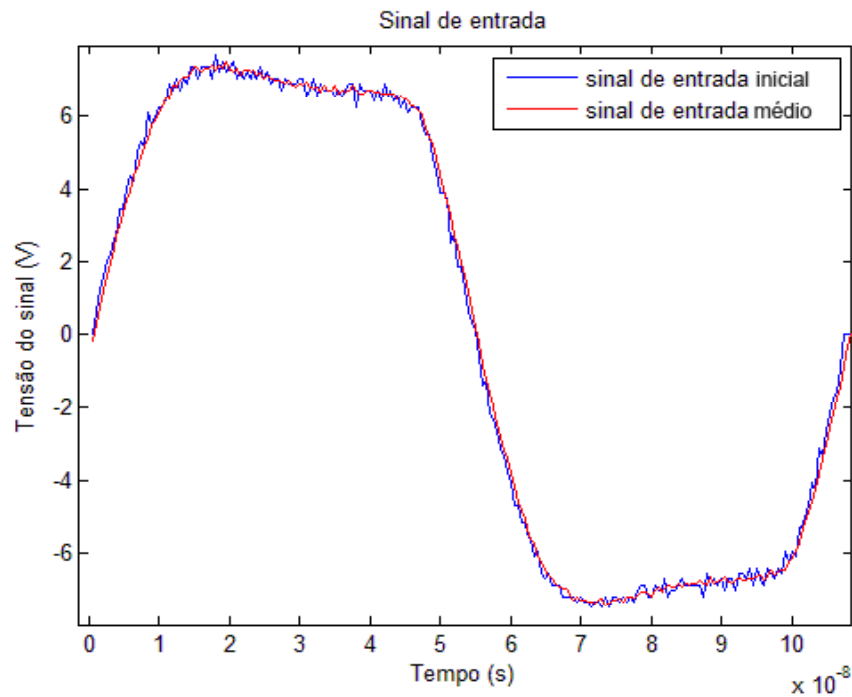


Figura 4-1 - Média dos pulsos; utilizou-se como exemplo pulsos de entrada

Como se pode observar da Figura 4-1, o pulso calculado tem menos imperfeições que o lido directamente do osciloscópio, no entanto, no domínio da frequência os resultados não são tão visíveis. Na Figura 4-2 estão representados o sinal de entrada original e o sinal de entrada tratado no domínio da frequência.

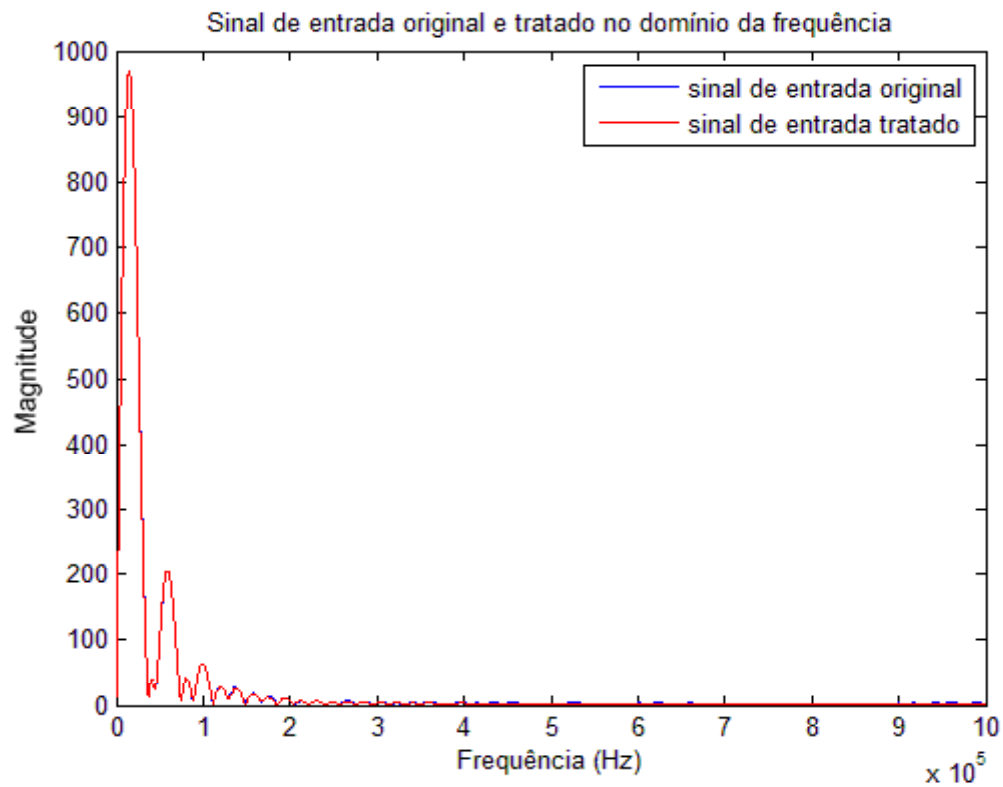


Figura 4-2 – Sinal de entrada original e tratado no domínio da frequência

Segundo o gráfico apresentado é possível observar uma ligeira diferença entre os dois sinais mais concretamente para frequências mais elevadas. Na Figura 4-3 estão traçados dois ganhos para o sensor. Para o ganho traçado a verde utilizaram-se os dados experimentais sem realizar nenhum tratamento de ruído. Para o ganho traçado a amarelo utilizaram-se os mesmos dados experimentais mas tratados através deste método de eliminação de ruído.

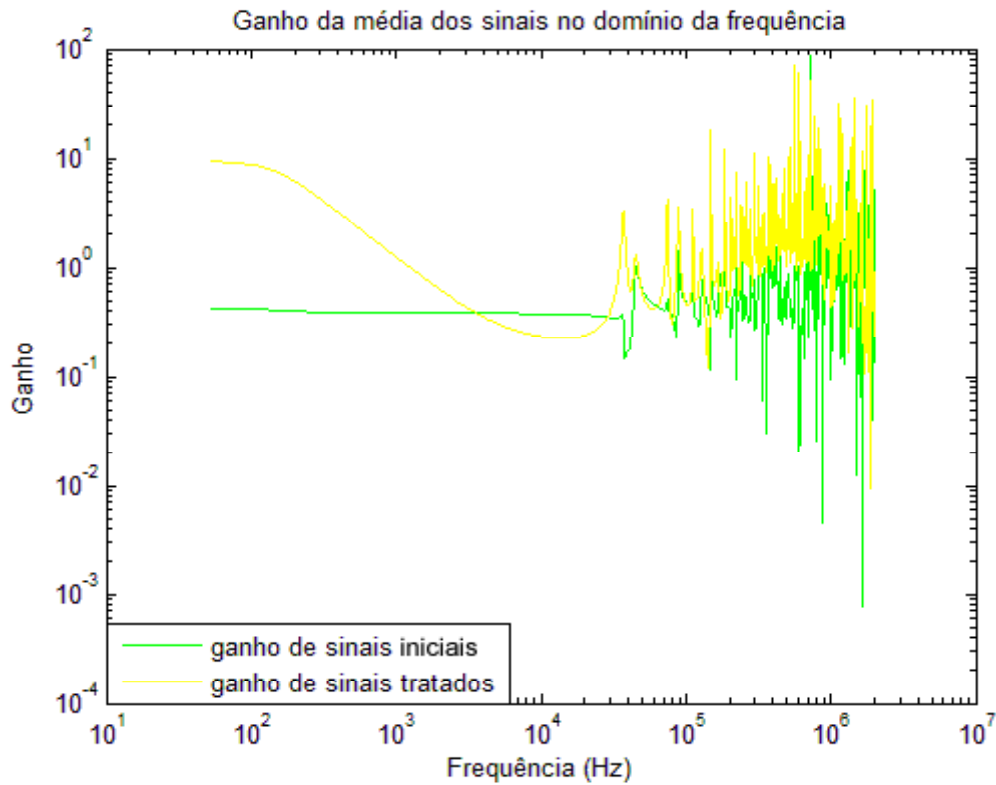


Figura 4-3 - Ganho do pulso exemplar e da média dos pulsos no domínio da frequência

Como se pode observar, apesar de a diminuição de ruído ser significativa não é possível retirar informação sobre o comportamento do sistema em todo o espectro pois a potência do ruído continua a ser demasiado elevada mascarando o comportamento do sensor para frequências mais elevadas.

4.1.2 Método 2 – criação de um filtro passa baixo

O segundo método utilizado passa pela criação de um filtro passa-baixo. Este filtro foi criado com as ferramentas existentes no software Matlab. A utilização do filtro passa-baixo ideal garante, ao contrário do método anterior, que todas as frequências altas são cortadas, no entanto a sua utilização provoca um visível atraso no sinal. Uma vez transformado para o domínio da frequência, este atraso não constitui um problema.

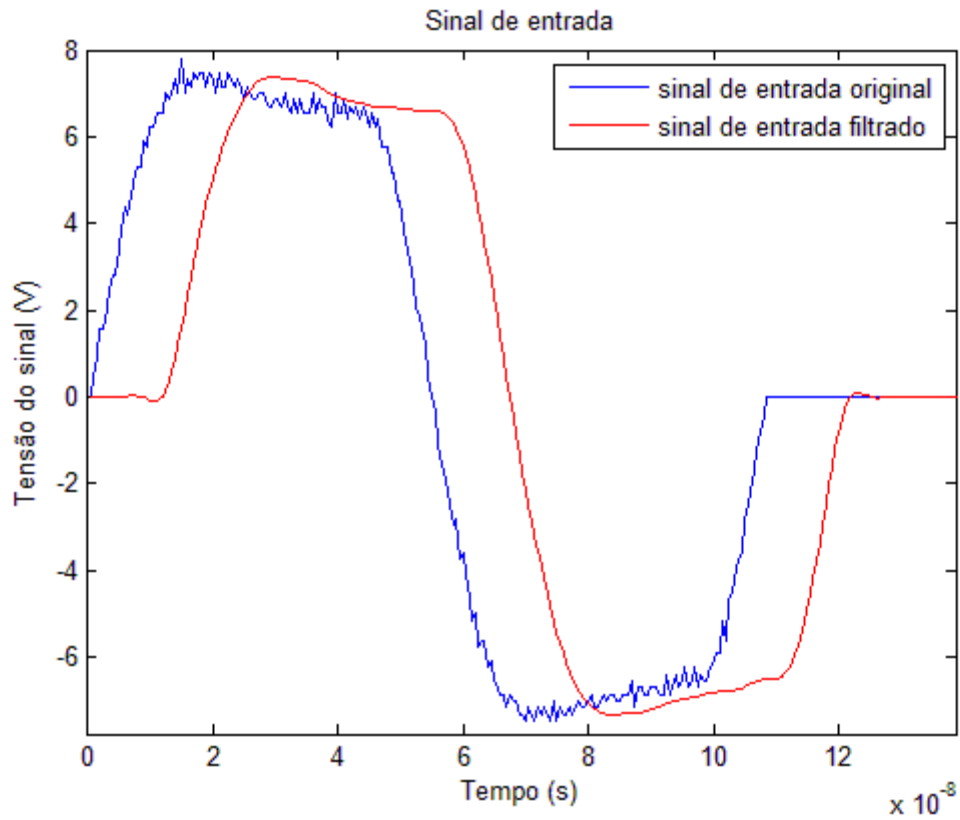


Figura 4-4 – Pulso filtrado; utilizou-se como exemplo pulsos de entrada

A Figura 4-4 mostra o pulso inicial medido experimentalmente e filtrado com um filtro passa baixo. Na Figura 4-5 mostra que as frequências mais baixas se mantêm inalteradas ao contrário das mais altas.

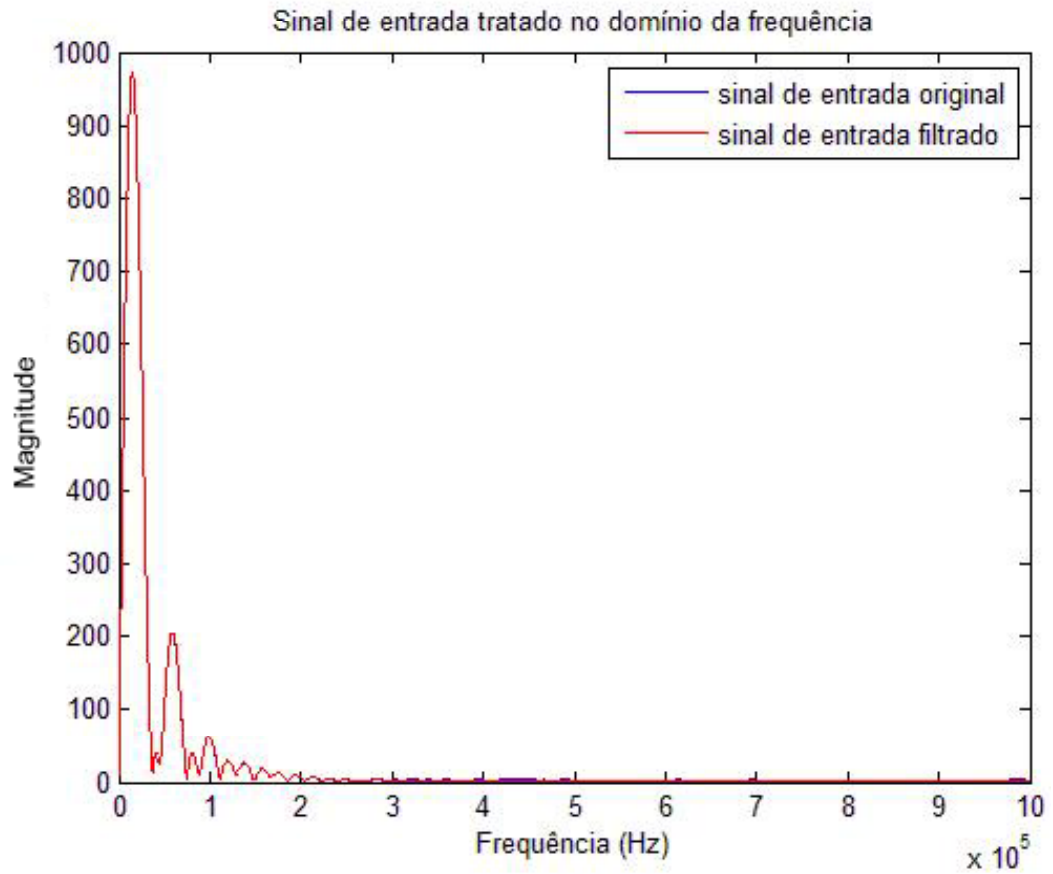


Figura 4-5 - Pulso exemplar e filtrado no domínio da frequência

Este segundo método apresenta menos deformação nas baixas frequências que o método anterior. No entanto traçaram-se, na Figura 4-6, os gráficos de ganho para o sensor.

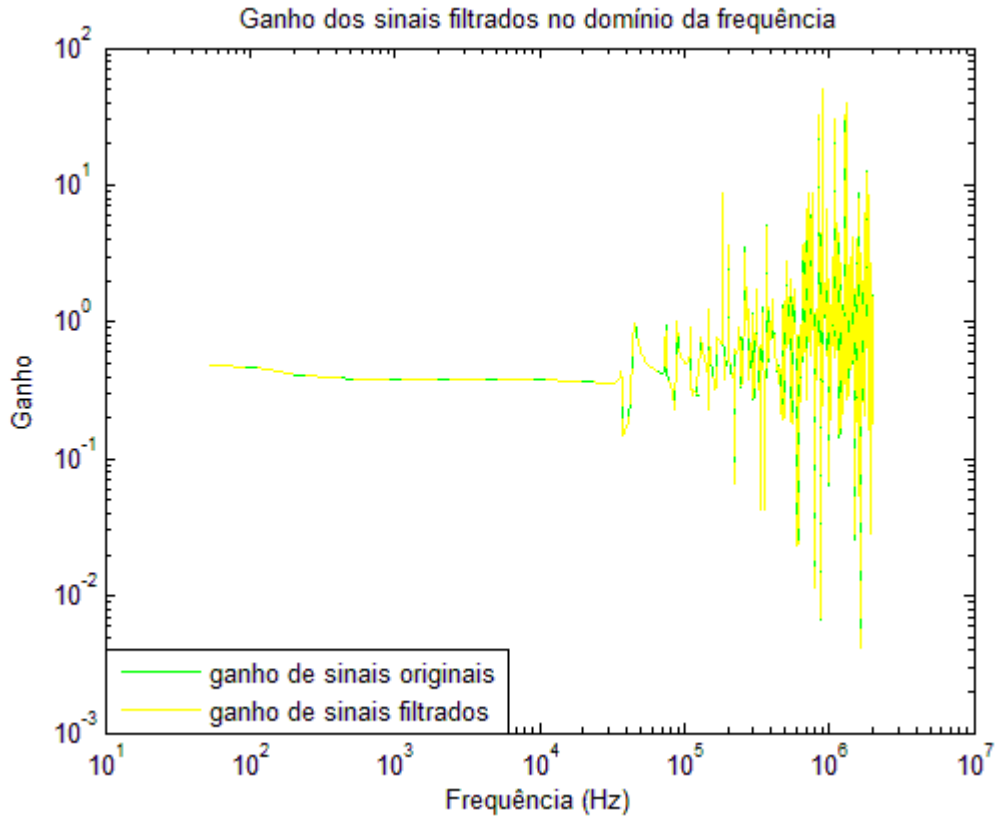


Figura 4-6 - Ganho do pulso exemplar e filtrado no domínio da frequência

Este método apresentou resultados menos eficazes relativamente ao anterior. Como se pode constatar, o ganho calculado não apresenta diferenças significativas em relação ao ganho calculado pelos sinais não filtrados. Foram testados diversos filtros sem sucesso. À medida que se ajustou o filtro para uma gama de frequências cada vez mais curta, o pulso tornava-se cada vez mais deformado e sua informação cada vez mais reduzida.

4.1.3 Método 3 – frequências características do sinal

O terceiro método nasceu da observação do espectro de frequências. Como é possível observar na Figura 4-7, os sinais utilizados são definidos por um número finito de frequências com potências mais elevadas que as restantes. Estas frequências, que chamaremos frequências características, permitem estudar o comportamento do sistema sem o distúrbio do ruído, que apenas se reflecte em altas frequências, como referido atrás. Por este motivo criou-se o algoritmo ‘buscaPico’ (Anexo 7.3.3). Aplicou-se o algoritmo ao sinal completo e obteve-se os valores de frequências listados na Tabela 4-1.

apenas em pulsos individuais. Através do mesmo código de cores dos gráficos passados, a verde utilizou-se directamente a amostra lida experimentalmente sem tratamento e a amarelo utilizaram-se apenas as frequências características apresentadas na Tabela 4-1.

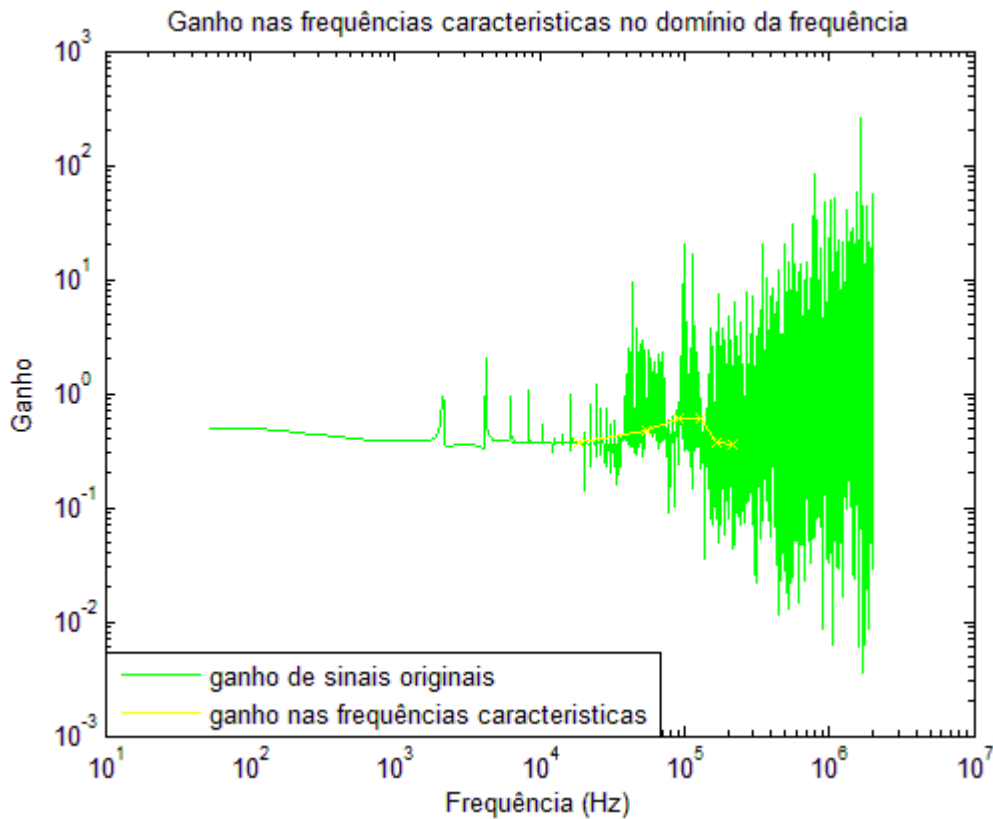


Figura 4-8 - Ganho calculado com base na amostra experimental completa traçado a amarelo, e a verde com base nas frequências características apresentadas na Tabela 4-1

Nesta situação observou-se apenas o ganho das frequências características ignorando assim as restantes que não têm significado para o comportamento do sensor.

Dados estes três exemplos de tratamento de ruído, optou-se pela utilização deste último por apresentar melhores resultados e utilizar menos recursos de processamento em relação ao outro dois métodos apresentados.

Para demonstração deste subcapítulo utilizou-se a onda quadrada definida por apenas cinco frequências características. O ganho traçado no gráfico da Figura 4-8 contém pouca informação, por esse motivo, para a continuação do estudo utilizaram-se picos como sinal de entrada pois estes são compostos por mais frequências características possibilitando assim ter mais informação sobre o sensor.

4.1.4 Conclusão

Os métodos estudados para a eliminação de ruído são indicados para eliminar as perturbações em altas frequências. Como se pode observar no método 1, Figura 4-2, e no método 2, Figura 4-5, a potência nas frequências mais elevadas foi eliminada com sucesso. No entanto, nas frequências mais baixas, o cálculo da média dos pulsos provoca alguma distorção do sinal, o que não acontece utilizando um filtro passa-baixo. Apesar da utilização destes métodos de limpeza de sinal, os gráficos de ganho traçados continuavam a apresentar demasiadas oscilações dificultando a leitura do comportamento do sensor. Para solucionar este problema propôs-se o método 3 que consiste em seleccionar apenas as frequências de maior potência (denominadas atrás de frequências características) de modo a conseguir traçar um gráfico de ganho do respectivo comportamento do sensor de modo limpo e sem ruído. Este último método demonstrou-se ser o mais eficaz por ser feita uma selecção dos pontos mais importantes (frequências com maior potência) da resposta do sensor, permitindo que interferências mais suaves no sinal, não sejam apresentadas, dando origem a uma representação mais limpa.

4.2 **Análise do sensor**

De acordo com o estudo apresentado atrás, traçou-se o ganho do sensor de acordo com as diferentes concentrações utilizadas, Figura 4-9. Desta figura pode constatar-se que o ganho do sensor aumenta com a subida da concentração de NaCl na solução aquosa.

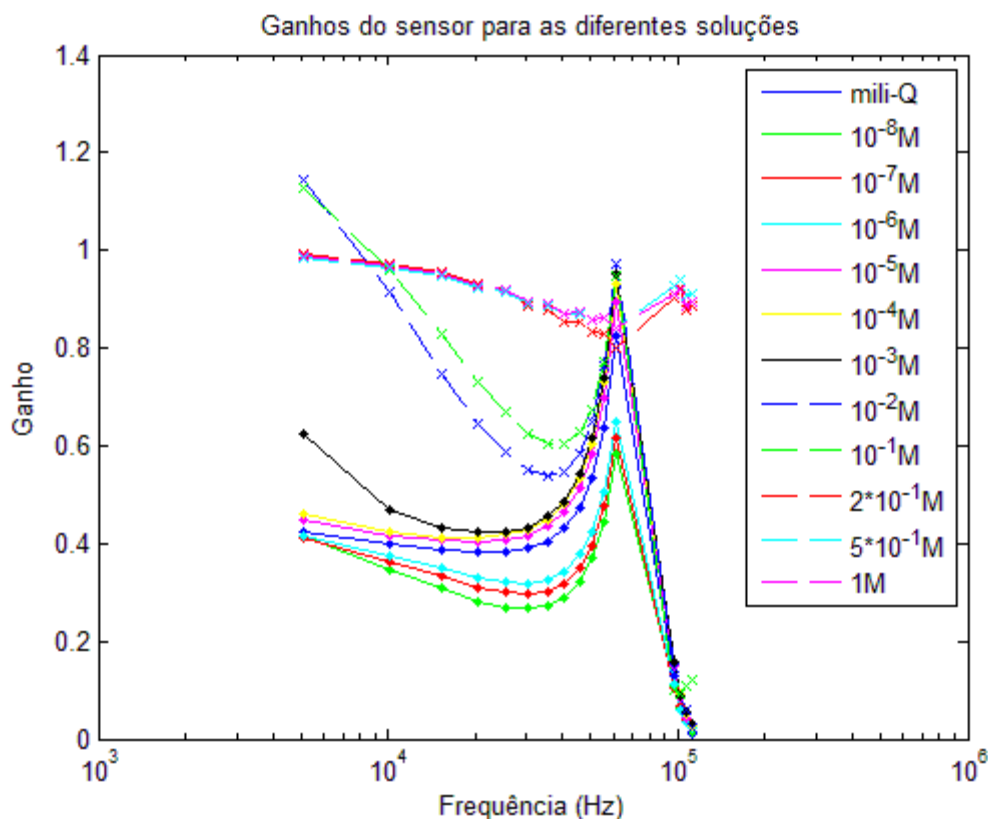


Figura 4-9 - Análise do ganho em função da frequência para diferentes valores de concentração de NaCl. As linhas apresentadas são guias de olho para que se torne mais simples observar a sua evolução

É possível observar que existem dois casos diferentes que se destacam na figura. Em primeiro lugar é possível verificar que para as concentrações de 0,2M; 0,5M e 1M o sensor encontra-se em saturação por se assemelharem a rectas horizontais em torno do ganho unitário. De acordo com Ferreira (Ferreira 2008) este facto deve-se à influência do sal (NaCl) no pH das soluções que por sua vez influencia o grau de ionização do PAZO, só assim é possível justificar que o processo de adsorção de moléculas de PAZO é dependente da concentração de sal e que acima de 0,1M a concentração de sal deixa de influenciar o crescimento de PAZO. Em segundo lugar observa-se que, ao contrário do que se esperava, a curva traçada para a água mili-Q (água pura) não é a de ganho inferior para nenhuma das frequências estudadas. O mesmo efeito também se encontra presente na Tabela 2-1 criada na sequência do estudo da capacitância do sensor.

4.2.1 Cálculo da FT para um modelo teórico – exemplo 1

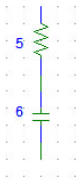
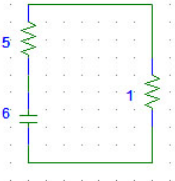
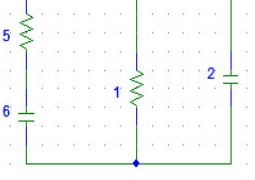
O modelo teórico utilizado para os seguintes cálculos foi proposto por D M Taylor e A G Macdonald (Taylor & Macdonald 1987) previamente apresentado na Figura 2-8, o sensor

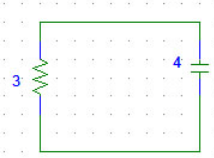
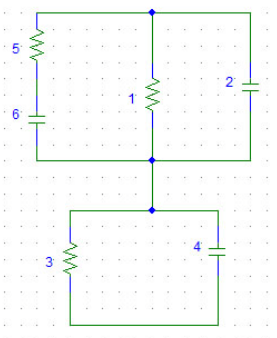
utilizado neste artigo é composto por um transdutor de eléctrodos interdigitais sobre o qual são depositadas duas camadas. A primeira refere-se a uma camada isolante e a segunda a uma camada dupla de PVC depositada pela técnica de Langmuir-Blodgett (LB).

De acordo com Taylor e Macdonald, cada componente eléctrico representado no circuito atrás representado está relacionado directamente com as propriedades físicas do filme. Assim sendo R1 a resistência presente na transferência de carga entre o isolante e o eléctrodo; C2 a capacidade que traduz o efeito capacitivo do eléctrodo interdigital; R3 a efeito resistivo provocado pelo isolante; C4 a efeito capacitivo provocado pelo isolante; R5 a efeito resistivo da reposta iónica e C6 a efeito capacitivo da resposta iónica.

Para calcular a FT do circuito começou-se por calcular a impedância total do circuito. Como tal, analisou-se o circuito por troços de acordo com a Tabela 4-3, onde se encontram listados os troços, as designações, os esquemas e expressões correspondentes.

Tabela 4-3 - Desenvolvimento da função de transferência do circuito equivalente

Troço	Designação	Esquema	Expressão matemática
A	Troço R ₅ C ₆		$R_6 + \frac{1}{j\omega C_5}$
B	Troço R ₅ C ₆ paralelo com R ₁		$\frac{\left(R_6 + \frac{1}{j\omega C_5}\right) * R_1}{R_1 + R_6 + \frac{1}{j\omega C_5}}$
C	Troço R ₅ C ₆ paralelo com R ₁ e com C ₂		$\frac{\frac{R_1 * R_6 * j\omega C_5 + R_1}{j\omega C_2}}{j\omega C_5 * (R_1 + R_6 + 1) + \frac{1}{j\omega C_2}}$

D	Paralelo de R_3 com C_4		$\frac{\frac{R_3}{j\omega C_4}}{R_3 + \frac{1}{j\omega C_4}}$
E	Circuito completo		$\frac{R_1 * R_6 * j\omega C_5 + R_1}{-\omega^2 * C_5 * C_2 (R_1 + R_6 + 1) + 1} + \frac{R_3}{j\omega C_4 * R_3 + 1}$

De modo a simplificar a leitura substituiu-se $j\omega$ por s e obteve-se a seguinte equação.

$$\frac{s^2 * C_5 * R_3 (R_1 * R_6 * C_4 + C_2 (R_1 + R_6 + 1)) + s (C_4 * R_3) + (R_1 + R_3 + R_1 * R_6 * C_5)}{s^3 (R_3 * C_2 * C_4 * C_5 (R_1 + R_2 + 1)) + s^2 (C_5 * C_2 (R_1 + R_6 + 1)) + s (R_3 * C_4) + 1} \quad \text{(Eq.4-1)}$$

Do desenvolvimento das equações do modelo apresentado na Tabela 4-3, obteve-se a equação de ganho atrás apresentada. Como se pode observar na equação 4-1, a soma dos graus do polinómio do denominador e do numerador indica que a equação apresentada é composta por cinco factores. De acordo com o explicado no capítulo Espectroscopia de impedância pode-se concluir que o esquema equivalente apresentado é definido por cinco factores, sejam eles pólos ou zeros.

4.2.2 Cálculo da FT para um modelo teórico – exemplo 2

Este segundo modelo estudado baseia-se num sensor que apenas difere do anterior por não ter uma primeira camada de isolante. Segundo o artigo (Zou, Kai et al. 2007), o esquema eléctrico equivalente é mais simples que o anterior como se pode observar na Figura 4-10.

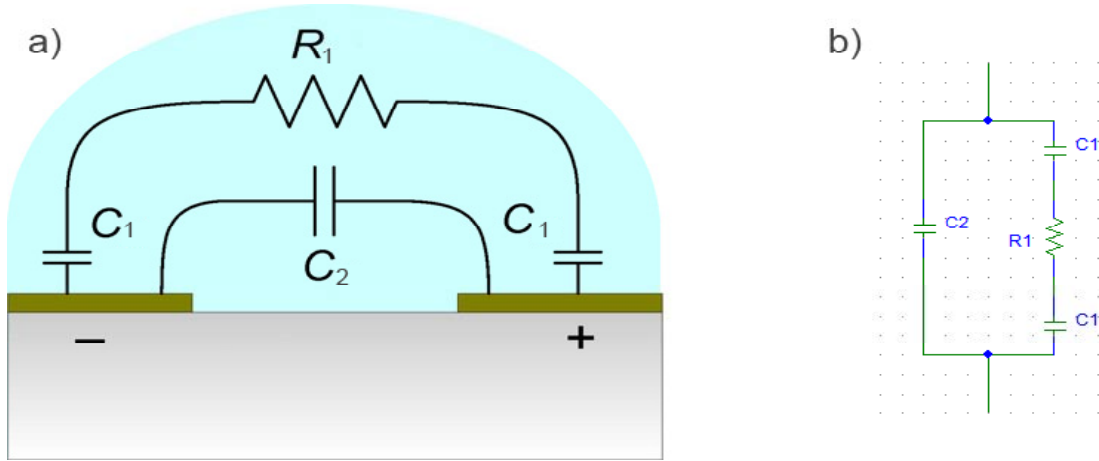


Figura 4-10 - Modelo eléctrico equivalente de acordo com o artigo [32] á direita (b) e á esquerda ilustração representativa (a)

De acordo com este esquema o sensor é definido por três efeitos, o primeiro é a capacitância entre os eléctrodos e a solução em que se encontram imersos, o segundo refere-se à capacitância entre os eléctrodos de cargas oposta, o terceiro, para finalizar, corresponde à resistividade da solução que constitui o meio envolvente.

Tabela 4-4 - Desenvolvimento da função de transferência do circuito equivalente de acordo com o artigo (Zou, Kai et al. 2007)

Troço	Designação	Esquema	Expressão matemática
A	Troço R_1C_1		$R_1 + \frac{1}{j\omega C_1}$
B	Troço R_1C_1 serie com C_1		$\frac{j\omega C_1 R_1 + 2}{j\omega C_1}$
C	Troço B paralelo com C_2		$\frac{(j\omega)^2 C_1 * C_2 * (R_1 + 2)}{(j\omega)^2 C_1 * C_2}$

A equação desenvolvida para o modelo teórico 2 é a seguinte.

$$\frac{s^2 C_1 * C_2 * (R_1 + 2)}{s^2 C_1 * C_2} \quad (\text{Eq.4-2})$$

Como se pode observar na equação 4-2, a soma dos graus do polinómio do denominador e do numerador indica que a equação apresentada é composta por cinco factores. De acordo com o explicado no capítulo Espectroscopia de impedância pode-se concluir que o esquema equivalente apresentado é definido por cinco factores, sejam eles pólos ou zeros.

4.2.3 Conclusão

Quando comparados os esquemas eléctricos equivalentes com as respectivas equações, conclui-se que o número de componentes apresentados é igual ao número de factores existentes nas equações. Uma vez que cada componente representa uma interface entre dois materiais diferentes presentes no sistema do sensor, então pode-se afirmar que o número de factores presente na função de transferência está intimamente relacionado com o número de superfícies de contacto entre os diferentes materiais.

4.3 Modelo fraccional

Para o cálculo do modelo matemático que represente o comportamento do sensor utilizaram-se algoritmos baseados no método de Levy (Valerio and da Costa 2005) que permite calcular os coeficientes de uma FT com base na sua resposta em frequência. Estes algoritmos foram desenvolvidos e melhorados de acordo com quatro metodologias diferentes de modo a desenvolver o algoritmo utilizado neste trabalho. A FT seguiu o seguinte modelo de equação:

$$\frac{A_{(1)}s^{a \times Q} \times A_{(2)}s^{(a-1) \times Q} \times \dots \times A_{(a)}s^{0 \times Q}}{B_{(1)}s^{b \times Q} \times B_{(2)}s^{(b-1) \times Q} \times \dots \times B_{(b)}s^{0 \times Q}} \quad (\text{Eq.4-3})$$

Os valores de comensurabilidade estão representados por Q e as variáveis *a* e *b* definem os graus do polinómio superior e inferior.

Observou-se que os modelos criados com base nestes algoritmos não eram estáveis e de acordo com a ferramenta visual fornecida, os modelos não conseguiam seguir os valores, pois a resposta obtida pela simulação do modelo criado não se aproximava nem em forma nem em amplitude.

Segundo a equação modelo utilizada, os expoentes utilizados são proporcionais entre si, o que implica que todos os pólos e zeros influenciam o comportamento do sensor do mesmo modo. Como foi apresentado no capítulo anterior com a apresentação de circuitos equivalentes, os pólos e zeros estão relacionados com as interfaces entre os diferentes materiais. Isto implica que os expoentes associados a cada pólo ou zero são independentes entre si. Dado isto, optou-se por calcular os modelos manualmente.

4.3.1 Cálculo da FT manualmente

A equação modelo utilizada para a FT:

$$FT = \text{ganho} \times (j\omega + A)^a \times (j\omega + B)^b \times (j\omega + C)^c \times (j\omega + D)^d \times (j\omega + E)^e \quad (\text{Eq.4-4})$$

Para conseguir dimensionar esta FT, os valores medidos no analisador de impedância foram convertidos para a escala logarítmica.

Quando comparados os exemplos de diagramas de bode experimentais com o do circuito equivalente, conclui-se que os factores necessários para definir uma função de transferência para o sensor, tem um efeito na variação de fase bastante suavizado. Os factores utilizados para o circuito equivalente forçam a fase a desviar-se, aproximadamente, 90° para valores positivos (caso se trate de um zero) ou para valores negativos (caso se trate de um pólo). Uma vez que nas medições experimentais as variações de fase são mais baixas, implica que o modelo indicado a aplicar ao sistema é um modelo fraccional.

Uma vez que a relação entre os declives dos pólos e zeros não têm relação directa com os expoentes da função, calcularam-se os modelos fraccionais mais aproximados com base em ensaio e erro. Deste modo obtiveram-se os resultados representados na Figura 4-11 para a concentração de 0M, na Figura 4-12 para a concentração de 0,1M e na Figura 4-13 para a concentração de 1M. As tabelas Tabela 4-5, Tabela 4-6 e Tabela 4-7 apresentam os valores dos coeficientes e expoentes utilizados para a criação dos modelos equivalentes de simulação. Para o cálculo destes valores não foram utilizadas quaisquer ferramentas ou teoremas matemáticos. A sua obtenção proveio da observação dos diagramas de bode já apresentados no capítulo Espectroscopia de impedância com base no método de tentativa e erro.

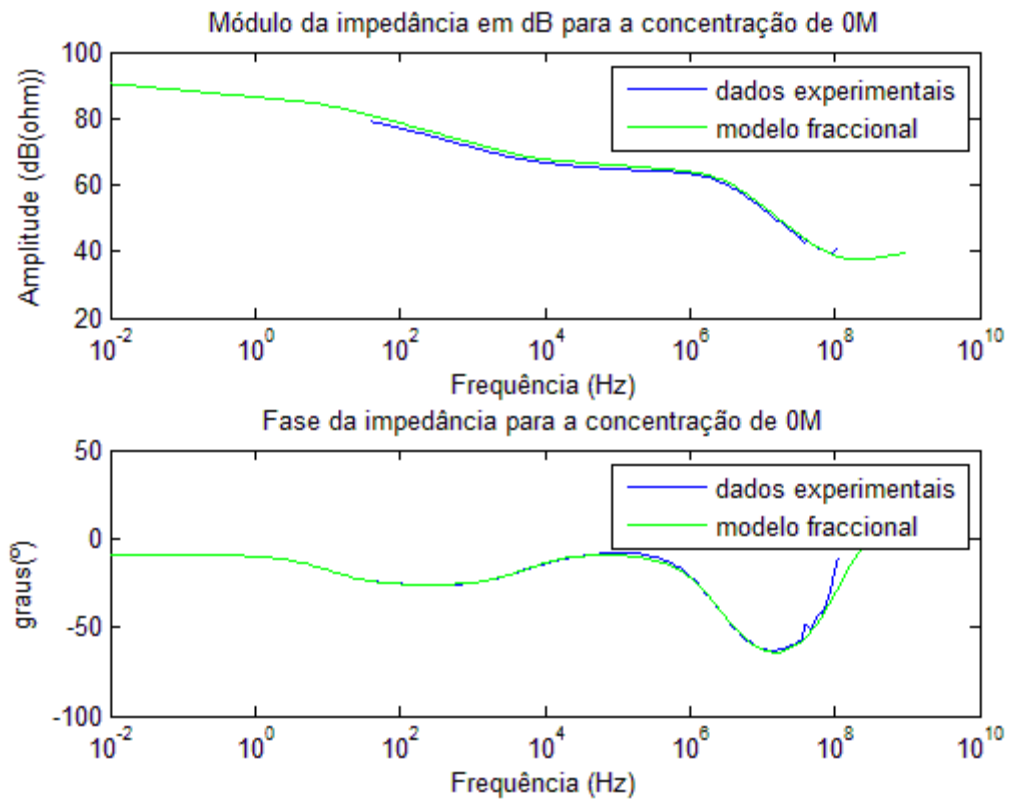


Figura 4-11 - Simulação do modelo fraccional para a concentração de 0M

Tabela 4-5 – Coeficientes da FT para concentração de 0M

Frequências		Expoentes
0	Hz	-0,1
10	Hz	-0,2
5,8	kHz	0,22
3	MHz	-0,85
90	MHz	1,15
Ganho		1

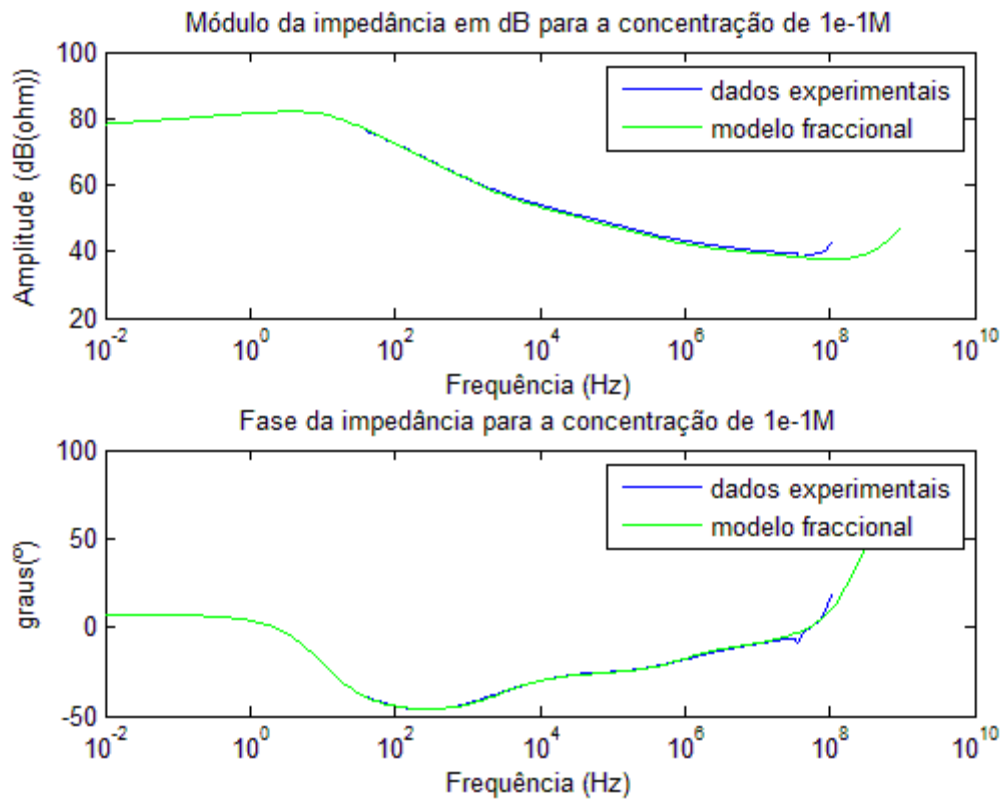


Figura 4-12 - Simulação do modelo fraccional para a concentração de $10^{-1}M$

Tabela 4-6 – Coeficientes da FT para concentração de $10^{-1}M$

Frequências		Expoentes
0	Hz	0,08
10	Hz	-0,62
3,1	kHz	0,25
1	MHz	0,18
40	MHz	1,4
Ganho		5,00E-10

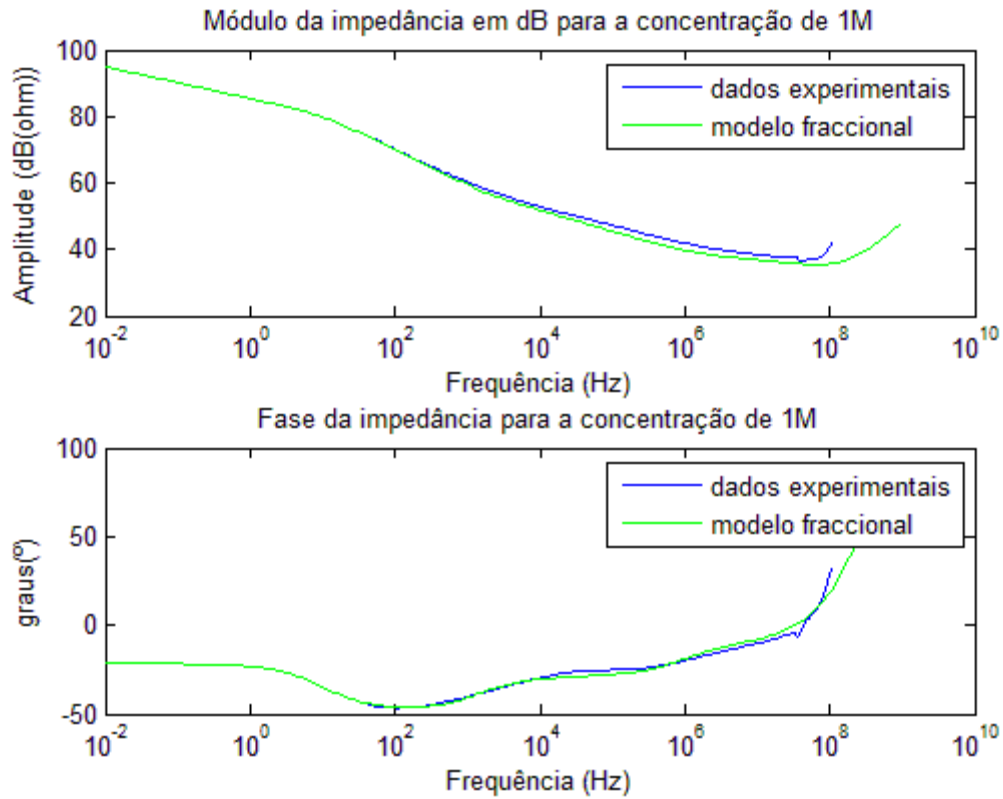


Figura 4-13 - Simulação do modelo fraccional para a concentração de 1M

Tabela 4-7 – Coeficientes da FT para concentração de 1M

Frequências		Expoente
0	Hz	-0,24
10	Hz	-0,3
1,5	kHz	0,22
1	MHz	0,21
20	MHz	1,1
Ganho		3,00E-07

De modo a simplificar a comparação dos valores apresentados nas tabelas Tabela 4-5, Tabela 4-6 e Tabela 4-7 foram criadas a Tabela 4-8 e a Tabela 4-9 de onde se pode observar que os valores que constituem os factores mais elevados vão diminuindo de valor com o aumento da concentração de NaCl na solução aquosa. No que se refere aos expoentes (Tabela 4-9) e ao ganho do sistema, a evolução não se mostra constante. No entanto estão concordantes com as medições realizadas para o estudo do efeito capacitivo que como se observou a variação do efeito capacitivo não acompanhou o aumento da concentração da solução.

Outro efeito observado foi a passagem de zeros a pólos e vice-versa nos casos dos factores 1 e 4.

Tabela 4-8 – Tabela de comparação da frequência dos factores das FT para diferentes concentrações de NaCl

Concentração de NaCl	Frequências				
	Factor 1 (Hz)	Factor 2 (Hz)	Factor 3 (kHz)	Factor 4 (MHz)	Factor 5 (MHz)
0M	0	10	5,8	3	90
0,1M	0	10	3,1	1	40
1M	0	10	1,5	1	20

Tabela 4-9 - Tabela de comparação dos expoentes dos factores e ganhos das FT para diferentes concentrações de NaCl

Concentração de NaCl	Expoentes					Ganho
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	
0M	-0,1	-0,2	0,22	-0,85	1,15	1
0,1M	0,08	-0,62	0,25	0,18	1,4	$5 \cdot 10^{-10}$
1M	-0,24	-0,3	0,22	0,21	1,1	$3 \cdot 10^{-7}$

Uma vez que os factores e respectivos expoentes da FT estão directamente relacionados com a interface física entre os diferentes materiais envolvidos no sistema do sensor, com o auxílio da Tabela 4-8 e da Tabela 4-9, conclui-se que a alteração das propriedades do meio envolvente provoca alterações directas nos factores assim como no seu peso na FT. É também possível observar que estas alterações não são iguais para todos os factores podendo assim concluir quais traduzem a interface entre o sensor e o meio aquoso envolvente.

4.3.2 Validação dos modelos calculados

Para a validação destes modelos compararam-se os valores de saída medidos com as respostas dos modelos dada a mesma entrada através da Figura 4-14 para a concentração de 0M, da Figura 4-15 para a concentração de 0,1M e da Figura 4-16 para a concentração de 1M. Como é possível observar nos seguintes gráficos, o ganho estático utilizado nos modelos não é o adequado.

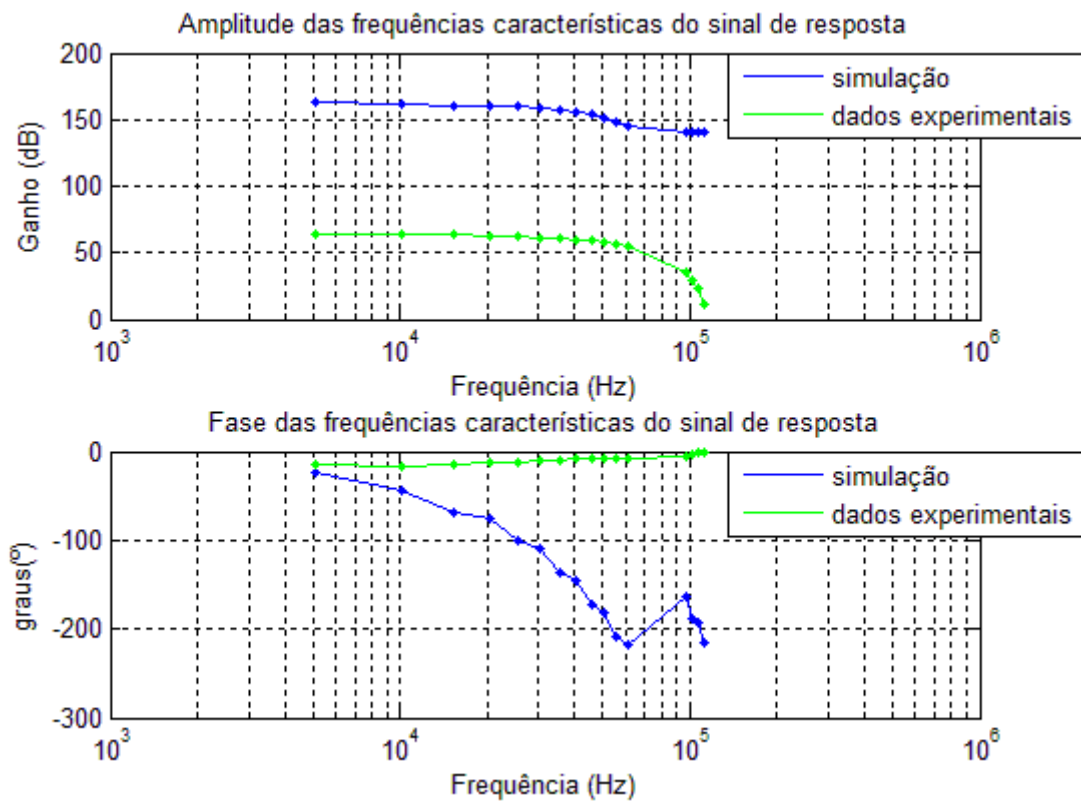


Figura 4-14 - Sinal medido da resposta do sensor e da simulação do modelo criado para a concentração de 0M; as linhas traçadas são guias de olho para facilitar a sua leitura

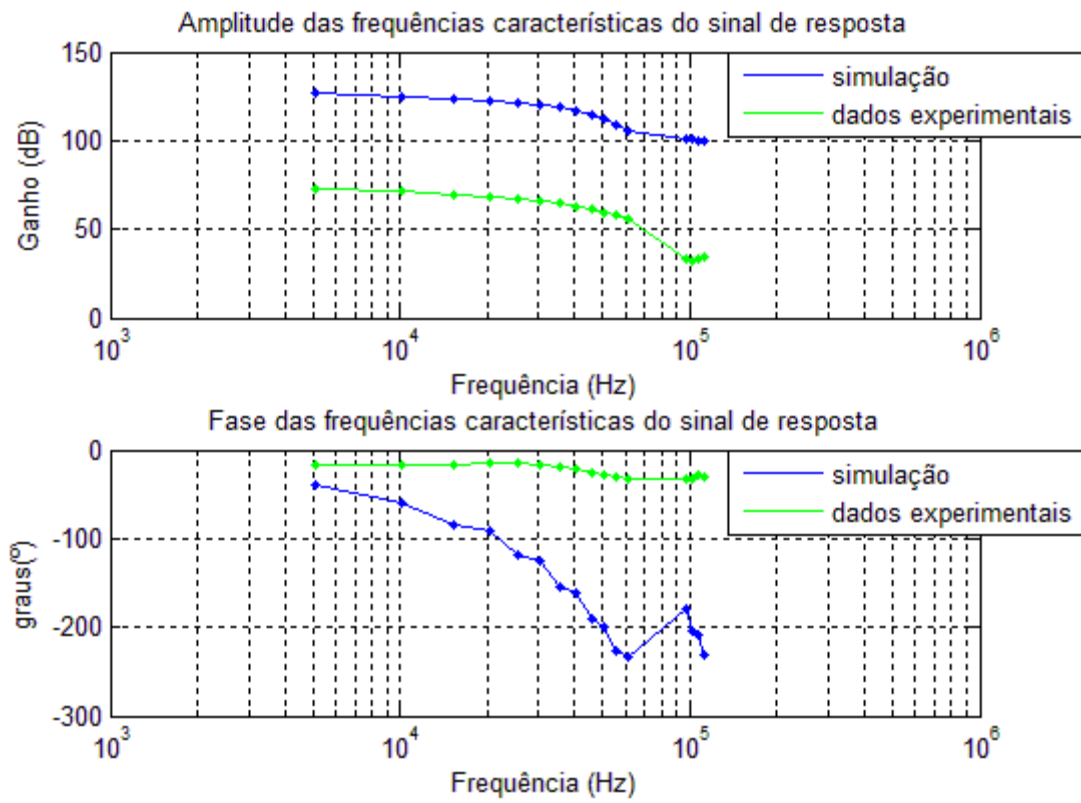


Figura 4-15 - Sinal medido da resposta do sensor e da simulação do modelo criado para a concentração de 0,1M; as linhas traçadas são guias de olho para facilitar a sua leitura

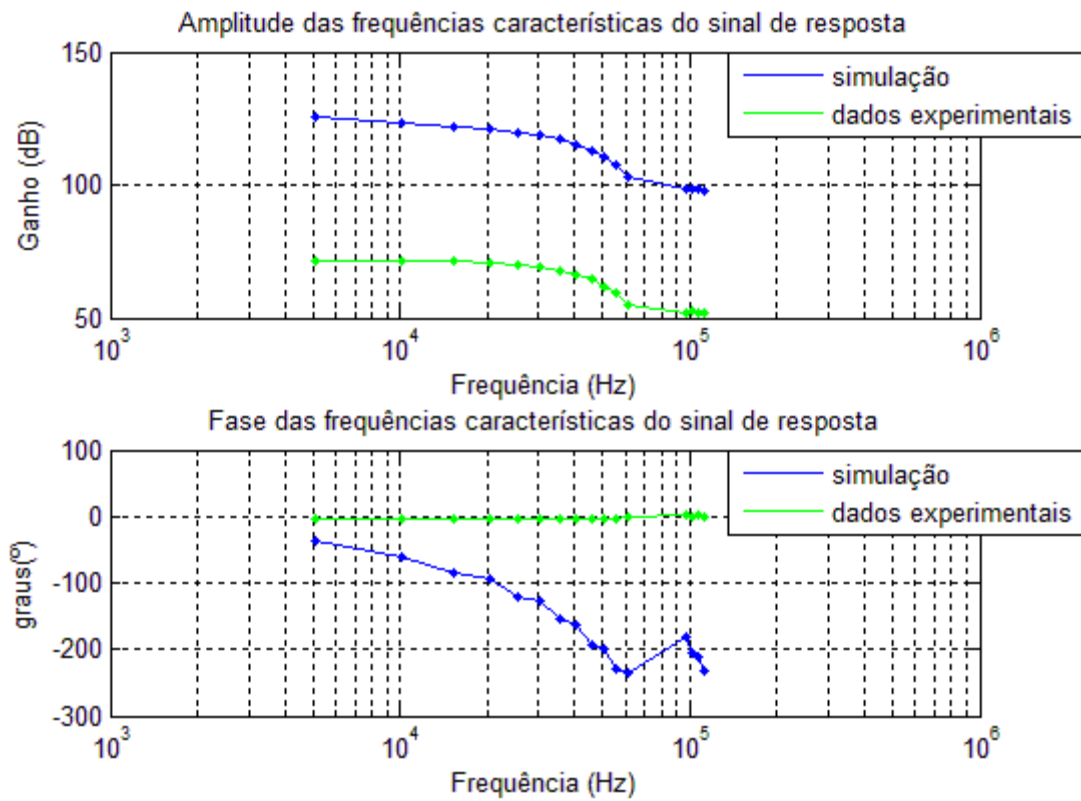


Figura 4-16 - Sinal medido da resposta do sensor e da simulação do modelo criado para a concentração de 1M; as linhas traçadas são guias de olho para facilitar a sua leitura

Após traçados os gráficos, observou-se que a fase simulada não segue a fase medida experimentalmente, no entanto não apresenta qualquer problema pois a amplitude da resposta permite fazer a identificação da concentração da solução. O ganho apresentado na simulação e nas medidas encontram-se deslocados o que indica que os ganhos estáticos dos modelos não são os correctos.

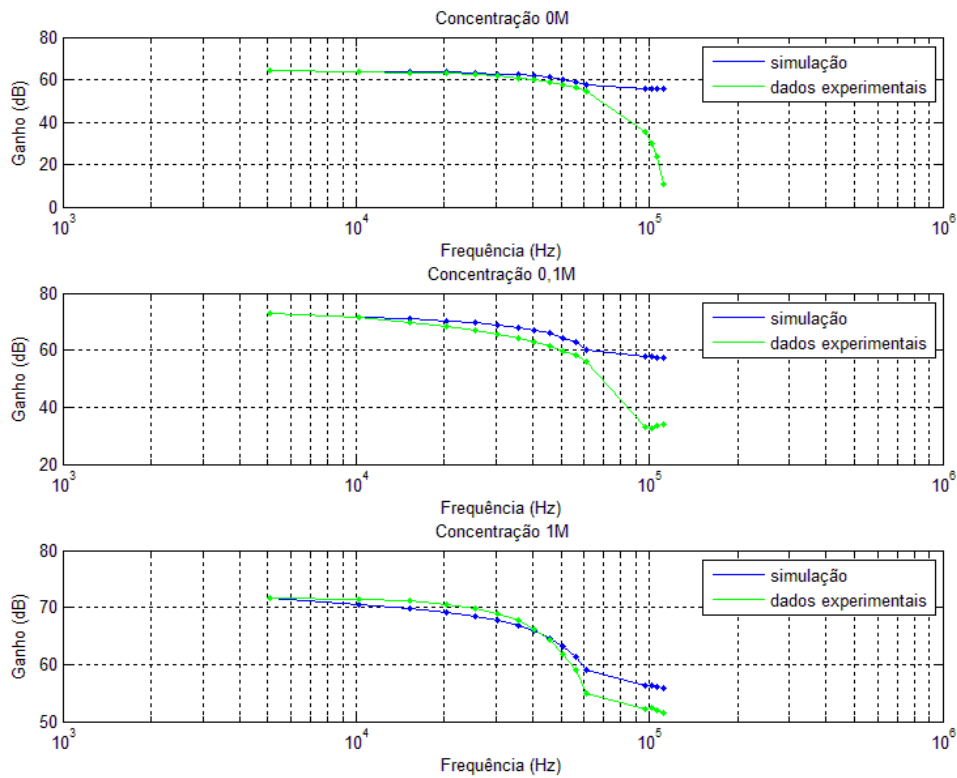


Figura 4-17 – Respostas medidas experimentalmente e calculadas pelos modelos para as concentrações de 0M, 0,1M e 1M

Através dos gráficos apresentados na Figura 4-17, verificou-se que as evoluções das respostas dos modelos calculados seguem aproximadamente os valores medidos experimentalmente para frequências mais baixas. No caso das frequências mais elevadas as respostas diferem muito o que indica que os factores responsáveis por frequências mais elevadas não estão bem calculados. Os erros apresentados devem-se ao facto dos modelos não terem sido calculados de forma sistemática. Apesar dos modelos calculados apresentarem respostas com erro, observou-se que a evolução da resposta simulada e da resposta medida tendem para a mesma forma.

4.3.3 Conclusão

O modelo de equação do tipo fraccional demonstrou-se o indicado para este tipo de sistemas, pois permite uma aproximação dos dados experimentais através de dois argumentos para cada factor. O processo de optimização da equação FT para por uma

primeira identificação do número de factores e em seguida na busca dos dois parâmetros que os definem.

Um dos parâmetros refere-se a uma frequência central cada declive. A escolha deste valor permite identificar a posição da gama de frequências, correspondente a duas décadas, com declive não nulo. O segundo parâmetro representa o próprio declive. Com esta abordagem, a distinção dos conceitos de pólos e zeros deixa de ser importante, pois uma vez que este se identifica pelo sinal do expoente que pode variar consoante as propriedades dos materiais. Nesta situação torna-se muito simples zeros passarem a pólos e pólos a zeros.

5 Conclusão

Foram realizadas várias medições no decorrer deste projecto que permitiram concluir que o sistema não sofreu degradação ao longo de todo o processo o que indica que estamos em presença de um sistema estável.

No que se refere ao estudo do sensor efectuaram-se diversas medições. Um efeito estudado deste sensor foi o efeito capacitivo. Observou-se que a variação de concentração de NaCl afecta o seu valor capacitivo. Este mesmo efeito também se encontra presente na evolução do ganho do sensor sendo possível observar uma relação directa entre o aumento de concentração de NaCl e a subida de ganho. O comportamento do sensor é distinto quando imerso num meio iónico em comparação com um meio neutro.

A evolução da função de transferência que traduz o comportamento do sensor, permite visualizar directamente o efeito da solução envolvente nos materiais constituintes do sensor. Dado que a equação modelo utilizada para definir a função de transferência é do tipo fraccional, possibilita identificar as interacções entre materiais de acordo com dois parâmetros existentes na equação, ou seja, os factores e respectivos expoentes. O seu efeito torna-se facilmente visível quando são traçados as fases dos diagramas de bode, pois estes passam a apresentar declives diferentes dos característicos dos 45º, no caso de factores simples, ou 90º, no caso de factores duplos, por década de frequências.

A identificação de pólos e zeros da função de transferência deixa de ser crucial em sistemas desta natureza, pois nestes casos as propriedades dos materiais envolvidos estão em constante alteração podendo provocar passagens de pólos a zeros e vice-versa. Deste modo torna-se mais simples identificar os sistemas sob a forma de factores e seus efeitos na evolução do comportamento que identificar através do número de pólos e zeros, uma vez que estes podem variar.

Do ponto de vista das propriedades físicas, observou-se que a resposta do sensor não era instantânea, podendo demorar alguns segundos a estabilizar. Este efeito leva a concluir que a camada sensível depositada sobre o transdutor é porosa levando um certo tempo a

absorver as substâncias do meio envolvente e por consequência a alteração da resposta do sensor.

Outro ponto importante deste trabalho foi a criação e dimensionamento de uma unidade de leitura de baixo custo que permitisse analisar as respostas do sensor de modo a calcular a concentração de NaCl no meio aquoso em que se encontra. Foram apresentadas duas abordagens distintas e identificadas as vantagens e desvantagens entre si.

Este projecto toca em vários pontos de interesse para futuros estudos. Seria essencial a evolução de alguns métodos matemáticos responsáveis pelo desenvolvimento de equações fraccionais com base em dados experimentais. Outro ponto de estudo interessante seria a procura de uma relação entre as diferentes interfaces dos materiais e a evolução dos expoentes das equações fraccionais. No entanto, no que diz respeito à continuação deste projecto, considera-se crucial o desenvolvimento de um algoritmo que permita o cálculo da função de transferência a partir de dados experimentais para este tipo de sistemas e equações. Finalmente seria necessário estabelecer uma relação entre as evoluções de ambos os parâmetros de cada factor da função de transferência com a evolução da concentração.

6 Bibliografia

- (2007). RELATÓRIO DA COMISSÃO AO CONSELHO E AO PARLAMENTO EUROPEU. 120. C. D. C. EUROPEIAS. Bruxelas.
- (2008). Water Note 6 - Monitoring programmes: taking the pulse of Europe's waters. C. E. D. Ambiente), Comissão Europeia (DG Ambiente).
- Bandiera, L., G. Cellere, et al. (2007). "A fully electronic sensor for the measurement of cDNA hybridization kinetics." Biosensors and Bioelectronics **22**(9-10): 2108-2114.
- Broeke, D. J. v. d. (2007). Redesigned monitoring station based on UV/Vis spectrometry. TECHNEAU. TECHNEAU.
- Chen, H., X. Zuo, et al. (2008). "An electrochemical sensor for pesticide assays based on carbon nanotube-enhanced acetylcholinesterase activity." The Analyst **133**(9): 1182-1186.
- Decher, G. and J. D. Hong (1991). "Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process. 2. Consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles and polyelectrolytes on charged surfaces." Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **95**: 1430–1434.
- Decher, G. and J. Schmitt (1992). Fine-Tuning of the film thickness of ultrathin multilayer films composed of consecutively alternating layers of anionic and cationic polyelectrolytes. Trends in Colloid and Interface Science VI: 160-164.
- EESD, F. (2007). Water management system based on innovative monitoring equipment and dss. Austria, Italy, United Kingdom, Spain.
- Eiswirth, M., H. Holts, et al. (2003). "Assessing and improving sustainability of urban water resources and systems." RMZ - Materials and Geoenvironment **50**(1): 117-120.
- Ferreira, Q. (2008). Estudo da formação de filmes nanoestruturados para aplicação em fotônica. Lisbon, FCT Universidade Nova de Lisboa. **PhD**: 97.
- Ferreira, Q., P. J. Gomes, et al. (2006). Mechanisms of adsorption of an azo-polyelectrolyte onto layer-by-layer films. Symposium on Functional Materials for Micro and Nanosystems, Strasbourg, FRANCE, Elsevier Science Sa.
- Ferreira, Q., P. J. Gomes, et al. (2006). Atomic force microscope characterization of PAH/PAZO multilayers. Symposium on Nanoscale Imaging and Metrology of Devices and Innovative Materials held at the 2006 EMRS Spring Meeting, Nice, FRANCE, Elsevier Science Bv.
- Ferreira, Q., P. J. Gomes, et al. (2007). "Influence of ionic interactions on the photoinduced Birefringence of poly[1-[4-(3-carboxy-4 hydroxyphenylazo) benzene sulfonamido]-1 2-ethanediyl, sodium salt] films." Journal of Nanoscience and Nanotechnology **7**(8): 2659-2666.
- Frómeta, N. R. (2006). "Cantiliver Biosensor." Biociencia Aplicada **23**(4): 320-323.
- Gwenin, C. D., M. Kalaji, et al. (2008). "An in situ amperometric biosensor for the detection of vapours from explosive compounds." The Analyst **133**(5): 621-625.
- Hosaka, S., T. Chiyoma, et al. (2006). "Possibility of a femtogram mass biosensor using a self-sensing cantilever." Current Applied Physics **6**(3): 384-388.
- Igreja, R. and C. J. Dias (2004). "Analytical evaluation of the interdigital electrodes capacitance for a multi-layered structure." Sensors and Actuators A: Physical **112**(2-3): 291-301.

- Ishikawa, F. N., H.-K. Chang, et al. (2009). "Label-Free, Electrical Detection of the SARS Virus N-Protein with Nanowire Biosensors Utilizing Antibody Mimics as Capture Probes." ACS Nano **3**(5): 1219-1224.
- Jaffrezic-Renault, N. and S. V. Dzyadevych (2008). "Conductometric Microbiosensors for Environmental Monitoring." Sensors **8**: 2569-2588.
- Leland C. Clark Jr., C. L. (1962). "ELECTRODE SYSTEMS FOR CONTINUOUS MONITORING IN CARDIOVASCULAR SURGERY." Annals of the New York Academy of Sciences **102**(Automated and Semi-Automated Systems in Clinical Chemistry): 29-45.
- Lourenço, J. M. C. (2008). PRESENÇA E INFLUÊNCIA DOS CONTRAIÕES EM FILMES AUTOMONTADOS. Lisbon, FCT Universidade Nova de Lisboa. **PhD**.
- Macdonald, J. (1992). "Impedance spectroscopy." Annals of Biomedical Engineering **20**(3): 289-305.
- Mohanty, S. P. and E. Kougiianos (2006). "Biosensors: a tutorial review." Potentials, IEEE **25**(2): 35-40.
- Newman, J. D. and A. P. F. Turner (2005). "Home blood glucose biosensors: a commercial perspective." Biosensors and Bioelectronics **20**(12): 2435-2453.
- Nicu, L. and T. Leichle (2008). "Biosensors and tools for surface functionalization from the macro-to the nanoscale: The way forward." Journal of Applied Physics **104**(11): 16.
- Olaniran, A. O., R. M. Motebejane, et al. (2008). "Bacterial biosensors for rapid and effective monitoring of biodegradation of organic pollutants in wastewater effluents." Journal of Environmental Monitoring **10**(7): 889-893.
- Pathak, P., V. K. Katiyar, et al. (2007) "Cancer Research - Nanoparticles, Nanobiosensors and Their Use in Cancer Research." AZojono - Journal of Nanotechnology Online DOI: 10.2240/azojono0116.
- Ribeiro, C., P. J. Gomes, et al. (2009). POLYMERIC FILM SENSORS BASED ON PAH-PAZO IONIC SELF-ASSEMBLED MULTI-NANOLAYERS. 2nd International Conference on Biomedical Electronics and Devices, Oporto, PORTUGAL, Insticc-Inst Syst Technologies Information Control & Communication.
- Sharpe, M. (2003). "It's a bug's life: biosensors for environmental monitoring." Journal of Environmental Monitoring **5**: 109N - 113N.
- Taylor, D. M. and A. G. Macdonald (1987). "AC admittance of the metal/insulator/electrolyte interface." Journal of Physics D: Applied Physics **20**: 1277-1283.
- Temiz, Y., F. K. Gurkaynak, et al. (2008). Real-time high-sensitivity impedance measurement interface for tethered BLM biosensor arrays. Sensors, 2008 IEEE.
- Terrettaz, S. and H. Vogel (2005). "Investigating the Function of Ion Channels in Tethered Lipid Membranes by Impedance Spectroscopy." MRS BULLETIN **30**(3): 207-210.
- Valerio, D. and J. S. da Costa (2005). Identification of fractional models from frequency data. 2nd Symposium on Fractional Derivatives and Their Applications (FDTAs, Long Beach, CA, Springer.
- Vial, L. and P. Dumy (2009). "Artificial enzyme-based biosensors." New Journal of Chemistry **33**(5): 939-946.
- Vo-Dinh, T. and B. Cullum (2000). "Biosensors and biochips: advances in biological and medical diagnostics " Fresenius' Journal of Analytical Chemistry **366**(6-7): 540-551.
- Yang, L. L. and R. R. Bashir (2008). "Electrical/electrochemical impedance for rapid detection of foodborne pathogenic bacteria." Biotechnology advances (Biotechnol Adv) **26**(2): 135-150.

- Zaytseva, N. V., V. N. Goral, et al. (2005). "Development of a microfluidic biosensor module for pathogen detection." Lab on a Chip **5**: 805 - 811.
- Zou, Z., J. Kai, et al. (2007). "Functionalized nano interdigitated electrodes arrays on polymer with integrated microfluidics for direct bio-affinity sensing using impedimetric measurement." Sensors and Actuators A: Physical **136**(2): 518-526.

7 Anexo

7.1 Anexo 1 - Base de dados

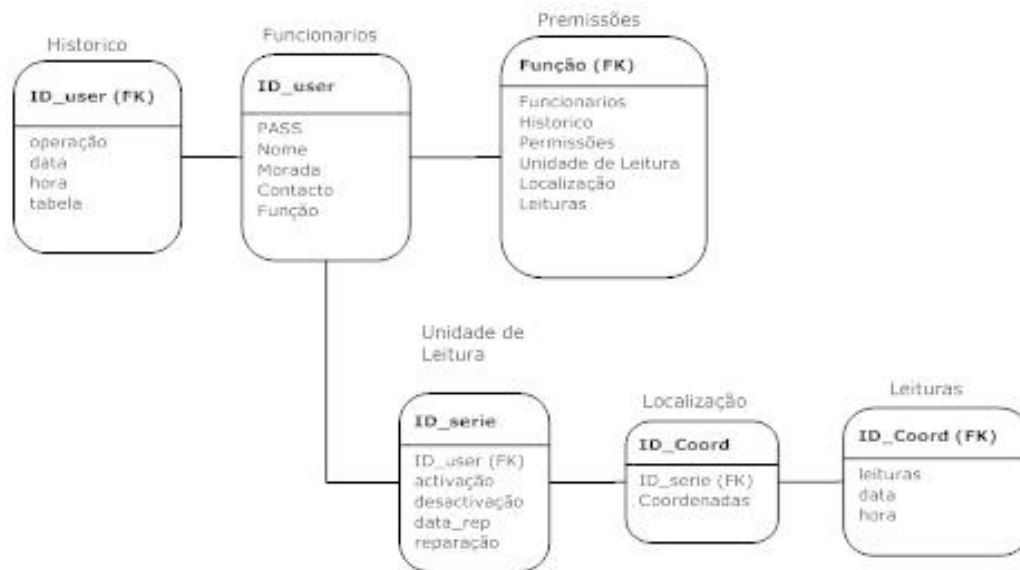


Figura 7-1 – ERD da base de dados

A base de dados apresentada na figura a cima está organizada em seis tabelas:

1. Funcionários
2. Histórico
3. Permissões
4. Unidades de leitura
5. Coordenadas
6. Leituras

7.1.1 Funcionários

Nesta tabela encontram-se os dados de identificação dos diversos utilizadores como os seu nomes, contactos, identificadores, passwords, funções de trabalho, etc. A primary key utilizada corresponde ao identificador de cada utilizador.

7.1.2 Histórico

Esta tabela permite guardar todas as acções executadas na base de dados e associa-las ao utilizador respectivo. A primary key utilizada nesta tabela é também a foreign key que

aponta para a tabela de funcionários. Isto torna possível a identificação dos funcionários que executaram determinadas acções. O campo “operação” indica o tipo de acção executada, por exemplo se foi realizada uma modificação ou apenas leitura de uma tabela. Outro campo, “tabela”, dá a conhecer as tabelas onde as acções foram executadas. Esta tabela deverá ser preenchida automaticamente à medida que o utilizador vai trabalhando sobre a base de dados.

7.1.3 Permissões

É aqui que são definidas as permissões concedidas ao utilizador de acordo com a sua função. O campo “função” é uma foreign key para a tabela de funcionários. Os restantes campos existentes referem-se às diferentes tabelas que constituem a base de dados.

7.1.4 Unidade de Leitura

A tabela Unidade de Leitura permite guardar as informações envolvidas em todas as manutenções dos equipamentos de medição. Os campos existentes referem-se aos números de serie de cada unidade de leitura (ID_serie), pessoa responsável pela intervenção (ID_user), pontos reparados (reparação), data de reparação (data_rep), data de activação (activação) e por último a data de desactivação (desactivação).

O campo identificado como foreign keys é o “ID_user”. Este remete para a tabela “Funcionarios” para se associar a manutenção feita à pessoa responsável.

7.1.5 Localização

Nesta tabela encontram-se as coordenadas geográficas das instalações das unidades de leitura. A foreign key utilizada aponta para a tabela onde se encontram todos os dados de identificação dos equipamentos de leitura (Unidades de leitura).

7.1.6 Leituras

A última tabela da base de dados (Leituras) armazena todas as medições das unidades de leitura, assim como data e hora em que foram realizadas.

7.1.7 Avaliação geral

A estrutura estudada para a base de dados apresentada levou em conta diversos factores que permitem um manuseamento da tabela mais eficaz. Podem ser definidas três áreas: histórico, utilizadores e estações de análise. Para a criação de um histórico optou-se apenas pela utilização de uma tabela, no entanto para as outras duas áreas apresentam-se soluções mais complexas.

A área de utilizadores está definida com duas tabelas. A “Funcionarios” é responsável apenas pela identificação do utilizador. Já a utilização da tabela “Permissões” foi pensada para definir blocos de permissões que se possam identificar com postos de trabalho (funções) que os utilizadores ocupam. A criação destes blocos pré-definidos evita a descrição repetida para cada utilizador e simplifica a elaboração de futuras alterações. Deste modo optimiza-se a memória utilizada.

A área de estações de leitura já utiliza três tabelas. A tabela “Unidade de Leitura” apresenta informações referentes ao próprio equipamento como identificação, manutenções, etc. A “Leitura” é utilizada para armazenar os valores recolhidos pelos equipamentos. O ponto de destaque nesta área é a utilização da tabela “Localização”. Esta é utilizada para estabelecer uma ligação entre as duas tabelas anteriores. Este ponto de ligação simplifica a existência de casos de substituições de equipamento. Assim torna-se possível a atribuição de uma mesma localização a diferentes equipamentos sem que se corram riscos de conflitos de informação.

7.2 Anexo 2 - Interface de utilizador e tratamento de dados

Para este último ponto do projecto foram tidos em conta diversos aspectos como a simplicidade (User Friendly), configuração adaptável à função do utilizador e a disponibilização de ferramentas de diagnóstico e análise de dados.

O software será acedido e executado por meio de um Web browser. Ao início será pedido ao utilizador a sua identificação por meio de um ID e password. Isto permitirá um ajuste das próximas interfaces de acordo com as permissões relacionadas com a sua função.

No que diz respeito ao tratamento de dados, poderão ser implementadas ferramentas como redes neuronais, PCA ou mesmo a identificação de substâncias e respectivas concentrações com base em algoritmos matemáticos. As redes neuronais, para além de serem utilizadas como um método diferente de tratamento de dados, permitem a criação de uma interface inteligente com o utilizador. Esta técnica será utilizada para realizar um diagnóstico automático de modo a sugerir a existência de alguns pontos críticos que possam aparecer. Estas redes terão como número de neurónios de entrada o número de amostras medidas em cada varrimento. Assim, a aplicação poderá fazer um estudo da evolução das medições.

O método de análise de dados (PCA) será acompanhado de ferramentas de visualização, como gráficos e tabelas, que facilitem a interpretação da informação por parte do utilizador.

A identificação com base em algoritmos matemáticos permite que o software calcule de modo directo as concentrações da substância que o sensor permite detectar.

A utilização de um Web Browser para este fim permite um fácil acesso por parte do utilizador onde quer que este se encontre.

7.3 Anexo 3 - Funções de Matlab

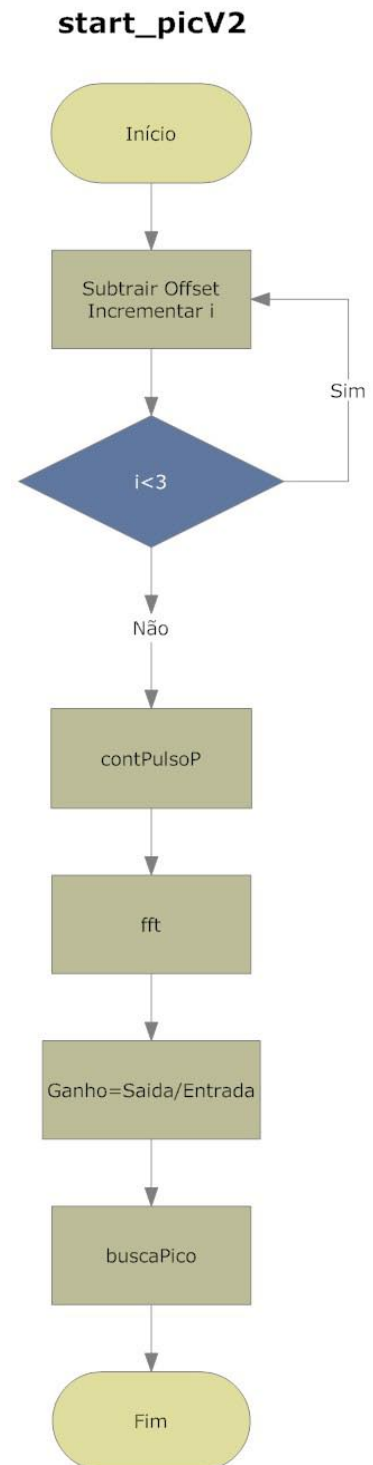
Ao longo deste projecto foram criados alguns algoritmos que permitem preparar os dados experimentais de modo a simplificar o trabalho do utilizador. As primeiras funções apresentadas são responsáveis pela preparação dos dados experimentais (`start_picV2`; `contPulsoP`; `buscaPico`). As restantes criaram-se ao longo do desenvolvimento deste projecto para situações muito particulares.

7.3.1 `start_picV2`:

Esta função é responsável pela preparação completa dos dados. Uma vez abertos os dados, começa por retirar o offset dos sinais. Para tal faz o cálculo da média do sinal e subtrai-o a si mesmo. Este cálculo é efectuado três vezes por meio de um ciclo 'for'.

Depois de retirado o offset, retira pontos ao inicio e ao fim do vector de dados de modo a obter-se em cada vector um numero inteiro de pulsos. Neste passo são efectuados outros cálculos como o atraso entre o sinal de entrada e o sinal de saída, a contagem de pulsos existentes no vector assim como a sua largura.

O passo que se segue é a transformação dos dados no domínio do tempo para o domínio da frequência. Como se optou pela utilização de pulsos, a resolução utilizada foi de 75276. Como apenas interessam as frequências positivas o vector obtido por pela função nativa do Matlab 'fft', foi truncar à primeira metade o vector. Após o cálculo do ganho, razão entre a saída e a entrada, executa a função 'buscaPico' que devolve as posições dos vectores em que se encontram os picos de potência mais elevados das frequências devolvidas pela 'fft'.



7.3.2 contPulsoP

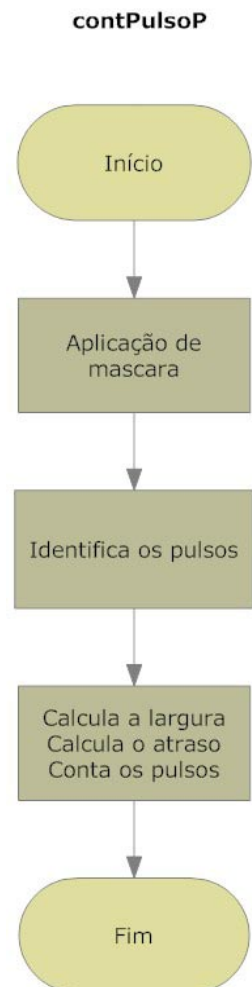
Esta função é responsável por toda a manipulação dos dados no domínio do tempo. O passo mais importante deste algoritmo é a identificação do início e fim de cada pulso. Para tal, recorreu-se à utilização do conceito de mascaras. Passaram-se os dados por uma mascara de modo a identificar a '1' todos os valores positivos e os restantes a '0'. Com o auxílio da função nativa 'diff', que subtrai cada valor do vector pelo seu seguinte, a passagem dos valores para positivo fica identificada pelo valor '1'. Deste modo consegue-se identificar o início de cada pulso.

A função nativa 'find' devolve para um vector todas as posições identificadas a '1'. Com este último vector é possível retirar toda a informação necessária. Para retirar os pulsos incompletos basta eliminar todos os pontos do inicio ao primeiro '1' e do último '1' ao fim do vector.

Para calcular a largura dos pulsos basta contar as distâncias entre os '1's, no entanto calculou-se a média entre as diferentes distâncias.

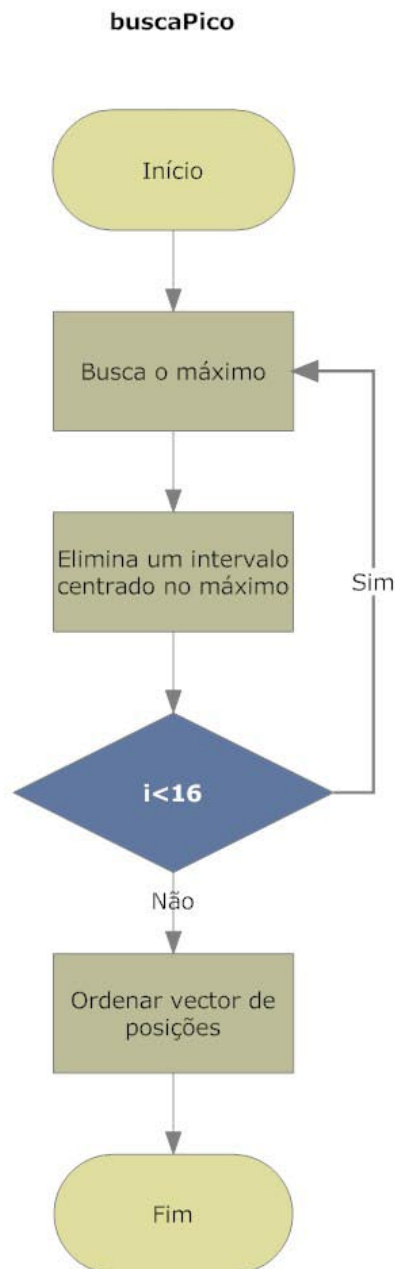
Calculou-se o atraso entre a onda de entrada e de saída através da diferença entre primeiros '1's de cada vector.

Para finalizar, o número de pulsos existentes nas amostras é dado pelo comprimento do vector auxiliar que contem as posições dos '1's.



7.3.3 [buscaPico](#)

Esta função recebe um vector de frequências e identifica um número de picos escolhidos de valor mais elevado. Utiliza a função nativa 'max' para identificar a posição do vector com valor mais elevado e elimina um intervalo de valores centrado na posição descoberta. Este processo é repetido um número de vezes desejado e as posições descobertas armazenadas num vector de saída.



7.3.4 [meu bode](#)

Esta função criou-se para se conseguir testar os efeitos dos expoentes nos modelos fractais. Recebe como argumentos três vectores (amplitude, fase e frequências), e outros cinco para os expoentes de cada factor da FT. Para não utilizar um elevado número de argumentos de entrada, de modo a não se tornar confuso para o utilizador, optou-se por colocar como parte integrante do código os pólos/zeros. Por outro lado isto pode ser visto como uma desvantagem pois para se alterarem esses valores é necessário alterar o código. A apresentação dos resultados é feita por diagramas de bode.

7.3.5 [acerto](#)

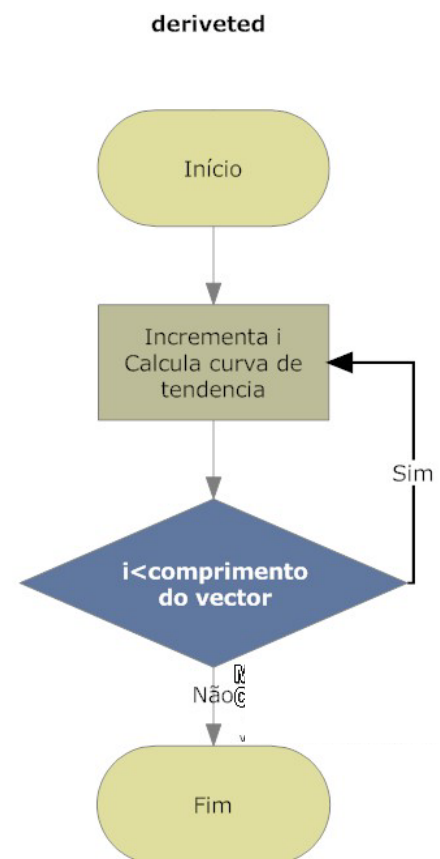
A função 'acerto' devolve a média entre dois sinais de modo a reduzir o ruído. Os sinais de entrada têm de ser em linha. Calcula o ponto em que a área de coincidência entre dois vectores é máxima e faz a média de todos os seus valores. Esta função é utilizada por uma segunda chamada 'auto_acerto' que é uma adaptação para que possa receber uma matriz de pulsos.

7.3.6 [derivted](#)

A função 'derivted' calcula a primeira derivada de uma curva com um factor de precisão escolhido. Consoante a precisão escolhida pelo utilizador, este algoritmo faz um varrimento ao longo da curva utilizando um número de pontos (escolhidos pelo utilizador) para calcular o declive da curva de tendência. Os valores de declive são armazenados num vector e representam os valores da primeira derivada da curva de entrada.

7.3.7 [pulso](#)

Esta função isola os pulsos do vector de entrada numa matriz. Os pulsos isolados estão organizados segundo colunas. Tendo em conta o número de amostras possa não ser constante, as posições restantes são preenchidas por '0's.



7.4 Anexo 4 - Cálculo da FT para um modelo teórico

O modelo teórico utilizado para os seguintes cálculos foi elaborado por D M Taylor e A G Macdonald (Taylor and Macdonald 1987).

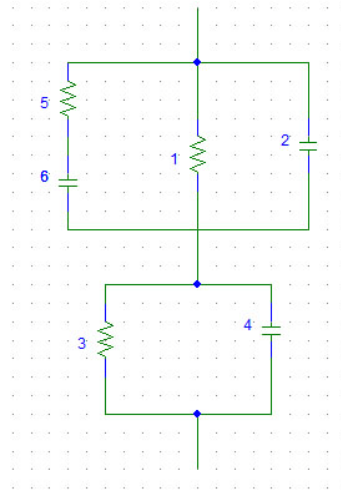
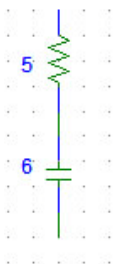


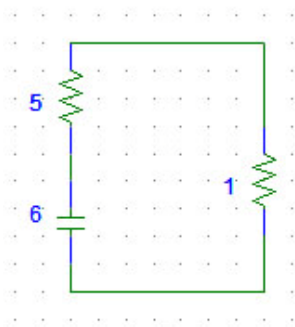
Figura 7-2 – Esquema eléctrico equivalente para um sensor de eléctrodos interdigitais

Para calcular a FT do circuito começou-se por calcular a impedância total do circuito. Como tal, analisou-se o circuito por troços.



$$R_6 + \frac{1}{j\omega C_5}$$

Figura 7-3 - Troço R5C6



$$\frac{\left(R_6 + \frac{1}{j\omega C_5}\right) * R_1}{R_1 + R_6 + \frac{1}{j\omega C_5}}$$

$$\frac{R_1 * R_6 * j\omega C_5 + R_1}{-\omega^2 C_5 * C_2 (R_1 + R_6 + 1) + 1}$$

Figura 7-4 - Troço R5C6 paralelo com R1

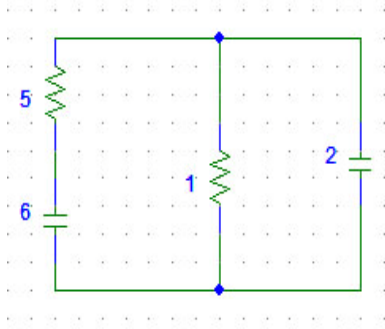


Figura 7-5 - Troço R_5C_6 paralelo com R_1 e com C_2

$$\frac{\frac{R_1 * R_6 * j\omega C_5 + R_1}{j\omega C_2}}{j\omega C_5 * (R_1 + R_6 + 1) + \frac{1}{j\omega C_2}}$$

$$\frac{R_1 * R_6 * j\omega C_5 + R_1}{-\omega^2 * C_5 * C_2 (R_1 + R_6 + 1) + 1}$$

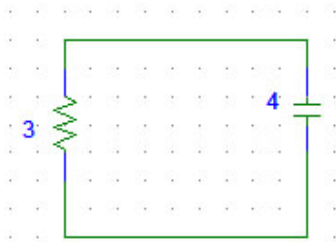


Figura 7-6 – Paralelo de R_3 com C_4

$$\frac{\frac{R_3}{j\omega C_4}}{R_3 + \frac{1}{j\omega C_4}}$$

$$\frac{R_3}{j\omega C_4 * R_3 + 1}$$

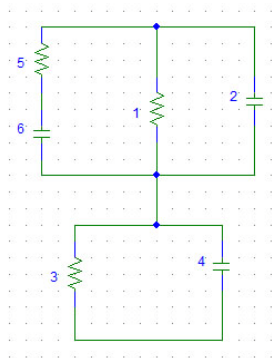


Figura 7-7 - Circuito completo

$$\frac{R_1 * R_6 * j\omega C_5 + R_1}{-\omega^2 * C_5 * C_2 (R_1 + R_6 + 1) + 1} + \frac{R_3}{j\omega C_4 * R_3 + 1}$$

$$\frac{(R_1 * R_6 * j\omega C_5 + R_1) * (j\omega C_4 * R_3 + 1) + R_3(-\omega^2 * C_5 * C_2 (R_1 + R_6 + 1) + 1)}{(-\omega^2 * C_5 * C_2 (R_1 + R_6 + 1) + 1) * (j\omega C_4 * R_3 + 1)}$$

$$\frac{R_3(-R_1 * R_6 * \omega^2 * C_4 * C_5 + j\omega C_4 + 1 - \omega^2 * C_5 * C_2 (R_1 + R_6 + 1)) + R_1(R_6 * C_5 + 1)}{1 + R_3 * j\omega C_4 - \omega^2 * C_5 * C_2 (R_1 + R_6 + 1) - j\omega^3 C_4 * C_5 * C_2 * R_3 (R_1 + R_2 + 1)}$$

$$\frac{R_3(-\omega^2 * C_5(R_1 * R_6 * C_4 + C_2(R_1 + R_6 + 1))) + j\omega C_4 + 1 + R_1(R_6 * C_5 + 1)}{1 + R_3 * j\omega C_4 - \omega^2 * C_5 * C_2(R_1 + R_6 + 1) - j\omega^3 C_4 * C_5 * C_2 * R_3(R_1 + R_2 + 1)}$$

Substituindo $j\omega$ por s , obteve-se:

$$\frac{R_3(s^2 * C_5(R_1 * R_6 * C_4 + C_2(R_1 + R_6 + 1))) + s(C_4 * R_3) + (R_1 + R_3 + R_1 * R_6 * C_5)}{s^3(R_3 * C_2 * C_4 * C_5(R_1 + R_2 + 1)) + s^2(C_5 * C_2(R_1 + R_6 + 1)) + s(R_3 * C_4) + 1}$$

Do desenvolvimento das equações do modelo conclui-se que, segundo o artigo já referido (Taylor & Macdonald 1987), o sistema que define o sensor é descrito por dois zeros e três pólos.