Universidade de São Paulo

USP

Fernando de Macedo Mano

Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão
Preto Departamento de Física

Biossensor microeletrônico, poliespecífico
e multiplexado

Ribeirão Preto 2018

Ribeirão Preto 2018

Nome: Fernando de Macedo Mano

Título: Biossensor microeletrônico, poliespecífico e
multiplexado

Orientador: Prof. Marcelo Mulato

Dissertação de Mestrado da Faculdade

de Filosofia, Ciências e Letras

departamento de Física de Ribeirão Preto/USP,

Área de Concentração: Física Aplicada a Medicina e Biologia

1. Sensores multiplexado, 2. Sistema microcontrolado, 3. EGFET,

4. Biossensor, 5. Sistema embarcado

Versão de Corrigida

Banca Examinadora:

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Dedico este trabalho aos meus familiares
Namorada e amigos, que sempre me apoiaram.

Agradecimentos

Aos meus pais, Maximino e Anazilda, por todo o apoio e incentivo para completar mais esta etapa de estudos e pesquisa. A minha irmã Danielle, por auxílio que ela dispôs durante este trabalho. Ao primo Marcílio Mano Júnior, que me apresentou o programa de mestrado FAMB e o laboratório SENSORMAT em um primeiro momento.

À Letícia, minha namorada, que me apoiando, incentivando na conclusão do trabalho. Agradeço ao meu professor e orientador, Marcelo Mulato, por toda ajuda, paciência e ensinamentos nesse percurso.

Ao meu amigo Hugo J. Mello, que ajudou muito ao início do projeto e processo de fabricação dos filmes finos. Também sou grato pela ajuda de todos amigos que fiz e contribuição no meu trabalho do grupo SENSORMAT.

A CAPES pelo apoio financeiro.

**“A tarefa não é tanto ver aquilo que
ninguém viu, mas pensar o que ninguém ainda
pensou sobre aquilo que todo mundo vê.”**

(Arthur Schopenhauer)

Resumo

MANO, F M **Biossensor Microeletrônico, Poliespecífico e Multiplexado**. 2018. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2018.

Com a evolução tecnológica há nos dias de hoje um aumento de dispositivos eletrônicos presentes ao nosso redor. Com o passar dos anos diversas funcionalidades vêm sendo agregadas a estes inclusive com maior poder de processamento. Em particular, para sistemas embarcados houve um crescimento da quantidade de sensores para diversos propósitos. Seguindo esta tendência, na área de saúde também houve um aumento significativo de aparelhos e dispositivos de monitoramento, tais como glicosímetros, oxímetros, monitoramento de pressão e batimento cardíaco por exemplo, que através de sensores realizam transdução dos dados pertinentes ao parâmetro envolvido. Este trabalho apresenta a pesquisa e o desenvolvimento de um sistema embarcado com a propriedade de multiplexação de sensores, ou seja, foi desenvolvido um dispositivo microcontrolado o qual visa multiplicar a capacidade de monitoramento de analitos, conseguindo analisar múltiplos sensores para um mesmo experimento. Ao decorrer deste desenvolvimento foram utilizados quatro sensores dispostos simetricamente em um béquer, os dados são coletados e tratados de forma sequencial e individual. Inicialmente utilizamos um sistema embarcado com um microcontrolador (PIC 18F2550) que é responsável por digitalizar a informação e pela conexão via terminal USB. Posteriormente um microprocessador (Raspberry Pi Zero, placa embarcada) fez-se necessário devido ao melhor processamento de dados. Os sensores aqui estudados tratam-se de sensores químicos, que são introduzidos a uma célula eletroquímica, onde se encontram um eletrodo de referência (Prata em uma solução de Cloreto de Prata) e os outros quatro filmes finos que irão compor o sistema multiplexado. Para este estudo em específico o material escolhido para fabricação dos filmes finos foi um polímero condutivo, mais especificamente polianilina (PANI). Esta foi depositada sobre um substrato de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) através da eletrodeposição. Para sensores não específicos (não imobilizados para um analito alvo) os dois sistemas embarcados apresentaram respostas satisfatórias. Prosseguindo com o estudo e usando filmes finos para analitos biológicos (ureia e glicose) o microcontrolador não conseguiu separar os sinais de cada filme fino. Apenas o sistema com a Raspberry Pi obteve sucesso, devido a maior resolução no conversor analógico para digital e sua maior capacidade de processamento para determinar com uma maior precisão os valores obtidos. O sistema pode ser facilmente expandido para um maior número de sensores.

Palavras-chave: 1. Sensores multiplexado, 2. Sistema microcontrolado, 3. EGFET, 4. Biossensor, 5. Sistema embarcado

Abstract

MANO, F M **Microelectronic, Polyspecific and Multiplexed Biosensor**. 2018. Dissertation (Master Degree) – Faculty of Philosophy, Sciences and Letters at Ribeirão Preto, University of São Paulo, Ribeirão Preto, 2018.

With the evolution of technology there is nowadays an increase in the number of electronic devices present around us. Over the years various functionalities have been added to these devices including the increased processing power. In particular, for embedded systems there has been an increase in the number of sensors for various purposes. Following this trend, in the area of health, there has also been a significant increase in systems and monitoring devices, such as glycosimeters, oximeters, pressure monitoring and heart rate, for example, which, through sensors, transduce data pertinent to the parameter involved. This work presents the research and development of an embedded system with the property of multiplexing sensors, that is, a microcontrolled device was developed which aims to multiply the capacity of analytes monitoring, being able to analyze multiple sensors for the same experiment. During this development four sensors were used symmetrically arranged in a beaker, the data were collected and treated sequentially and individually. Initially we used an embedded system with a microcontroller (PIC 18F2550) that is responsible for scanning the information and for the connection via USB terminal. Subsequently a microprocessor (Raspberry Pi Zero, embedded board) was made necessary due to the better processing of data. The sensors studied here are chemical sensors, which are introduced to an electrochemical cell, where a reference electrode is found (Silver in a Silver Chloride solution) and the other four thin films that will make up the multiplexed system. For this specific study the material chosen for the manufacture of thin films was a conductive polymer, more specifically polyaniline (PANI). This was deposited on a substrate of fluorine-doped tin oxide (FTO) by electrodeposition. For non-specific sensors (not immobilized for a target analyte) the two embedded systems presented satisfactory responses. Proceeding with the study and using thin films for biological analytes (urea and glucose) the microcontroller failed to separate the signals from each thin film. Only the system with Raspberry Pi has been successful, due to the higher resolution in the analog to digital converter and its greater processing capacity to determine with greater precision the obtained values. The system can be easily expanded to a larger number of sensors.

Keywords: 1. Multiplexed sensors, 2. Microcontrolled system, 3. EGFET, 4. Biosensor, 5. Embedded system

Lista de figuras

Figura 01- Vista esquemática das partes básicas de um MOSFET	21
Figura 02- Curva hipotética do transistor MOSFET Fonte: Apresentação slideplayer [12]	21
Figure 03 - a) Representação básica do sistema EGFET b) Foto da configuração de um EGFET	23
Figura 04 - Circuito D-IA proposto onde $2,5R_2$ é um Resistor variável que altera o valor do ganho do sistema	24
Figura 05- Circuito Amplificador Instrumental com alteração para uso com microcontrolador, R_{Gain} representa o resistor que controla o ganho do sistema e R_{Gain1} controla o potencial aplicado ao sistema diferencial, aplicando um offset no sistema	25
Figura 06 - Representação de um multiplexador de 8 portas - Fonte: Imagem modificada do manual do componente CD4052B	25
Figura 07 - Circuito multiplexado microcontrolado de conversão externa, utilizando quatro filmes distintos na entrada. Fonte: Biossensor Microeletrônico Multiplexado. In:XXV Congresso Brasileiro de Engenharia Biomédica CBEB	27
Figura 08 - Representação do esquemático do funcionamento do microcontrolador PIC18F2550	28
Figura 09- Figure 09- Circuito Embarcado microcontrolado de medidas	32
Figura 10- Lógica de funcionamento do sistema embarcado com sistema supervisor	32
Figura 11- Esquemático de fabricação de uma placa de circuito impresso (PCI) pelo método térmico	33
Figura 12 - PCI, ambas as faces, após o processo de corrosão em Percloreto e limpeza de resíduos	34
Figura 13 - Estrutura da PANI. Parte azul é a reduzida e a parte vermelha a parte oxidada. Relação entre 'n' e 'm' define estado em que material polimérico se encontra	35
Figura 14- Esquema para eletrodeposição de Filme Fino. Fonte: Sensores Químicos com transdução Microeletrônica e ética Utilizado Polianilina Nanoestruturada [6]	36
Figura 15 - Resposta de um teste do sistema multiplexado microcontrolado com 3 filmes para análise de pH	37
Figura 16- Vista de ambas as faces da placa microcontrolada após posicionar e soldar componentes	38
Figura 17 - PCI versão 2.0, onde 3 filmes finos são submetidos a uma solução buffer para pH	39
Figura 18- Sistema de fabricação de PCI pelo método fotográfico	40
Figura 19 - PCI versão 3.0 finalizada	40
Figura 20- Leitura do sistema multiplexado com PCI 3.0	41
Figura 21 - Sensor de glicose em solução tampão, a qual varia a concentração de glicose dissolvida, variando entre 10^{-6} à 10^{-1} M	42
Figura 22 - Resposta de sensor de ureia em solução tampão, a qual varia a concentração de ureia dissolvida, variando entre 10^{-6} à 10^{-1} M	43
Figura 23 - Imagem da placa do microcontrolador a esquerda e a direita circuito D-IA-EGFET	43

Figura 24 - Experimento com 4 filmes de PANI I	44
Figura 25 - Resposta de 4 filmes finos em um sistema buffer	45
Figura 26 - Resposta de PANI+GO em sistema buffer para PCI 4.0, a qual varia a concentração de glicose dissolvida	46
Figura 27 - Resposta do sensor de ureia em uma solução buffer com PCI 4.0, a qual varia a concentração de ureia dissolvida entre 10^{-6} até 10^{-1} M	47
Figura 28 - Circuito de conversão A/D de 16 bits da Adafruit fonte: www.adafruit.com	49
Figura 29 - Imagem demonstrativa do Rasp. Z fonte - www.raspberrypi.org	50
Figura 30- Esquemático de ligação entre Rasp. Z e D-IA-EGFET multiplexado	51
Figura 31 - Novo modelo de PCI para integrar o <i>D-IA-EGFET</i> com Rasp. Z e o <i>ADS1115</i>	51
Figura 32 - Experimento com 4 filmes de PANI I	54
Figura 33 - Reposta do sistema Rasp Z para quatro filmes distintos	55
Figura 34 - Experimento com PANI+GO em solução tampão variando a concentração de 10^{-6} até 10^{-1} M	56
Figura 35 - Experimento de PANI+U em solução tampão	57
Figura 36 - Experimento para verificar degradação dos filmes de ureia na solução tampão	58
Figura 37 - Resposta da PANI+GO dada uma solução tampão varia de 10^{-6} até 10^{-1} M	59
Figura 38 - Resposta dos filmes de PANI+U nas concentrações de 10^{-6} até 10^{-1} M	60
Figura 39 - Resposta do Filme de PANI em diferentes loops de repetição	61
Figura 40- a) Vista da parte superior da PCI b) Vista inferior da PCI para um multiplexador	81
Figura 41- Imagem da folha Pencil com o Layout da placa microcontrolada na parte superior e imagem de como ficou a folha após a transferência desta imagem para a PCI	82
Figura 42 - Imagem da placa do microcontrolador, do lado esquerdo é a parte superior da placa e do direito a parte inferior	83
Figura 43 - Na parte superior encontra a imagem da folha Pencil após a impressão e antes da transferência, já na parte inferior encontra a vista do desenho da folha após realizar a transferência para a PCI	84
Figura 44- PCI versão 2 antes do processo da corrosão na parte superior e depois da corrosão e fura-la	85
Figura 45 - Mascara negativa para o multiplexador	86
Figura 46 - Máscara negativa da PCI para o microcontrolador	87
Figura 47 - Imagem de pedaço de fenolite dupla face após receber tinta fotosensível	87
Figura 48 - Imagem do fenolite após o processo de revelação, o cobre exposto deverá ser removido para confecção da PCI	88
Figura 49 - PCI após o processo de corrosão em percloroeto de ferro	88
Figura 50 - Fenolite limpo de toda tinta fotossensível	89

Figura 51- Máscaras negativas para PCI do microcontrolador na parte superior e do sistema D-IA-EGFET multiplexado na parte inferior

Lista de tabelas

Tabela 01 - Tabela verdade do multiplexador retirado do datasheet do componente CD4052B	24
Tabela 02 – Análise de cada filme no experimento	39
Tabela 03 – Análise dos filmes com PCI 2.0	41
Tabela 04 – Análise dos filmes ao longo do experimento com PCI 3.0	43
Tabela 05 – Análise utilizando PCI 4.0	47
Tabela 06 – Análise PCI com Rasp. Z	57

Lista de Abreviações

° C	<i>Graus celsius</i>
Ag/AgCl	<i>Prata/Cloreto de prata</i>
AmpOp	<i>Amplificador operacional</i>
D	<i>Drain</i>
CC	<i>Fonte de tensão contínua</i>
D-IA	<i>Diferencial-IA-EGFET</i>
EGFET	<i>Base esmeraldina</i>
EB	<i>Extended Gate Field-Effect Transistor</i>
EGFET	<i>Sal de esmeraldina</i>
ES	<i>Energia banda de valência</i>
Ev	<i>Field-Effet Transistor</i>
FET	<i>Fluorine doped Tin Oxide</i>
FTO	<i>Gate</i>
G	<i>Ácido clorídrico</i>
HCl	<i>Instrumental Amplifier-EGFET</i>
IA-EGFET	<i>Ion Sensitive Field-Effet Transistor</i>
ISFET	<i>Leucoesmeraldina</i>
LE	<i>Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect Transistor</i>
MOSFET	<i>Milivolts por pH</i>
mV/pH	<i>Polianilina</i>
PANI	<i>Placa de circuito impresso</i>
PCI	<i>Resistência porta-fonte</i>
R_{GS}	<i>Raspberry Pi Zero</i>
Rasp Z	<i>Microcomputador</i>
μPC	<i>Microcontrolador</i>
μC	<i>Luz Ultravioleta</i>
LUV	<i>Tensão entre dreno e fonte</i>
V_{DS}	<i>Tensão entre porta e fonte</i>
V_{GS}	<i>Voltagem da tensão de referencial</i>
V₁	<i>Voltagem saída filme</i>
V₂	<i>Voltagem saída sensor diferencial</i>
V_{OUT}	<i>Tensão de limiar (threshold)</i>
V_T	

Sumário

1. Introdução	17
2. Revisão teórica	20
2.1. MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect-Transistor)	20
2.2. ISFET (Ion Sensitive Field-Effect Transistor)	22
2.3. EGFET (Extended Gate Field-Effect-Transistor)	22
2.4. D-IA-EGFET (Differential Instrumental Amplifier EGFET)	23
2.5. Sistema multiplexado	25
2.6. Sistema Microcontrolado	26
3. Sistema Embarcado com PIC18F2550	33
3.1. Fabricação de Circuito Eletrônico por processo térmico	33
3.1.1. Pencil, uma folha especial de transferência térmica para PIC	33
3.1.2. Fabricação de Filmes Finos	34
3.1.2.1. Polianilina (PANI)	34
3.1.2.2. Filmes Finos de PANI	35
3.1.2.2.1. Eletrodeposição	35
3.1.2.2.2. Resultados do sistema multiplexado	37
3.1.3. Pencil versão 2, nova arquitetura	40
3.1.4. Resposta do sistema multiplexado utilizando a PCI versão 2	39
3.1.5. Fabricação de PIC por método fotográfico	40
3.1.6. Resposta do sistema multiplexado com PCI versão 3.0	41
3.1.6.1. Uso de biossensores no sistema multiplexado versão 3.0	43
3.1.7. PCI face Simples	45
3.1.7.1. Resposta multiplexada PCI versão 4.0	45
4. Sistema Embarcado Raspberry PI	50
4.1. Resposta do μ PC Rasp. Z multiplexado	54
5. Conclusões	64
Referências	66
Anexo A: Descrição sobre os softwares de programação dos Microcontroladores	69
Anexo B: Desenvolvimento do Sistema Supervisório em C#	76
Anexo C: Trabalhos apresentados em congresso	83
Anexo D: Processo de fabricação de PCI	84

1. Introdução:

Com o avanço tecnológico a ciência provê novas e melhores maneiras de interagirmos com o mundo, o que nos auxiliou a aumentar a longevidade da humanidade. No que diz respeito a tratamentos e medicamentos mais adequados, um exemplo é a diabetes, uma doença caracterizada pela alteração da concentração de glicemia, sendo condições normais a faixa de 60 até 110 mg/dL para uma pessoa que se encontra em estado de jejum.

Olhando para o cenário nacional obtemos uma informação preocupante para a saúde pública, analisando o período de 10 anos, entre os anos de 2006 até 2016, houve um aumento de 61,8% de casos diagnosticados[1], outro fato interessante nesta doença é sua distribuição na população.

Nota-se que é uma doença que atinge uma parcela significativa da população brasileira, quase 10% da população, outra informação interessante é vista através da tabela 1.2, onde demonstra a faixa etária de maior incidência da doença. Com estes dados é possível concluir que pessoas da terceira idade estão mais suscetíveis a desenvolver esta doença.

O controle da glicemia é feito pela insulina tanto a produzida pelo corpo quanto a industrializada, ou seja, um paciente com diabetes tem uma quantidade de glicose diferente da normal na corrente sanguínea, podendo ser maior (hiperglicêmico) ou menor (hipoglicêmico). Uma solução industrial para medir e controlar a glicemia, quantificar a glicose livre na corrente sanguínea, é gotejando uma pequena quantidade de sangue em uma fita de papel específica que será lida por aparelhos comerciais (glicômetro). Seu funcionamento se baseia no reconhecimento da biomolécula por uma enzima imobilizada que reage com essa de maneira específica. O preço destas fitas varia dependendo do fabricante ou quantidade adquirida, variando em torno de R\$2,20 a unidade, o que significa um gasto significativo para uma pessoa que deve realizar tais testes, além de que um paciente precisa também utilizar o medicamento que regule sua glicemia. Existem outros tipos de doenças que podem ser identificadas através de análise sanguínea.

Um outro exemplo é a avaliação das funcionalidades dos rins (possível perda parcial/total de sua capacidade). O processo atual de análise, que possui a inconveniência de ser necessário esperar que o paciente excrete a urina para análise, existem as dificuldades com a capacidade volumétrica da amostra devido a fatores como idade, sexo, assim como também outras doenças, que tornam o teste mais demorado, porem estas substancias encontram-se diluída no sangue, bastando apenas transferir a técnica utilizada com glicose e passar analisar a concentração da ureia no sangue também.

Para classificar o funcionamento dos rins foi criada uma escala com 5 estágios, onde o estágio 1 representa que tem-se um órgão saudável, em perfeito funcionamento, e consequentemente o estágio 5 apresenta um órgão totalmente deteriorado, onde o indivíduo precisa realizar diálise para sobreviver. O maior problema desta doença é o fato que de ser praticamente assintomáticos até que a deterioração atinja o estágio 4, já que até o estágio 3 não há presença de dor, sangramento e apenas uma pequena diminuição da produção de urina, podendo ser identificado apenas por um acompanhamento de um profissional da área. Como o nível de incomodo da doença aparece com intensidade a partir do estágio 4, tem-se uma diagnose tardia da mesma.

À Doença Renal Crônica (DRC) é o estágio avançado da deterioração dos rins (estágio 4 para 5), onde é necessário utilizar remédios de alto custo, além de diálise, sendo neste estágio onde normalmente é diagnosticado. O que acarreta um desconforto nos indivíduos para tratamento. Há um estudo do conselho de nefrologia do Rio de Janeiro que realizou um estudo de dez anos, período de 2006 até 2016, sobre a evolução da doença na população brasileira, neste período constatou-se que o número de pacientes triplicou neste intervalo, tendo uma progressão de quase 5% ao ano. Através dos estudos da universidade fluminense levantou as duas principais doenças que podem desencadear o desenvolvimento da DRC, em primeiro lugar foi correlacionado a hipertensão e em segundo lugar foi constatado como a diabetes está presente. Outro fato que correlaciona os dois problemas é o fato que 50% dos pacientes que fazem diálise devido a DRC também possuem problemas com a diabetes. Dada esta correlação entre estas duas doenças apresentadas seria interessante monitorar ambos compostos em indivíduos que apresentam uma destas doenças, a fim de prevenir novos problemas, além de melhorar dados de correlação entre as mesmas.

Para avaliar, estudar e medir as substâncias biológicas mencionadas, de uma maneira alternativa ao presente no mercado, pode-se utilizar biossensores eletroquímicos, que são compostos por um sistema de transdução físico-químico e um sensor composto de um filme sensível com reconhecedores biológicos imobilizados. Esta opção busca englobar múltiplas análises em único sistema. O mecanismo sugerido anteriormente pode ser dividido em três partes, sendo elas o sensor, circuito transdutor e circuito de aquisição.

Existe estudos sobre a utilização de filmes finos para monitoramento de analitos biológicos [2]–[5], que poderia ser classificado como sensores na topologia do mecanismo sugerido anteriormente, esta utilização de filmes finos tem como intuito ampliar a quantidade de substancias a serem analisadas, como também diminuir os custos envolvente neste processo, buscando que outros tipos de analitos, além da glicose, possa ser detectador por filmes finos em um processo similar aos das fitas para aparelhos de glicemia. Estes estudos são necessários, já

que a população do planeta vem envelhecendo com o decorrer dos tempos, além de que quando há o reconhecimento de algum problema no organismo de um indivíduo de forma precoce, há um aumento significativo na recuperação/tratamento do mesmo.

Um empecilho encontrado atualmente para aplicar os biossensores desenvolvidos [6]–[9] provavelmente deve-se ao fato de utilizar sistemas de medição com equipamentos grandes, envolvendo fontes programáveis, multímetro de aquisição e digitalização dos dados além de um computador de mesa. Estes equipamentos possuem um alto custo de implementação, custo superior a R\$ 6.000,00 e por motivo do peso e tamanho dos equipamentos são de difícil deslocamento, ou seja, não são portáteis.

Na busca de tentar diminuir o sistema de medição de biossensores neste trabalho empregara componentes eletrônicos programáveis, que será responsável tanto por adquirir quanto comunicar com um computador via conector USB. Com este novo sistema será desenvolvida também um programa para ser instalado em computadores de modo a facilitar o uso de pessoas mesmo sem o conhecimento de eletrônica ou programação.

Será aplicado também um sistema para ampliar a quantidade de sensores suportados por este dispositivo, sistema multiplexado, com o intuito de aumento na eficiência do sistema.

2. Revisão Teórica:

Neste capítulo será abordado uma revisão teórica para que fique mais claro o procedimento utilizado neste trabalho. Para melhor entendimento sobre o processo de aquisição de dados que serão obtidos adiante (seção 3.1.2.2.2) é importante o conhecimento de alguns princípios de funcionamento de dispositivos eletrônicos empregados no mesmo. Portanto, inicialmente serão descritas características de operação de um MOSFET convencional.

2.1. MOSFET (Metal-Oxide-Semiconductor Field-Effect-Transistor)

O transistor MOSFET (acrônimo de Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) ou transistor de efeito de campo metal-óxido semicondutor.

No nome a palavra metal é devido aos primeiros chips, onde a Porta (chamado em inglês de “Gate” e comumente usado na literatura) [10] eram constituídas de material metálico. Um transistor é constituído basicamente de três partes de material semicondutor (comumente usa-se o silício Si), o substrato que é dopado do tipo-p (material possuindo predominantemente portadores positivos, ou buracos), por se tratar de um transistor de efeito de campo o Gate não é conectado diretamente a este material [11], existe um material isolante (comumente um óxido) e logo é colocado o metal, assim há apenas a indução de campo elétrico através do Gate. As outras duas partes de silício são dopadas diferentes, são materiais do tipo-n (material possui predominantemente portadores negativos, elétrons, representado na fig. 01 pela região em azul denominada N⁺), onde apresenta-se conectado os outros dois terminais a fonte (do inglês Source) e o dreno (do inglês Drain), esta é a configuração básica de um transistor MOSFET do tipo N, há também a possibilidade de uma configuração do tipo P, substituindo o corpo do tipo P por um material do tipo N e conseqüentemente os terminais do tipo N⁺ por dois terminais do tipo P⁺. Inicialmente, quando não há polarização nenhuma aos terminais do MOSFET as regiões do tipo-n estão isoladas entre si, portanto há a necessidade de uma tensão positiva para que por indução de campo possa ser gerado um canal de condução entre o dreno e a fonte que teriam propriedades semelhantes a um material do tipo-n, como pode ser visto na fig. 01.

Sendo o transistor um dispositivo de quatro terminais (porta, ou em inglês Gate [G], fonte ou Source [S] em inglês, dreno ou Drain [D] em inglês e substrato/corpo ou Substrate [S] em inglês) precisa-se de duas fontes para que haja uma polarização no dispositivo,

Figura 01- Vista esquemática das partes básicas de um MOSFET

usando S como o ponto de referência elétrica do sistema (terra) e aplicando um potencial em G (V_{GS} potencial do Gate em relação a Source) e outro potencial em D (V_{DS} potencial do Drains em relação a Source) é um esquema de polarização que origina uma curva hipotética como na fig. 02

Comportamento (MOSFET intensificação n)

Figura 02- Curva hipotética do transistor MOSFET Fonte: Apresentação slideplayer [12]

Tendo em vista a fig. 02 nota-se no gráfico da esquerda o primeiro ponto no eixo V_{GS} denominado V_T , este ponto é chamado de tensão de limiar, ou seja, o menor potencial necessário ser aplicado em G para que haja condução no MOSFET. Por esta breve introdução do MOSFET nota-se o princípio de funcionamento do mesmo depende do potencial elétrico aplicado em G para a condução do componente, assim uma pequena alteração foi proposta para que o MOSFET passasse a responder à variação de íons em uma dada solução.

2.2. ISFET (Ion Sensitive Field-Effect Transistor)

Como visto no tópico anterior, o MOSFET é um transistor de efeito de campo que responde à variação de tensão aplicado à porta, porém para torná-lo sensível a íons foi proposto uma primeira alteração do dispositivo, que foi a substituição do metal presente na porta por um filme sensível a íons em geral, ou um que seja para um analito alvo específico, portanto, os transistores de efeito de campo sensíveis a íons (ISFET) [13] são dispositivos integrados em sistemas de chips não permitindo a substituição do material conectado à porta. Todo o restante da estrutura permanece igual ao do MOSFET, porém agora ao invés de aplicar-se um potencial através de uma fonte na porta, é colocado uma solução aquosa sobre a área sensível, assim há uma conversão do potencial químico da solução para um sinal elétrico, que através de experimentos e variação da concentração de íons é possível desenvolver uma função de sensibilidade para o sensor ISFET[14].

Através da detecção de íons pelo ISFET gera um potencial elétrico na superfície sensível, o que induz um campo elétrico, induzindo o canal de condução do transistor (conforme ocorrido no MOSFET tradicional).

O inconveniente deste tipo de dispositivo é preparar o filme sensível ao íon e fixar diretamente na estrutura do MOSFET, devido este arranjo o recipiente onde deve-se colocar a solução iônica fica logo acima do dispositivo tendo que ser descartado após o uso. Pensando neste problema com a solução e descarte dos dispositivos outra arquitetura foi desenvolvida.

2.3. EGFET (Extended Gate Field-Effect-Transistor)

Este novo componente foi pensado a partir da estrutura do ISFET, mas de modo que facilitasse sua construção e aproveitamento dos componentes, O transistor de efeito de campo com porta estendida (EGFET) [14] consiste em uma variação simples do ISFET, no qual a área sensível a íons é conectada à porta de um transistor de efeito de campo (MOSFET) [2], [15] comercial. Essa alteração traz benefícios comparando a configuração anterior (ISFET), já que agora não é mais necessário a construção de encapsulamento específico para condicionar a solução acima da região sensível do transistor, facilitando seu desenvolvimento. O componente sensível a íons pode ser substituído ao longo dos experimentos e reutilizando o mesmo sistema EGFET [16], [17]. Portanto o uso de um EGFET como sensor de íons é justificável, já que diminui os custos e produz menos resíduos no descarte de materiais. O funcionamento do EGFET é muito parecido com o do MOSFET tradicional, sendo que a única alteração é que o potencial gerado e aplicado à porta é proveniente de uma solução iônica.

Figure 03 - a) Representação básica do sistema EGFET b) Foto da configuração de um EGFET

2.4. D-IA-EGFET (Differential Instrumental Amplifier EGFET)

O sensor EGFET é muito utilizado em experimentos onde deve ser analisado característica dentro de uma solução iônica [11]. Porém com a variação de temperatura varia o ganho do MOSFET, além de que o ganho do dispositivo varia conforme o lote que está sendo utilizado, esta variação ocorrem devido ao processo de fabricação.

Existe outro dispositivo eletrônico que possui propriedades similares, ao MOSFET, de amplificação de sinal, trata-se do amplificador operacional (Amp. Op.). O Amp. Op. É um CI constituído de transistores, resistores e capacitores internos ao invólucro, esta associação de componentes facilitou a polarização do componente, necessitando de duas tensões de referência (normalmente simétricas, neste trabalho foram utilizadas tensões de +12V e -12v). Já o ganho do sinal depende da configuração utilizada, o Amp. Op. pode operar em configurações distintas para amplificação do sinal, tais como, sistema buffer usado para isolar duas partes de um sistema eletrônico, sistema inversor onde há a amplificação do sinal, porém o sinal do mesmo é invertido, sistema não inverso é semelhante a configuração do inversor, porém não há inversão no sinal de saída), após escolher a configuração mais adequada o sistema sofre menor interferências e variações por fatores climáticos e externos. Por se tratar de um equipamento de análise aplicada a medicina e biologia a configuração mais adequada a ser utilizada é amplificador diferencial de instrumentação (do inglês Differential Instrumental Amplifier, D-IA) [18]. A configuração D-IA pois ao empregar três Amp [19], [20]. Op. apresenta uma maior estabilidade do sistema (menor variação de ganho devido a variação de tolerância nos valores das resistências), fácil acesso a variação de ganho em relação ao potencial de entrada (podendo amplificar ou diminuir segundo um fator fixo o sinal de entrada conforme a conveniência) [21], [22], disponibilidade de duas entradas para o sistema (podendo comparar a

resposta obtida pela área sensível a íons com um outro sinal para correção do mesmo), diminui suscetibilidade do sistema a ruídos elétricos e variação de temperatura devido a alto valor de impedância de entrada. Assim sendo a configuração proposta.

Figura 04 - Circuito D-IA proposto onde $2,5R_2$ é um Resistor variável que altera o valor do ganho do sistema

Como visto na fig. 04 tem-se uma entrada diferencial de sinal, V_1 e V_2 , V_{out} representa o sinal de saída do circuito transdutor [23]–[25] que é determinado pela seguinte equação:

$$V_{OUT} = (V_2 - V_1) * \left(1 + \frac{2R_1}{(2,5R_2 * x)}\right) * \left(\frac{R_2}{R_1}\right) \quad (1)$$

Através da equação (1) nota-se que é conveniente adicionar o componente à entrada referente V_2 e utilizar a outra entrada (V_1) com o referencial apropriado à situação para que não haja inversão de sinal e dispensando a necessidade de tratar o sinal do potencial de resposta posteriormente.

Porém como este sistema será integrado com um microcontrolador uma pequena alteração deve ser realizada, na entrada V_1 . É adicionado outro resistor variável (trim. pot.) que aplicará uma tensão constante (V_{CC}) que garantirá que não será aplicado uma tensão de valor negativo na entrada da conversão analógica digital, conforme a fig. 05.

Figura 05- Circuito Amplificador Instrumental com alteração para uso com microcontrolador, R_{Gain} representa o resistor que controla o ganho do sistema e R_{Gain1} controla o potencial aplicado ao sistema diferencial, aplicando um offset no sistema

2.5. Sistema multiplexado

Induzido pelo próprio título e visto no capítulo de introdução deste trabalho há o objetivo de multiplicar-se a capacidade de entrada deste dispositivo, o que acarreta em utilizar um circuito integrado (CI) de um multiplexador de resposta analógica. Primeiramente entrando no quesito do multiplexador, que consiste em um dispositivo possuindo múltiplas portas (pinos) que possuem uma outra porta (pino) em comum, no entanto estas várias portas não estão interligadas constantemente com o pino em comum, como em um curto circuito, existem portas (pinos) específicos para controle, os quais determinam qual destes pinos está conectado ao pino comum em determinado momento[26], [27].

Figura 06 Representação de um multiplexador de 8 portas - Fonte: Imagem modificada do manual do componente CD4051B

A fig. 05 mostra como é a composição de um multiplexador, onde Ch0 até Ch 7 são os diversos pinos distintos e COM é o pino comum que estará conectado a cada canal (pino) dependendo do potencial presente nos pinos de controle, que nesta figura são representados pelos pinos A, B e C. Seu princípio de funcionamento segue a seguinte tabela verdade.

Tabela 01 - Tabela verdade do multiplexador retirado do datasheet do componente CD4052B

Nível Lógico de Entrada				Canal Conectado
INH	C	B	A	
0	0	0	0	0
0	0	0	1	1
0	0	1	0	2
0	0	1	1	3
0	1	0	0	4
0	1	0	1	5
0	1	1	0	6
0	1	1	1	7
1	X	X	X	Nenhum

Com a tabela 01 nota-se que cada pino (canal) tem um “endereço lógico”, ou uma trinca de potencial para poder ser conectado ao pino comum e o pino chamado de INH serve para inabilitar o funcionamento do multiplexador, ou seja, caso seja necessário desconectar todos os sensores basta mandar nível lógico alto no pino referente ao INH.

Ao se trabalhar com um dispositivo deste existem duas maneiras de operação. Uma seria utilizar uma entrada comum (pino COM) e ter diversas conexões para esta entrada, cada um dos canais representaria uma etapa do processo ou um dispositivo distinto, ou uma segunda abordagem, que será utilizada neste trabalho, que consiste de usar os canais como sendo entradas distintas, onde deve-se conectar os distintos sensores e uma única saída comum onde será conectado transdutor D-IA-EGFET representado pela fig. 04. O multiplexador deve ser um de resposta analógica pois ele será empregado em um circuito que visa quantificar a concentração de íons em uma determinada solução, caso fosse utilizado um componente digital seria obtido respostas binárias, podendo ser 0 (zero) ou 1, não possibilitando uma abordagem analítica do problema[28], [29].

2.6. Sistema Microcontrolado

Até o momento nos itens anteriores foi visto como construir um sistema D-IA-EGFET para transdução da concentração dos íons de uma solução e o funcionamento de um multiplexador analógico. No entanto todo este sistema necessita de algum componente para controle do processo de aquisição de dados. Neste ponto é onde é empregado um microcontrolador programável para fazer

tal papel. A ideia inicial de acoplar um microcontrolador seria unicamente para controlar o CI do multiplexador e determinar o filme fino conectado a saída do sistema e a digitalização dos dados fica a cargo de um multímetro de bancada com conexão a um computador, como na fig. 07.

Figura 07 - Circuito multiplexado microcontrolado de conversão externa, utilizando quatro filmes distintos na entrada. Fonte: Biossensor Microeletrônico Multiplexado. In: XXV Congresso Brasileiro de Engenharia Biomédica CBEB

Esta abordagem é uma boa forma de multiplexação dos dados, porém falta meio de comunicação entre microcontrolador e desktop o que faz necessário o uso de um botão de inicialização de operação do PIC16F628A (modelo CI utilizado). Para manter ambos dispositivos (microcontrolador e computador) sincronizados há a necessidade de iniciar os dois programas ao mesmo tempo, o que não é prático. Para unificar o sistema de controle, onde há apenas um ponto de inicialização neste trabalho será utilizado o microcontrolador PIC18F2550. A alteração de modelo do CI traz algumas melhorias em relação ao chip anterior, em específico é a presença de conversor de sinal de analógico para digital (A/D) de 10 bits de resolução, que possibilita que o próprio CI faça a conversão e digitalização do sinal analógico, substituindo o multímetro de bancada. Porém esta capacidade de converter por si só não seria de grande valia caso a informação não tivesse facilmente disponível, o que chega ao segundo quesito da escolha deste componente, pois o mesmo possui uma porta USB para comunicação, sendo compatível com sistema de comunicação presentes e compatíveis com os computadores disponíveis na tecnologia atual. Existe fatores de menor importância por selecionar este microcontrolador, como recurso de oscilador interno, capacidade de operar em uma velocidade maior, dois níveis de interrupção (alta e baixa prioridade).

Figura 08 - Representação do esquemático do funcionamento do microcontrolador PIC18F2550

Na imagem acima encontra-se uma representação dos componentes mínimos que são usados para o funcionamento do microcontrolador. Nota-se que por projeto do fabricante do chip é necessário conectar um capacitor ao terminal chamado V_{USB} (pino 14 como representado na fig. 07) e a capacitância deve estar entre os valores de 100 nF até 1 μ C. Sem tal componente o CI não conseguirá parer com o barramento USB de um computador, o pino 1 deve ser conectado em 5 volts para o dispositivo poder funcionar, seu nome indica a sua função a abreviação MCLR significa Master Clear Reset, uma nomenclatura em inglês que pode ser entendida como um recurso de reinicialização geral do CI quando o mesmo pino se encontra em nível lógico zero, isso para que se o dispositivo acabe travando e não executar suas funções por algum distúrbio em níveis de alimentação ou erro de leitura. Aos pinos 9 e 10 do CI é conectado um cristal oscilador que pode ser alguns valores conforme especificado no manual do dispositivo, podendo variar de 4 MHz até 20 MHz. Embora o chip tenha como funcionar sem este cristal externo, usando uma ferramenta de oscilação (do inglês clock) interna, é interessante o uso do oscilador externo, já que este μ C tem um registrador responsável por monitorar a entrada do clock e caso ocorra algum defeito há um chaveamento alternando entre o clock externo para o interno, provendo um circuito de segurança do sistema. O pino 2 é o primeiro pino que contém o recurso A/D, também conhecido como AN0. Neste ponto será conectado ao V_{OUT} conforme visto na fig. 03 do EGFET. A porta USB deve ser conectada ao GND da placa. Os pinos de dados são acoplados aos pinos de transmissão de dados D_+ (pino 16) e D_- (15), já as vias representados por A, B e C (na fig. 07 são pinos 28, 27 e 26 respectivamente) são os pinos de controle para o multiplexador, como visto na fig. 04, mas poderá usar qualquer outro pino para controle, desde o mesmo não esteja sendo usado.

O ponto seguinte para compreender como deve-se prosseguir a escolha de como o recurso USB será utilizado, este μC possui suporte de operação somente como dispositivo (do inglês *device*), não podendo funcionar como gerenciador (do inglês *host*) quando colocado em comunicação com outros dispositivos, o que limita as escolhas do modo de operação da USB.

Uma opção de trabalho com a USB seria utilizar o protocolo de armazenamento massivo de dados (do inglês *Mass Storage Class – MSC*), ou seja, usar um cartão SD (*Secure digital*) para salvar arquivos no formato de texto. Entretanto para que isso seja possível, é necessário adicionar uma tela e um teclado matricial no mínimo. Só que pela visão do programador, este é um trabalho árduo para conseguir gerar um código que nomeie arquivos com nomes distintos e de forma fácil de diferenciar entre distintos usuários. Pela visão de um usuário este sistema não é prático para uso, pois deve-se editar nomes por um teclado matricial, e ao fim de um experimento seria necessário remover o cartão SD do dispositivo para conectar a um computador para posteriormente analisar os dados. Ou seja, este tipo de protocolo não deve ser utilizado nesta arquitetura e com μC sem suporte de funcionamento *host*.

Uma outra opção é trabalhar com o protocolo classe de comunicação de dispositivo (do inglês *Communication Device Class*, sigla *CDC*). Trata-se de um protocolo de comunicação que deve ser feito entre um dispositivo (a placa de sistema embarcado com o PIC18F2550 por exemplo) e um outro dispositivo gerenciador da comunicação (um computador por exemplo), este método pode ser considerado que não se trata de uma conexão USB real, já que neste método há uma conversão do sistema de comunicação para o padrão serial do computador. O dispositivo conectado à porta USB é convertido como se estivesse conectado a um sistema de transmissão de dados serial. Este método é utilizado para comunicação de dados da plataforma Arduino. Para que haja uma comunicação efetiva entre os dois dispositivos há a necessidade de gerar um programa o qual tem acesso aos dispositivos conectados ao computador. Este tipo de programa é denominado de sistema supervisorio (é um programa para gerenciar a comunicação e recursos dentro do sistema operacional -SO). Para que o microcontrolador e computador consigam se comunicar de maneira efetiva um protocolo de comunicação que indique o início, tamanho da informação, verificação de erro na comunicação e fim de transmissão deve ser criado em ambos os sistemas. Adicionalmente, o usuário deve ter um conhecimento mínimo de computador para identificar qual é a porta serial seu dispositivo representa no SO, CDC é um protocolo que pode ser utilizado na transmissão dos dados via o cabo USB.

Por fim o último protocolo aplicável para comunicação USB trata-se da classe de interface homem máquina (do inglês *Human Interface Device – HID*).

Neste processo não há uma conversão do dispositivo para comunicação serial, é utilizado protocolos de comunicação USB de fato, portanto não há a necessidade de desenvolver um método de comunicação como no caso anterior. O método HID já contém um protocolo de início, tamanho de informação, sinalizador de termino e verificação de erro na comunicação via USB. Esta metodologia também apresenta uma conectividade automática com o SO, pois ao desenvolver a programação do microcontrolador (firmware, terminologia em inglês) ao selecionar este método deve-se desenvolver um outro arquivo de programa a ser agregado ao firmware, que é designado como **descriptor**, onde são incorporadas informações como identificador de produto (do inglês product identification – PID), que é uma sequência de números que identificam o produto conectado ao sistema. Além desta informação ainda existe uma outra sequência de números de identificação de um produto nomeada como identificador de vendedor (do inglês vendor identification – VID). O arquivo de descrição ainda contém a classe a qual este dispositivo pertenceria, contendo informações suficientes para que o SO consiga classificar e identificar cada dispositivo conectado ao barramento USB e sendo possível uma conexão automática com o SO, sem a intervenção do sistema, só que todo este sistema de implementação limita a quantidade de informação transmitida por vez, devido a arquitetura do microcontrolador, ou seja, é possível transmitir no máximo 64 Kb por vez, o que é suficiente neste estilo de aplicação, portanto este método é de fácil compreensão de usuário, os quais não têm profundo conhecimento de programação de uma forma geral.

Para desenvolver o programa do μC é necessário utilizar um programa voltado especificamente para trabalho neste tipo de CI (este ambiente de trabalho também é conhecido como IDE), existindo uma gama grande deste tipo de softwares disponíveis. Houve três compiladores com maiores recorrências, primeiramente existe uma IDE desenvolvida pela própria fabricante do chip (a Microchip) que em sua versão mais atual (até a presente data) é chamada de MPLab X, este software deve ser utilizado juntamente com um compilador apropriado para o microcontrolador usado, neste trabalho por ser de 8 bits o chip o compilador xC8 é o adequado. Ao iniciar nesta plataforma para se trabalhar com recursos que não são básicos para um μC (tais como display gráfico, USB, display touch screen, ethernet, wi-fi) é necessário instalar uma biblioteca complementar ao programa que pode ser traduzida como aplicações de bibliotecas Microchip (em inglês Microchip Library Application – MLA) no qual existe um exemplo de como desenvolver comunicação USB dentro da IDE MPLAB X, porém neste software apenas os protocolos CDC e MSC estão disponíveis (para uma apresentação melhor sobre o MPLAB X ler o apêndice A). Outro ambiente de desenvolvimento é o CCS C Compiler, que possui todas as bibliotecas internas já instaladas e também um recurso para auxiliar a gerar o código desejado, o que poderia acelerar o desenvolvimento de programas, porém

existe diversas alterações da linguagem C ANSI, necessitando longos períodos de estudo sobre como deverá ser estruturado comando, e posteriormente o programa, esta IDE possui todos os três protocolos de comunicação aqui descritos. Por fim outro ambiente de desenvolvimento pesquisado trata-se do Mikro C pro for PIC, desenvolvido pela empresa Mikroeletronica, um software que contém diversas bibliotecas a serem utilizadas para desenvolvimento de μC , tende manter o padrão ANSI de programação, opção de ajuda dentro do ambiente para facilitar a compreensão de como utilizar comandos ou bibliotecas, possui biblioteca USB HID e CDC pré-instaladas, o protocolo MSC disponível para instalação posterior se for de interesse do usuário (para mais detalhes sobre as IDEs e códigos fonte desenvolvido anexo A). Dentre estas opções o compilador Mikro C apresentou-se mais versátil e fácil para uso neste projeto.

Figure 09- Circuito Embarcado microcontrolado de medidas multiplexada

Ao integrar todas as partes do sistema integrado proposto, conforme a representação da fig. 09 será possível controlar todo o processo, desde o início da conversão, obter a quantidade necessárias de pontos e armazenamento dos dados.

Figure 10 - a) Programa Supervisor de Controle do sistema embarcado b) Fluxograma que caracteriza o funcionamento do microcontrolador

Através da fig. 10 é possível compreender melhor o princípio do sistema de controle do dispositivo, na parte a da figura é apresentado o software, na parte inferior é indicado o status do dispositivo, se ele está conectado ou desconectado. Através desta janela é possível selecionar a quantidade de pontos que o microcontrolador obterá de cada sensor, além de indicar a quantidade de sensores do experimento e o intervalo de tempo entre uma medida e outra (de 1 até 1024 segundo).

O sistema só iniciará o processo de conversão após o botão iniciar seja pressionado, e este botão só pode ser pressionado caso o microcontrolador esteja conectado ao computador. Após iniciar o processo de conversão não é possível alterar nenhum campo de informação antes que o processo de aquisição termine.

O microcontrolador mesmo energizado aguarda que o sistema supervisor mande as informações passadas pelo usuário e a permissão de início. Ao fim do processo o microcontrolador volta ao estágio de aguardo, até o momento de uma nova autorização de início e parâmetros para conversão, como quantidade de pontos, sensores e intervalo de tempo.

3. Sistema Embarcado com PIC18F2550

Neste novo capítulo será descrito método e processo de fabricação da placa de sistema embarcado utilizando o μ C PIC18F2550, assim como o multiplexador, o D-IA-EGFET, fabricação dos filmes finos e resultados obtidos.

3.1. Fabricação de Circuito Eletrônico por processo térmico

Para iniciar o processo de fabricação do sistema que será utilizado fez-se uma divisão do sistema em três placas de circuito impresso (PCI), sendo a placa do multiplexador de sinal analógico, outra sendo o D-IA e por fim o microcontrolador PIC18F2550.

O processo de fabricação da PCI segue a representação da fig. 11, onde demonstra os passos de maneira simplificada de fabricação, maiores detalhes de como as produções foram realizadas podem ser encontradas no apêndice D.

Figura 11- Esquemático da placa multiplexadora a esquerda e a direita o layout da PCI

3.1.1. Pencil, uma folha especial de transferência térmica para PIC

Seguindo os passos apresentados anteriormente, a fabricação com o método térmico, utilizando um material para realizar a transferência do desenho impresso em uma folha para a PCI. Este material é uma folha plástica, com textura semelhante a folha para transparência, só que em uma cor azulada.

Figura 12 - PCI, ambas as faces, após o processo de corrosão em Percloroeto

A fig. 12 apresenta uma PCI do microcontrolador, pronta para adicionar os componentes. Todos os 3 módulos que compõe o sistema utilizado foram fabricados, concluindo todo sistema embarcado que será utilizado. Para que seja possível testar o funcionamento de tal sistema é necessário fabricar os filmes sensível a íons que serão utilizados, ou seja, deve-se fabricar os sensores.

3.1.2. Fabricação de Filmes Finos

Nesta parte do trabalho deve-se fabricar os componentes que serão conectados a porta de entrada do multiplexador, que são considerados como sendo os sensores do dispositivo, pois é através deles que o sistema consegue perceber a variação de íons presentes na solução. Foi escolhido trabalhar com polímeros condutores, já que existe trabalhos desenvolvidos com bons resultados[6], [30] e fácil obtenção comercialmente. Foram escolhidos utilizar filmes de polianilina (PANI) e polipirrol (PPY), ambos são polímeros condutores.

3.1.2.1. Polianilina (PANI)

A polianilina é um polímero condutor [31], podendo ser utilizada como base de um filme fino, pois tem a habilidade de conduzir cargas de íons presentes em uma solução. Sua importância surge devido a facilidade de síntese, e por ser um polímero apresenta baixo custo em comparação a compostos metálicos. Outro fator para a escolha deste polímero é devido a estabilidade térmica e química [32], [33], podendo ser gradado em temperatura ambiente e não se deteriorar a ponto de impossibilitar seu uso, necessitando eventualmente realizar purificação do composto[34].

A PANI possui vários estados de oxidação distintos, sendo definidos pela proporção entre o número de átomos de nitrogênio amina por amina na sua cadeia principal, conforme a fig. 10. As estruturas de PANI totalmente reduzida e totalmente oxidadas são a leucoesmeraldina (PANI-LE), com $n = 1$, e a base de pernigranilina (PANI-PE), com $m = 1$, respectivamente. A estrutura com estado de oxidação média da PANI é chamada de base de esmeraldina (PANI-EB), neste caso com $n = m = \frac{1}{2}$. A forma mais condutora de PANI é o sal de esmeraldina (PANI-ES), estado PANI-EB dopado[35]–[37].

Figura 13 - Estrutura da PANI. Parte azul é a reduzida e a parte vermelha a parte oxidada. Relação entre 'n' e 'm' define estado em que material polimérico se encontra

Para uma melhor resposta e sensibilidade do sensor busca-se obter maior concentração de PANI-SE. Este tipo de composto pode utilizar várias técnicas para a produção do filme fino (casting, spray pirolise, deep coating, spincoating) e para este trabalho a técnica selecionada foi eletrodeposição do monômero, por ser rápida e de fácil implementação[38], [38], [39].

3.1.2.2. Filmes Finos de PANI

Antes de realizar a eletrodeposição da PANI passa-se pelo processo de escolha do substrato onde a PANI poderá ser depositado. Neste trabalho será utilizado uma base de vidro com óxido de estanho dopado com flúor (FTO) comercial, obtido da empresa Sigma-Aldrich. Este vidro é cortado para ser usado em dimensões de 2,5 cm por 1,0 cm. Estes pedaços de vidro passam por um processo de limpeza, para que haja remoção de qualquer impureza em sua superfície, sendo o procedimento para tal feito simples. O primeiro passo envolve colocar as placas de FTO submersas em acetona e colocar o recipiente (o qual contém as placas mais a acetona) em uma cuba de vibração ultrassônica por 40 minutos. Depois deste tempo retira-se a acetona e deixa que seque os FTOs, o passo seguinte é adicionar álcool etílico ao recipiente com FTO e inserir na cuba eletrolítica por 40 minutos, repete-se a espera para que seque e posteriormente uma etapa de limpeza com água deionizada (MiliQ) por 40 minutos, ao final de todo este processo as placas de FTO devem estar livres de impurezas, prontas para receber o filme de PANI por eletrodeposição[30], [40], [40].

3.1.2.2.1. Eletrodeposição

Os filmes finos de PANI são eletrodepositados sobre o substrato de FTO que foram limpos, eliminando possíveis impurezas na superfície do filme. O passo seguinte na cadeia de produção dos filmes foi o preparo de uma solução ácida de polimerização, contendo os seguintes componentes: 0,1 M de anilina ($C_6H_5NH_2$, composto obtido da empresa Vetec Brazil) com um volume de 0,46 ml em presença de ácido clorídrico (HCl) a 1,0 M a um volume de 1,56 ml e completando com água MiliQ para um recipiente de 50 ml. Para depositar esta solução no FTO há a necessidade de criar uma célula eletroquímica a qual possui dois eletrodos[30], [39]–[41]. Um eletrodo de platina como ânodo inerte, que não sofrerá reação com a solução ácida e fornecedor de elétrons para que haja reação de oxidação e redução na solução e como cátodo é usado a placa de FTO, um gerador de função (Agilent modelo 33220A usado) aplica o potencial necessário para manter constante a corrente de deposição. Neste trabalho foram realizados dois tipos de deposição de PANI, um com uma corrente de deposição de 0,5 mA/cm² em um período de 300 segundos, aqui chamado de PANI I e outro tipo de deposição onde a alteração consiste em utilizar 0,5 mA/cm² por um período de 600 segundos, designando o nome de PANI II. É utilizado dois tempos de

deposição distintos para a PANI, pois assim é obtido dois estágios diferentes de protonação, assim obtendo respostas diferentes utilizando um mesmo material.

Figura 14- Esquema para eletrodeposição de Filme Fino. Fonte: Sensores Químicos com transdução Microeletrônica e ética Utilizado Polianilina Nano estruturada [6]

Todos os experimentos foram realizados em uma sala refrigerada, com temperatura entre 22°C até 25°C. Decorrido o tempo de deposição os filmes foram lavados com água MiliQ, neste processo o polímero muda da cor verde para a azul indicando que o polímero agregou corretamente ao substrato de FTO.

Para a deposição de biossensores o método continua o mesmo, muda-se apenas como é preparado a solução de polimerização para eletrodeposição. Quando envolve o uso de enzimas juntamente com a PANI deve-se substituir HCl (esta substituição é para que o HCl não desnature a enzima) por cloreto de potássio (KCl, a 0,1 M, as enzimas não são desnaturada) juntamente com anilina (0,1 M), 10 ml são preparados por vez para deposição dos filmes para evitar desperdício, nesta solução é adicionado 0,25 mg de glicose oxidase, a deposição ocorre a 0,5 mA/cm² por 300 segundos. A mesma solução base de cloreto de potássio e anilina é usada para fabricar um sensor de ureia, a alteração fica por conta da adição de urease, sendo esta igual a 0,6 mg e permanecendo a corrente de deposição de 0,5 mA/cm² por 600 segundos. A partir deste momento tem-se os componentes necessários para testar o sistema multiplexado criado. Estes tempos não foram atribuídos arbitrariamente, já existe trabalho desenvolvido de otimização no processo de fabricação dos filmes finos de PANI [40], [42], [43]. Foi utilizado processo já conhecido de fabricação de filmes finos para testar o sistema embarcado, que é o propósito deste trabalho.

Assim como a fabricação dos filmes finos a solução buffer de controle de concentração de analito alvo também foi produzido. Para experimentos onde o analito alvo era o pH foi utilizado ácido cítrico 0,1 M e fosfato dissódico 0,1 M para pH de 2 a 8, já para pH 10 foi utilizado fosfato de sódio bibásico 0,1 M e hidróxido de sódio 0,1 M. Já para trabalhar com biossensores a solução tampão

foi produzida através da mistura de fosfato de sódio monobásico 0,1 M e fosfato de sódio bibásico 0,1M. Para os filmes de PANI+GO foi dissolvido glicose em concentrações que varia entre $1,8 \cdot 10^{-4}$ mg/ml até $1,8 \cdot 10^1$ mg/ml.

Consequentemente para os experimentos com PANI+U foram dissolvidos ureia que variou entre $0,6 \cdot 10^{-4}$ mg/ml até $0,6 \cdot 10^1$ mg/ml.

Nas análises dos filmes finos no decorrer deste trabalho o ponto mais importante para verificar o funcionamento do sistema embarcado será a partir do parâmetro Erro ($\pm V$), pois com ele é possível descobrir a variação máxima e mínima de cada filme e se a estabilidade do sinal condiz com resultados obtidos em trabalhos similares.

3.1.2.2.2. Resultados do sistema multiplexado

Após passar pelo processo de deposição da PANI sob um substrato de FTO, e compreender como é o processo de fabricação dos filmes um primeiro teste é realizado, utilizando 3 filmes distintos para análise de pH. Foi utilizado um filme puro de FTO, um de PANI I e outro PANI II. Os 3 filmes para análise de pH e foram colocados em uma cuba eletrolítica em presença de uma solução buffer, juntamente com um eletrodo de referência, que foi um eletrodo de prata cloreto de prata, ao longo do tempo era alterado a concentração desta solução e em cada etapa de troca cara eletrodo é cuidadosamente limpo com agua deionizada, eliminando assim resíduos do estágio anterior e não contaminando a solução a qual era submetida. O experimento iniciou pelo pH de valor mais baixo e a variação foi crescente, para se fechar o ciclo de variação ao final do experimento testava-se novamente o menor pH para verificar possíveis discordâncias de resultado.

Figura 15 - Resposta de um teste do sistema multiplexado microcontrolado com 3 filmes para análise de pH

Através da fig. 15 percebe-se que o experimento realizado não obteve uma resposta satisfatória. Observando os resultados presentes na figura, onde Sens é sensibilidade (V/pH), L representa linearidade do sensor (%) e Inc a incerteza ($\pm\%$) dados cada um dos filmes.

Tabela 2 - Análise ao longo do experimento de cada filme

pH	PANI I (V)	Erro ($\pm V$)	PANI II (V)	Erro ($\pm V$)	FTO (V)	Erro ($\pm V$)
2	0,214	0,003	0,443	0,002	0,519	0,098
4	0,142	0,025	0,326	0,034	0,387	0,101
5	0,108	0,071	0,264	0,090	0,322	0,09
6	0,108	0,095	0,201	0,079	0,254	0,075
7	0,074	0,159	0,071	0,095	-0,027	0,099
8	0,003	0,159	0,101	0,102	0,054	0,085
10	-0,091	0,195	0,147	0,106	0,099	0,093

Com a análise dos dados e linearização nota-se que há dispersão dentre os dados coletados apresentando uma grande interferência de ruído no sistema, o que pode ser observado também pela tabela 02, o que não se comporta segundo a teoria[2], [30], [40], [40], [41]. Uma fonte de ruído vem do próprio multiplexador que opera como uma chave eletrônica, porém este componente não deve ser retirado do circuito. Outra tentativa de correção deve ser tomada. Por se tratar de uma placa de face dupla e fabricação caseira o pequeno espaço entre as trilhas e as malhas de terra e V_{cc} (tensão de alimentação do circuito) podem influenciar nas respostas obtidas, assim como a espessura de algumas vias, podendo ser alguma muito fina, portanto um novo desenho deve ser feito para verificar se estas hipóteses estão corretas.

3.1.3. Pencil versão 2, nova arquitetura

Continuando o mesmo processo descrito no capítulo 3.1 para fabricar uma versão atualizada dos 3 módulos da placa utilizada, porém aumentando a área de isolamento entre as malhas de GND e V_{cc} com os pads e vias das placas.

Figura 16- Vista de ambas as faces da placa microcontrolada após posicionar e soldar componentes

Através da fig. 16 tem-se o resultado da placa microcontrolada depois de se adicionar e soldar todos os componentes, terminando alterações desejadas neste sistema. Pela hipótese inicial, o problema poderia ser encontrado nesta etapa, portanto o processo de fabricação de filmes finos descrito no item 3.1 continuará da mesma maneira, restando realizar agora um novo experimento para verificar se a hipótese é válida ou não.

3.1.4. Resposta do sistema multiplexado utilizando a PCI versão 2

Como estipulado uma hipótese na seção 3.1.2, de que a pequena margem de isolamento entre os sistemas de malha da placa para com os pads e vias poderia influenciar na resposta ruidosa por alguma falha cometida no sistema de fabricação da PCI.

Após algumas alterações que foram julgadas necessárias para um melhor funcionamento do sistema, esta segunda versão é posta em funcionamento sob os mesmos parâmetros executados na seção 3.1.2.2.2

Figura 17 - PCI versão 2.0, onde 3 filmes finos são submetidos a uma solução buffer para pH

Pode-se comparar o desempenho das duas versões de placas através dos resultados apresentados.

Tabela 03 - Análise dos filmes com PCI 2.0

pH	PANI I (V)	Erro ($\pm V$)	PANI II (V)	Erro ($\pm V$)	FTO (V)	Erro ($\pm V$)
2	0,212	0,003	0,450	0,002	0,518	0,094
4	0,149	0,034	0,322	0,024	0,387	0,094
5	0,112	0,089	0,260	0,071	0,321	0,093
6	0,074	0,079	0,199	0,071	0,254	0,075
7	$9,7 \cdot 10^{-4}$	0,093	0,073	0,094	-0,027	0,098
8	-0,028	0,102	0,105	0,159	0,053	0,085
10	-0,091	0,101	0,147	0,195	0,099	0,093

Considerando-se a reposta obtida na fig. 17, na legenda onde Sens significa sensibilidade (V/pH), L é a linearidade (%) e Inc é incerteza ($\pm$ %), houve alterações de resultado, porém os dados da tabela 03 demonstra que a alteração não foi significativa, sendo a incerteza muito expressivo na resposta adquirida, portanto a alteração do projeto da PCI aparenta estar correta esta abordagem (devido a pequena melhora entre as respostas), mas o ruído persiste em afetar significativamente o resultado final. Outras configurações de arranjo, espessura de vias, disposição de componente poderiam ser fabricados com o método térmico de transferência, mas ao julgar o pequeno ganho de performance do sistema frente estas alterações deveria alterar também o método de fabricação de PCI, aplicando método ótico, por foto revelação, já que este método possui uma resolução melhor, conseguindo definir vias mais finas neste processo, o que por hipótese poderia ter um avanço maior na blindagem do sistema contra ruídos.

3.1.5. Fabricação de PCI por método fotográfico

Figura 18- Sistema de fabricação de PCI pelo método fotográfico

Como com sistema de transferência térmica não houve um resultado satisfatório, um novo processo foi adotado, as PCI serão fabricadas por um processo fotográfico. Na fig. 18 há uma representação simplificada dos passos a serem tomados para a fabricação da PCI, maiores detalhes podem ser encontrados no apêndice D.

Ao fim deste processo a versão 3.0 da PCI é terminada com componentes em sua devida posição, podendo ser observado o resultado através da fig. 23.

Figura 19 - PCI versão 3.0 finalizada

Através da fig. 19 nota-se que os planos de GND e V_{cc} estão melhores definidos (comparando com a fig. 15) assim como as trilhas. Assim como realizado para a versão 2.0 do sistema multiplexado deve-se também realizar alguns experimentos para verificar se foi minimizado o problema com ruído.

3.1.6. Resposta do sistema multiplexado com PCI versão 3.0

Feitas todas as conexões necessárias do sistema para comunicação entre as placas desenvolvidas, será realizado um novo experimento seguindo praticamente os mesmos parâmetros executados na seção 3.1.3.2.2, porém uma pequena alteração foi realizada, para ter um melhor aproveitamento do multiplexador utilizado um quarto filme foi adicionado, um filme de um polímero diferente do utilizado até o momento, trata-se do polipirrol (PPY), também é um polímero condutor.

Figura 20 - Leitura do sistema multiplexado com PCI 3.0

Para este sistema de leitura, empregando a versão 3.0 da PCI, esteticamente via fig. 20 aparenta que houve uma redução do ruído encontrado nas versões anteriores, porém isto pode ser melhor analisando os valores de linearidade, sensibilidade e incerteza, através de informações de cada sensor individualmente.

Tabela 04 - Análise dos filmes ao longo do experimento com PCI 3.0

pH	PANI I (V)	Erro ($\pm$ V)	PANI II (V)	Erro ($\pm$ V)	PPY (V)	Erro ($\pm$ V)	FTO (V)	Erro ($\pm$ V)
2	0,304	0,014	0,273	0,011	0,264	0,019	0,101	0,011
4	0,211	0,012	0,172	0,011	0,127	0,011	0,003	0,016
5	0,182	0,011	0,127	0,010	0,094	0,009	-0,025	0,013
6	0,136	0,012	0,077	0,009	0,036	0,010	-0,022	0,014
7	0,098	0,014	0,032	0,011	-0,011	0,011	-0,017	0,021
8	0,078	0,011	0,008	0,014	-0,041	0,009	-0,013	0,015
10	0,059	0,019	-0,029	0,011	-0,069	0,011	-0,013	0,016

Considerando a tabela 04 é constatado o grau de melhora frente a segunda versão da PCI, reduzindo consideravelmente o nível de ruído, sendo quase a metade para o filme de PANI I, a separação dos dados em questão, frente a cada

filme é melhorada, facilitando a identificação de resposta dentro do meio ácido. O filme de FTO teve um decréscimo em níveis de ruído da ordem de quase 3 vezes, porém esta alteração revelou um fato que sobre a linearidade de tal sensor, pois houve uma quebra na linearidade do mesmo quando o pH começa se aproximar da região básica, região onde diminui a sensibilidade dos sensores, o que não é esperado.

Devido a esta melhora significativa na obtenção de dados com a versão 3.0 do sistema multiplexado, reduzindo quase pela metade a influência de ruídos nos casos anteriores o sistema aparenta estar pronto para testes de sensores específicos para um analito alvo, verificando a aplicabilidade de tal sistema em exames laboratoriais ou clínicos por exemplo.

3.1.6.1. Uso de biossensores no sistema multiplexado versão 3.0

Nesta sessão serão utilizados filmes finos os quais foram imobilizados glicose oxidase ou urease em sua superfície, tornado o sensor para identificar especificamente aquele tipo de analito, não devendo obter resposta em variações de outros tipos de analitos. O processo de fabricação de tal filme foi descrito anteriormente, na sessão de eletrodeposição (3.1.3.2.1). Neste experimento também serão utilizados 4 filmes distintos que são submersos em solução buffer com concentrações de analito dissolvido nesta solução.

Iniciando com experimento para análise de glicose, que será executado utilizando 4 filmes distintos entre si, um para analisar glicose, ou seja polianilina com glicose oxidase (PANI+GO) em sua superfície, seguido por um filme com polianilina com urease (PANI+U), completando a análise será utilizado um filme de PANI I e outro de PANI II, estes dois últimos filmes deverão apenas apresentar uma resposta para pH do meio e não devem alterar seu valor conforme é alterado a solução. A solução tampão usada tem um pH de 6,2, valores que os filmes de PANI devem detectar.

Figura 21 - Sensor de glicose em solução tampão, a qual varia a concentração de glicose dissolvida, variando entre 10^{-6} à 10^{-1} M

Figura 22- Resposta de sensor de ureia em solução tampão, a qual varia a concentração de ureia dissolvida, variando entre 10^{-6} a 10^{-1} M

Analisando as duas figuras acima é perceptível que os sensores fabricados não obtiveram uma resposta seletiva, reagindo apenas com seu analito alvo e fornecendo uma resposta elétrica proporcionalmente com a concentração do mesmo na solução tampão, mais do que isso do que os biossensores não serem seletivos, os filmes PANI I e PANI II também respondem de maneira aleatória, vide fig. 22, indicando que há sérios problemas quanto a ruído com presença de

composto biológico. Como neste experimento até mesmo os filmes de PANI não específicos (PANI I e PANI II), quando em presença de uma solução com analito biológico o sistema multiplexado gera grande instabilidade no sistema.

3.1.7. PCI face Simples

Figura 23 - Imagem da placa do microcontrolador a esquerda e a direita circuito D-IA-EGFET

Com estas PCIs prontas pode-se colocar a prova a hipótese de erro da fabricação da placa versão 3.0.

3.1.7.1. Resposta multiplexada PCI versão 4.0

Montando o sistema de comunicação com a versão 4.0 será realizado um novo experimento utilizando sensores não especializados, ou seja, não foi imobilizado para alguma característica biológica. Iniciando o teste com quatro filmes iguais de PANI I, isso para demonstrar como poderá acelerar estatisticamente testes e análises envolvidas

Figura 24 - Experimento com 4 filmes de PANI I

Todos os quatro filmes aqui usados são de PANI do tipo I, por se tratar de 4 filmes distintos o número na frente deles é apenas para diferenciar um do outro. Porém este resultado não pode ser comparado com a resposta anterior na versão 3.0, pois esta análise com 4 filmes igual ainda não havia testes, portanto para constatar se houve melhoras no sistema ao se adotar uma PCI face simples deve-se executar um experimento igual ao anterior, foi realizado anteriormente.

Figura 25 - Resposta de 4 filmes finos em um sistema buffer

Para comparar ambos os sistemas foram necessários obter a regressão linear das curvas apresentadas acima. Analisando ambas respostas comparando as duas figuras (fig. 25 e fig. 20) pode-se concluir que para sensores não especializados não houve alterações.

Tabela 05 - Análise utilizando PCI 4.0

pH	PANI I (V)	Erro ($\pm V$)	PANI II (V)	Erro ($\pm V$)	PPY (V)	Erro ($\pm V$)	FTO (V)	Erro ($\pm V$)
2	0,310	0,013	0,284	0,010	0,263	0,018	0,101	0,011
4	0,220	0,0013	0,187	0,011	0,127	0,010	0,003	0,016
5	0,179	0,010	0,138	0,009	0,094	0,008	-0,025	0,013
6	0,138	0,011	0,068	0,009	0,036	0,010	-0,022	0,014
7	0,010	0,013	0,040	0,012	-0,010	0,011	-0,017	0,021
8	0,068	0,009	0,010	0,012	-0,041	0,010	-0,012	0,015
10	0,055	0,018	-0,008	0,010	-0,069	0,012	-0,012	0,016

Apesar de não ter apresentado grandes mudanças aplicadas em sensores de pH ainda deve-se avaliar a resposta em biossensores, onde o sistema foi mais problemático em estabilidade.

Um novo teste para biossensores foi realizado, utilizando mesmo procedimento adotado anteriormente.

Figura 26 - Resposta de PANI+GO em sistema buffer para PCI 4.0, a qual varia a concentração de glicose dissolvida, iniciando em $0,000001$ (10^{-6}) até $0,1$ (10^{-1}) mg/dL

Observando as fig. 21 e 22 ao comparar com a resposta obtida anteriormente, fig. 26 e 27, essencialmente é a mesma resposta obtida anteriormente para a placa de face dupla, consequentemente não se obteve melhora nesta nova disposição de pontos, sendo até a atual composição o sistema embarcado não apresenta uma resposta concisa para biossensores.

Figura 27 - Resposta do sensor de ureia em uma solução buffer com PCI 4.0, a qual varia a concentração de ureia dissolvida entre 10^{-6} até 10^{-1} M

Como desta vez a alteração de layout do sistema não contribuiu em melhorias para a eliminação do ruído esta configuração pode indicar a melhor resposta que pode ser obtida através de um microcontrolador em PCI caseira, portanto para que haja uma melhora da resposta do sistema outras abordagens devem ser tomadas.

Uma possibilidade para que o sistema funcione com íons de H^+ e não tenha êxito em uma solução com compostos biológicos pode estar relacionado a limitação do A/D, não possuindo resolução suficiente para analisar tais variações e compostos. Outra possibilidade para melhorar a resposta do sistema é considerar técnicas usadas em tratamento de imagem, utilizando diversas leituras de um mesmo ponto dado angulações distintas para mapear locais com interferência (normalmente relacionado a mudança de meio), conseguindo compor uma melhor descrição do meio. Como visto nas figuras 26 e 27 anteriormente a resposta do sensor de caráter biológico possui uma grande oscilação ao redor de um ponto, porém com uma aquisição simples, onde é realizada uma leitura e tomada como verdadeira, fica impossível determinar qual é o valor de resposta do sensor empregado e qual é o sinal de ruído, pensando em um recurso matemático para o tratamento de sinal, assim como é empregado em construção de imagens, o ruído no canal nada mais é do que um sinal aleatório indesejado presente, aumentando o nível de incerteza do valor adquirido. Este ruído pode ser um sinal de interação construtiva (um sinal de mesma polaridade da leitura do sensor, aumentando o valor real dada a interação do biossensor com a solução buffer), como pode ser uma interação destrutiva (combinação de sinais de polaridade opostas que diminui

o valor do sinal efetivamente lido) e estatisticamente ao analisar diversos pontos estas duas interações estão igualmente presentes, portanto para eliminar o ruído bastaria adquirir repetidas vezes o valor lido do sensor envolvido e realizar a média dos pontos.

4. Sistema Embarcado Raspberry PI

Inicialmente o sistema com o microcontrolador seria utilizado para fazer a média de pontos na tentativa do sistema realizar leitura de biossensores igualmente ao de sensores de pH. Porém ao implementar a programação para análise de média de pontos e transmissão via USB não obteve sucesso, um experimento simples e didático foi realizado. Na entrada do multiplexador foram conectados sinais de tensão DC distintas entre si. Ao iniciar a aquisição do sinal via sistema supervisorio (programa em C#) ocorreram problemas de controle, obtendo falhas na comunicação e valores gerados aleatoriamente, incluindo valores em hexadecimal surgiram como resposta, indicando que a capacidade de conversão A/D do microcontrolador foi ultrapassada, não conseguindo gerir simultaneamente a comunicação USB, conversão de dados e média de pontos, além de precisar de uma resolução maior de conversão. Através de pesquisa e estudos buscando uma opção de conversores A/D com mais bits de resolução, procurado dentro de μC e μP de 32 bits, dispositivos que operam em uma frequência maior de processamento.

Dentre os chips de 32 bits pesquisados a maioria apresentava um conversor A/D de 12 bits, o que indica uma melhora de resolução. Porém a Empresa Adafruit possui uma placa de A/D de 16 bits de resolução. Trata-se do modelo ADS1115, que é encontrado em lojas eletrônicas no Brasil a um preço inferior a R\$50,00 (na época da compra).

Figura 28 - Circuito de conversão A/D de 16 bits da Adafruit fonte: www.adafruit.com

Como ponto de partida de um novo sistema embarcado de leitura, ainda será utilizada a placa apresentada na fig. 28 da direita, a qual o multiplexador é integrado ao circuito D-IA-EGFET.

Esta empresa americana possui um site que mantém diversas aplicações para os produtos fabricados por eles. Neste mesmo site é encontrada uma biblioteca de comunicação da ADS1115 desenvolvido por eles, fornecendo duas opções de utilização, uma sendo com placa de desenvolvimento Arduino e outra utilizando a placa Raspberry PI. Dois fatores contribuíram para a decisão do uso do microcomputador Raspberry Pi. A primeira é o fato da tentativa de

implementar uma leitura que faria leitura de múltiplos pontos e posteriormente a média dos mesmos a fim de reduzir o efeito da oscilação do sinal elétrico, a placa anterior tem arquitetura e modo de operação semelhantes às placas da plataforma Arduino, portanto o mesmo provavelmente não terá capacidade de gerir todas as funções. Outro fator que foi determinante na escolha do sistema empregado foi o fato do laboratório possuir placas Raspberry Pi Zero (Rasp. Z) que foram empregadas em um outro projeto desenvolvido. Agora o sistema supervisorio em C# para controle de leitura e conversão dos filmes finos juntamente com o microcontrolador PIC18F2550 serão substituídos e em seu lugar serão utilizados μ PC Rasp. Z com a programação python.

Figura 29- Imagem demonstrativa do Rasp. Z fonte - www.raspberrypi.org

Algumas mudanças no sistema devem ser realizadas para a comunicação de todo sistema, mas estas alterações podem ser vistas no seguinte esquemático via fig. 29.

Figura 30- Esquemático de ligação entre Rasp. Z e D-IA-EGFET multiplexado

Outra forma de verificar o resultado final de conexões do dispositivo segue na fig. 30 uma representação de como integrar o trabalho prévio apresentado da PCI D-IA-EGFET multiplexada e o μ PC Rasp. Z.

Figura 31 - Novo modelo de PCI para integrar o D-IA-EGFET com Rasp. Z e o ADS1115

Esta é uma PCI que integra todos os componentes necessários para comunicação entre o sistema supervisor e o conversor de tensão.

No momento será utilizado um script de comandos na linguagem python que será compilado pelo Rasp. Z quando todo o circuito estiver conectado.

```
import time
import os
import numpy
#import matplotlib
import Adafruit_ADS1x15
import RPi.GPIO as gpio

gpio.setmode(gpio.BCM)
gpio.setup(17, gpio.OUT)
gpio.setup(18, gpio.OUT)

adc = Adafruit_ADS1x15.ADS1115()
GAIN = 2/3

#Iniciar Rotina
print("Verifique se os cabos estao corretamente conectados.
Verifique se a alimentacao do circuito esta ligada.\n")

diretorio = raw_input("Entre o nome do diretorio:")
if not
os.path.exists("/home/pi/Documents/Adafruit_AD/examples/Dados_Te
ste/"+diretorio):
```

```
os.makedirs("/home/pi/Documents/Adafruit_AD/examples/Dados_Testes/" + diretorio)
```

```
#Inicializa Medidas
```

```
tamanho = int(raw_input("\nDigite quantidade de pontos para cada filme: \n"))
```

```
for i,ph in enumerate([2, 4, 5, 6, 7, 8, 10]):
```

```
    raw_input("Coloque o pH"+str(ph)+" e pressione enter...")
```

```
    print("Medindo...")
```

```
    for x in range(tamanho):
```

```
        values = [0]*4
```

```
        const = [0]*4
```

```
        aux = [0]*4
```

```
        gpio.output(17, gpio.LOW)
```

```
        gpio.output(18, gpio.LOW)
```

```
        time.sleep(0.01)
```

```
        for y in range(32):
```

```
            aux[0] = adc.read_adc(0, gain=GAIN)
```

```
            const[0] += aux[0]
```

```
            time.sleep(0.005)
```

```
        const[0] = (const[0]*((6.144-1.0)/(65535*32)))
```

```
        values[0]= const[0]
```

```
        const[0] = 0
```

```
        gpio.output(17, gpio.HIGH)
```

```
        gpio.output(18, gpio.LOW)
```

```
        time.sleep(0.01)
```

```
        for y in range(32):
```

```
            aux[1] = adc.read_adc(0, gain=GAIN)
```

```
            const[1] += aux[1]
```

```
            time.sleep(0.005)
```

```
        const[1] = (const[1]*((6.144-1.0)/(65535*32)))
```

```
        values[1]= const[1]
```

```
        const[1] = 0
```

```
        gpio.output(17, gpio.LOW)
```

```
        gpio.output(18, gpio.HIGH)
```

```
        time.sleep(0.01)
```

```
        for y in range(32):
```

```
            aux[2] = adc.read_adc(0, gain=GAIN)
```

```
            const[2] += aux[2]
```

```
            time.sleep(0.005)
```

```
        const[2] = (const[2]*((6.144-1.0)/(65535*32)))
```

```
        values[2]= const[2]
```

```
        const[2] = 0
```

```
        gpio.output(17, gpio.HIGH)
```

```
        gpio.output(18, gpio.HIGH)
```

```
        time.sleep(0.01)
```

```
        for y in range(32):
```

```
            aux[3] = adc.read_adc(0, gain=GAIN)
```

```
            const[3] += aux[3]
```

```
            time.sleep(0.005)
```

```
        const[3] = (const[3]*((6.144-1.0)/(65535*32)))
```

```
        values[3]= const[3]
```

```
        const[3] = 0
```

```
    if x == 0:
```

```

        nome =
"/home/pi/Documents/Adafruit_AD/examples/Dados_Testes/" + diretorio
+ "/" + str(ph) + ".txt"
        with open(nome, 'w') as arq:

arq.write(str(x) + "\t" + str(values[0]) + "\t" + str(values[1]) + "\t" + str(
values[2]) + "\t" + str(values[3]) + "\n")

print(str(x) + "\t" + str(values[0]) + "\t" + str(values[1]) + "\t" + str(va
lues[2]) + "\t" + str(values[3]))
        else:
            with
open("/home/pi/Documents/Adafruit_AD/examples/Dados_Testes/" + dire
torio + "/" + str(ph) + ".txt", 'r') as arq:
                const_tp = arq.readlines()
                #arq.write(const_tp)

arq.write(str(x) + "\t" + str(values[0]) + "\t" + str(values[1]) + "\t" + str(
values[2]) + "\t" + str(values[3]) + "\n")

print(str(x) + "\t" + str(values[0]) + "\t" + str(values[1]) + "\t" + str(va
lues[2]) + "\t" + str(values[3]))

#const_tp.append(str(x) + "\t" + str(values[0]) + "\t" + str(values[1]) +
"\t" + str(values[2]) + "\t" + str(values[3]) + "\n")

#print(str(x) + "\t" + str(values[0]) + "\t" + str(values[1]) + "\t" + str(v
alues[2]) + "\t" + str(values[3]))
        #with
open("/home/pi/Documents/Adafruit_AD/examples/Dados_Testes/" + dire
torio + "/" + str(ph) + ".txt", 'w') as arq:
            #    arq.write(const_tp)
            time.sleep(0.1)
            print("Arquivo pH" + str(ph) + " salvo com sucesso")
print("Fim da conversao")

```

Antecipando um possível problema com ruído quando aplicado em biossensores, este script de programa a ser executado já realiza múltiplas leituras de um sensor e posteriormente realiza a média destas leituras, isto é, será realizado 8 leituras consecutivas de um sensor, faz a soma dos 8 valores e depois realiza a média, este valor médio é considerado como um ponto para a situação aplicada.

4.1. Resposta do μ PC Rasp. Z multiplexado

Todos os demais parâmetros utilizados para realizar os experimentos seguem iguais aos anteriores, mudando apenas o conversor A/D, linguagem de programação e controlador do sistema. Iniciando com um experimento igual realizado na seção 3.1.8.1 com quatro filmes finos de PANI do tipo I

Figura 32 - Experimento com 4 filmes de PANI I, com suas respectivas linearizações

Podendo fazer uma comparação simples entre os dados individuais dos quatro filmes, ou analisá-los estatisticamente a resposta, demonstrando sua eficácia para acelerar o processo de tal análise.

Na fig. 32 é uma representação comparando quando se realiza uma linearização do sensor considerando múltiplos filmes, como no primeiro gráfico onde a curva representa uma média dos quatro filmes de PANI envolvidos no mesmo experimento e em sequência a curva dos 4 filmes individuais da linearização, apontando algumas diferenças apresentadas entre os filmes e a média engloba o comportamento de todos os filmes envolvidos.

Através do sistema de aquisição de dados com o Rasp Z houve uma melhora significativa dos dados obtidos, isto pode ser visto ao se comparar a fig. 24 com a fig. 32, onde constata-se uma melhora na linearidade da resposta, uma melhor sensibilidade e um erro menor para o novo sistema.

Dado a melhora obtida dentre os dois métodos de controle, e especificamente na parte do erro obtido, que foi da ordem de 8 vezes menor, abre a possibilidade de apresentar tal grau de blindagem a ruídos para características biológicas. Por

motivos de comparações com sistemas anteriores o próximo passo será utilizar quatro filmes distinto não imobilizados para caracterização de pH.

Figura 33 - Resposta do sistema μ PC Rasp Z para quatro filmes distintos

Tendo em vista a fig. 33, a resposta frente ao teste com o microcontrolador uma estabilidade melhor do sinal, porém é um aspecto importante, o sistema continua capaz de distinguir e separar respostas de sensores com características distintas, sendo interessante para aplicações onde o teste envolveria determinar qual material é melhor sensor de pH dentre PANI I, PANI II, PPY ou FTO como um exemplo, podendo executar variações no meio e analisar o comportamento de maneira simultânea, além de poder analisar características distintas simultaneamente, analisando múltiplo analitos alvo.

Tabela 06 - Análise PCI com Rasp. Z

pH	PANI I (V)	Erro ($\pm$ V)	PANI II (V)	Erro ($\pm$ V)	PPY (V)	Erro ($\pm$ V)	FTO (V)	Erro ($\pm$ V)
2	0,609	$3,9 \cdot 10^{-3}$	0,698	$6,9 \cdot 10^{-4}$	0,717	$4,2 \cdot 10^{-4}$	0,460	$1,9 \cdot 10^{-3}$
4	0,553	$2,8 \cdot 10^{-3}$	0,652	$8,6 \cdot 10^{-4}$	0,668	$8,7 \cdot 10^{-4}$	0,4454	$1,1 \cdot 10^{-3}$
5	0,522	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,639	$8,1 \cdot 10^{-4}$	0,642	$8,9 \cdot 10^{-4}$	0,439	$2,0 \cdot 10^{-3}$
6	0,494	$9,3 \cdot 10^{-4}$	0,622	$3,0 \cdot 10^{-3}$	0,576	$5,8 \cdot 10^{-3}$	0,433	$1,7 \cdot 10^{-3}$
7	0,464	$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,604	$6,1 \cdot 10^{-3}$	0,548	$4,2 \cdot 10^{-3}$	0,418	$2,9 \cdot 10^{-3}$
8	0,417	$8,2 \cdot 10^{-3}$	0,590	$2,7 \cdot 10^{-3}$	0,576	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,412	$2,5 \cdot 10^{-4}$
10	0,383	$3,9 \cdot 10^{-3}$	0,579	$1,9 \cdot 10^{-3}$	0,565	$3,5 \cdot 10^{-3}$	0,414	$1,3 \cdot 10^{-3}$

O maior interesse nesta alteração do sistema de leitura é obter dados os quais será possível distinguir resposta de biossensores que para esta configuração semelhante às anteriores, será utilizado quatro filmes de PANI+GO em uma solução tampão.

Figura 34 - Experimento com PANI+GO em solução tampão variando a concentração de 10^{-6} até 10^{-1} M

Embora a expectativa inicial do sistema com o Rasp Z apresentar níveis pequenos de ruído para biossensores não foi completamente alcançada conforme a fig. 34. No entanto resta analisar qual é a fonte de ruído, se do sistema ou dos filmes. Primeiramente analisando o funcionamento do sistema, com as mudanças realizadas é a primeira vez que consegue obter e separar resposta de sensores biológicos, portanto independente, a um primeiro momento, da fonte de ruído observada é notório a evolução do sistema de aquisição. Ao verificar a fig. 34 era esperado que dado um aumento na glicose diluída deveria haver um aumento no potencial elétrico registrado, porem isso não acontece.

Partindo para a análise de ureia um comportamento semelhante é verificado através da fig. 35, é possível distinguir dados entre os filmes na solução, também há distinção entre as faixas de concentração de ureia, porém não há uma linearidade de crescimento na resposta do sinal elétrico quanto uma variação crescente na concentração de ureia.

Figura 35 - Experimento de PANI+U em solução tampão

Um fato curioso que acontece em ambos os experimentos e pode ser notado através das fig. 34 e 35, iniciando pela análise de glicose (fig. 34), para os dois primeiros níveis de concentração de glicose (soluções contendo 10^{-6} e 10^{-5} M de glicose) há um crescimento do sinal conforme o esperado, depois a sinal vai diminuindo conforme a concentração da solução de glicose vai aumentando (o que indica justamente o inverso do esperado). Partindo para a fig. 45, análise de ureia acontece algo similar ao anterior, aqui a análise continua crescente para soluções entre 10^{-6} até 10^{-4} M, depois deste ponto o comportamento é o inverso do esperado. Surge uma hipótese a fim de explicar tal comportamento, a de que não houve uma produção eficaz de biossensores, tanto para imobilização com GO quanto com U, ou seja, os filmes finos fabricados em questão estariam degradando conforme a variação de concentração da solução, não mantendo enzimas suficientes para maiores concentrações. Para testar esta hipótese um novo experimento foi realizado, existiam três filmes para detecção de ureia que não foram utilizados ainda e foram produzidos juntamente com os outros quatro utilizados neste processo, portanto para verificar a possível degradação destes filmes na solução tampão com ureia. O teste consistiu em utilizar um destes filmes como o experimento normal, inserido na solução de menor concentração e variar a solução por toda faixa de concentração. O segundo filme só seria adicionado na solução de concentração de 10^{-2} e 10^{-1} M. Por fim o último filme de ureia seria usado apenas na solução de 10^{-1} M de ureia.

Figura 36 - Experimento para verificar degradação dos filmes de ureia na solução tampão

Através da fig. 36 pode-se entender o ocorrido, o filme de PANI+U 1 que foi utilizado igualmente o experimento anterior da fig. 35, portanto ele passou por todas soluções de concentração de ureia. Já o segundo, filme de PANI+U 2, começou o processo a partir da solução tampão de 10^{-2} e depois passou pela solução de 10^{-1} M, finalmente o terceiro filme, PANI+U 3, que foi utilizado diretamente na solução de 10^{-1} M de ureia. Como notado na fig. 36 é constatado que há a degradação dos filmes de ureia ao longo do experimento. Dado a analogia do sistema, o mesmo deve ocorrer para os filmes de PANI+GO.

Após a obtenção destes dados realizando o teste de hipótese da degradação nos filmes finos com enzimas catalizadoras surge a necessidade de correção do experimento para biossensores. Considerando as respostas obtidas no experimento da fig. 36 uma nova forma de caracterização de biossensores será abordada, ao invés dos filmes finos varrerem todas as soluções de concentração do analito algo, cada filme fino era será utilizado apenas em uma única solução, descartando-os após o uso.

Figura 37 - Resposta da PANI+GO dada uma solução tampão varia de 10^{-6} até 10^{-1} M

Adotando de descarte de filme após o uso, através da fig. 37 percebe-se que a capacidade do sistema multiplexado para características biológicas, conseguindo com isso um resultado linear para toda faixa da variação de concentração da glicose.

Como a resposta para filmes de PANI+GO o mesmo é esperado para a PANI+U, sendo assim o mesmo procedimento foi utilizado e obtivemos o seguinte resultado.

Figura 38- Resposta dos filmes de PANI+U nas concentrações de 10^{-6} até 10^{-1} M

O mesmo padrão de resposta foi encontrado para imobilização com U, como era esperado inicialmente, obtendo uma resposta linear para toda faixa trabalhada.

Outro quesito importante para teste com Rasp. Z é determinar o controle de repetição dos dados, ou seja, é de grande interesse determinar quantos pontos são necessários adquirir para realizar a média do mesmo, e a partir de quantos pontos já não há uma melhora significativa frente a problemas de ruído, tendo apenas um esforço computacional desnecessário. No início deste sistema foi utilizado oito pontos como a repetição necessária obter de um sensor para ser considerado um ponto no gráfico realizando a média dos mesmos.

Figura 39- Resposta do Filme de PANI em diferentes loops de repetição

A fim de determinar a melhor interação desta média é proposto um experimento onde será testado quatro valores distintos de loop de repetição na leitura do sensor, ou seja, haverá alteração para determinar quantas vezes o sistema de conversão A/D deve adquirir o valor do sensor antes de realizar a média destes valores.

Em todos os casos foram usados o mesmo filme fino de PANI I para deixar como padrão a resposta, não tendo variação do filme empregado. Foram testados quatro valores distintos para o loop de repetições de pontos a serem considerados, cada Caso representa uma quantidade de leituras do A/D antes de realizar a média. Para o Caso 1 foi utilizado a proposta inicial (a que foi utilizado em todos os testes anteriores) onde a malha de repetição realiza 8 leituras consecutivas do mesmo sensor, depois utiliza estes 8 pontos para obter a média dos valores adquiridos. Já no Caso 2 é requerido 32 leituras antes de realizar a média dos pontos, para Caso 3 foram usados uma repetição de 64 pontos e no Caso 4 foram 128 pontos no total. Após analisar as diferentes respostas dados os erros envolvidos, estes resultados da rotina podem ser observados pela fig. 39, já que foram a principal diferença entre as rotinas compiladas; notou-se que o ponto ideal entre quantidade de pontos para análise versus esforço computacional foi o Caso 3 que utilizou 64 pontos para realizar uma média do valor adquirido. Escolher o Caso 3 como melhor opção se baseia não apenas pelo resultado da fig. 39, é considerado também a questão da capacidade de análise do dispositivo, o processamento de dados no Caso 3 exigiu 18% do processador do Rasp. Z, em quanto o Caso 4 exigiu 32%. Outro fator para a decisão final envolve o dispositivo ADS 1115, que tem a capacidade de conversão próximo de 800 vezes

por segundo, no Caso 4 o programa chega próximo deste limite, já que o CI multiplexado utilizado (CD4052B) possui uma operação espelhada, possibilitando adicionar outro circuito de transdução dos dados (D-IA-EGFET), ao utilizar o programa do Caso 3 há a possibilidade de dobrar a quantidade de sensores analisados. Também há a possibilidade de dobrar a quantidade de sensores analisados utilizando e usando apenas um circuito transdutor se ao invés do CD4052B for empregado um multiplexador de mesma família, porém para 8 entradas comuns, trata-se do CD4051 apresentado na fig. 06.

5. Conclusões

Neste trabalho foi realizado um estudo sobre o desenvolvimento de um sistema embarcado de entrada multiplexada, que é conectado a um microcontrolador (modelo Pic18F2550) que controla toda ação de troca do filme que está conectado a porta comum do multiplexador, fazendo conversão A/D e transmitindo via USB para um computador que coordena as ações do uC, já que neste computador existe um sistema supervisor, servindo como interlocutor do usuário, indicando a quantidade de filmes que será usado, o intervalo que deve ser tomado entre cada leitura e quantidade de pontos requeridos no total pelo usuário. No decorrer do processo de desenvolvimento do sistema PIC via comunicação USB HID várias alterações foram feitas de modo a reduzir interferência na leitura dos sensores, para constatar o funcionamento do dispositivo foi produzido filmes finos de PANI eletro depositados sobre substratos de FTO para serem aplicados em sensores eletroquímicos, sendo o analito alvo a concentração de íons H^+ , ou seja, quantificar o valor do pH da solução em questão. Para esta fase inicial de teste o sistema se mostrou eficaz, conseguindo quantificar o potencial elétrico e separa-los conforme a quantidade dos filmes conectados em cada experimento. Este dispositivo conseguiu operar em duas metodologias distintas, uma quando utiliza-se o mesmo tipo de filme fino buscando analisar o mesmo analito alvo, realizando uma quadruplicata por experimento executado, ou seja, neste trabalho foram analisados um total de 20 filmes de PANI I para o sistema μPC Rasp. Z o que acarretou 5 repetições de experimento. Outra forma de aplicar este recurso é utilizar filmes distintos em um mesmo recipiente de leitura, podendo elas buscar um mesmo analito ou não (recurso mais interessante para análise de múltiplos analitos e suas interferências), nesta configuração foram analisados 16 filmes no total realizados em quatro ensaios apenas, economizando tempo de trabalho e deixando o sistema disponível para outro usuário. Porém quando utilizado este dispositivo para analisar biossensores, não foi obtido a mesma eficácia, encontrando problemas com ruídos durante os experimentos, tornando-o inútil para tal propósito, não conseguindo separar dados dos filmes como no caso anterior.

Com tal problema fez-se necessário a busca de algum outro dispositivo que pudesse trabalhar tanto com filmes finos, que consiga trabalhar tanto com filmes não imobilizados para nenhum analito, quanto com biossensores, uma opção testada foi o uso de um microcomputador de placa embarcada que possui portas de propósito gerais (GPIO) para comunicação e controle em associação com uma placa de conversão A/D de resolução maior do que o presente momento empregado (o PIC possui um conversor de 10 bits e foi adquirido um de 16 bits de resolução), juntamente com a adesão de um minicomputador embarcado de placa única, aumentando a capacidade de processamento do sistema. Ao combinar estas duas melhorias, maior resolução para conversão de dados e um processamento mais

rápido possibilitou que um único sistema conseguisse analisar filmes finos comuns quanto os que fossem imobilizados, que neste estudo em específico usou glicose oxidase para análise da glicose e uréase para analisar ureia. A implementação deste sistema em geral é baixo, já que no mercado brasileiro o componente mais caro (Raspberry Pi Zero) é comercializado por volta de R\$90,00 atualmente, desconsiderando o valor de um monitor de computador que foi reaproveitado (custo por volta de R\$400,0), portanto o sistema inteiro pode ser montado com um orçamento de R\$600,00, sendo esta cifra quase da ordem de 8 vezes menor do que a compra de um multímetro programável para aquisição de dados.

Para quantificar a influência de interações na média dos valores de tensão foi realizado o experimento e conclui-se que o ponto de equilíbrio entre tempo e processamento de dados se dá em 64 pontos, realizando uma suavização do valor encontrado por hardware, tornando os resultados mais conciso e confiável.

Novos testes devem ser realizados para tornar o equipamento totalmente automatizado, substituindo os trim pot analógico por CI de resistores variáveis com comunicação SPI, podendo assim o Raspberry configurar tanto o ganho quanto a tensão de referência aplicado ao terminal diferencial dos filmes, tentando variar o ganho conforme a concentração de íons diminui, tentando assim aumentar a região de funcionamento do sensor, mudança do padrão de nível de energia do sistema de 5 volts para 3.3, a implementação de módulo de bateria e tela no Raspberry, para tornar-se uma solução móvel do dispositivo além de integrar o aparelho com a internet das coisas (internet of things) através de uma central de dados e gerar um banco de dados on-line para cada cliente. Outro passo importante é desenvolver um sistema supervisorio em *python qt* para facilitar o uso do mesmo, ao invés de utilizar o ide do python para executar um script de programação. Outro interesse é usar uma fonte do modelo Dp3050 de tensão variável e programável em linguagem python, estendendo a multiplexação para o EGFET tradicional e servindo como base de comparação entre os métodos e a resposta segundo a multiplexação.

Referência Bibliográfica

- [1] “Pesquisa revela que diabetes no Brasil cresceu 61,8% em dez anos”, *Agência Brasil*, 17-abr-2017. [Online]. Disponível em: <http://agenciabrasil.ebc.com.br/geral/noticia/2017-04/pesquisa-revela-que-diabetes-no-brasil-cresceu-618-em-dez-anos>. [Acessado: 30-ago-2018].
- [2] Y. S. Chiu, C. Y. Tseng, e C. T. Lee, “Nanostructured EGFET pH Sensors With Surface-Passivated ZnO Thin-Film and Nanorod Array”, *IEEE Sensors Journal*, vol. 12, nº 5, p. 930–934, maio 2012.
- [3] P. D. Batista e M. Mulato, “Polycrystalline fluorine-doped tin oxide as sensing thin film in EGFET pH sensor”, *J Mater Sci*, vol. 45, nº 20, p. 5478–5481, out. 2010.
- [4] N. C. S. Vieira, A. Figueiredo, E. G. R. Fernandes, F. E. G. Guimarães, e V. Zucolotto, “Nanostructured polyaniline thin films as urea-sensing membranes in field-effect devices”, *Synthetic Metals*, vol. 175, p. 108–111, jul. 2013.
- [5] A. Suresh, K. Chatterjee, V. K. Sharma, S. Ganguly, K. Kargupta, e D. Banerjee, “Effect of pH on Structural and Electrical Properties of Electrodeposited Bi₂Te₃ Thin Films”, *Journal of Elec Materi*, vol. 38, nº 3, p. 449–452, mar. 2009.
- [6] H. J. N. P. D. Mello, “Sensores químicos com transdução microeletrônica e ótica utilizando polianilina nanoestruturada”, text, Universidade de São Paulo, 2014.
- [7] G. de O. Silva, “Biossensor de ureia utilizando dispositivo pH-EGFET”, text, Universidade de São Paulo, 2013.
- [8] B. Lakard *et al.*, “Urea potentiometric enzymatic biosensor based on charged biopolymers and electrodeposited polyaniline”, *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 26, nº 10, p. 4139–4145, jun. 2011.
- [9] J. C. Fernandes, “Biossensores de pH, ureia e glicose utilizando a microeletrônica de filmes finos de AZO e TiO₂”, text, Universidade de São Paulo, 2016.
- [10] G. R. Silva, “Materiais micro e nanoestruturados para sensores de íons do tipo EGFET”, text, Universidade de São Paulo, 2009.
- [11] P. Bergveld, “The impact of MOSFET-based sensors”, *Sensors and Actuators*, vol. 8, nº 2, p. 109–127, out. 1985.
- [12] “Prof. Marcelo de Oliveira Rosa - ppt carregar”. [Online]. Disponível em: <http://slideplayer.com.br/slide/1469607/>. [Acessado: 02-maio-2018].
- [13] P. Bergveld, “Development of an Ion-Sensitive Solid-State Device for Neurophysiological Measurements”, *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, vol. BME-17, nº 1, p. 70–71, jan. 1970.
- [14] E. M. Guerra, G. R. Silva, e M. Mulato, “Extended gate field effect transistor using V₂O₅ xerogel sensing membrane by sol–gel method”, *Solid State Sciences*, vol. 11, nº 2, p. 456–460, fev. 2009.
- [15] P. D. Batista, M. Mulato, C. F. de O. Graeff, F. J. R. Fernandez, e F. das C. Marques, “SnO₂ extended gate field-effect transistor as pH sensor”, *Brazilian Journal of Physics*, vol. 36, nº 2A, p. 478–481, jun. 2006.
- [16] J. van der spiegel, I. Lauks, P. Chan, e D. Babic, “The extended gate chemically sensitive field effect transistor as multi-species microprobe”, *Sensors and Actuators*, vol. 4, p. 291–298, jan. 1983.
- [17] L.-L. Chi, J.-C. Chou, W.-Y. Chung, T.-P. Sun, e S.-K. Hsiung, “Study on extended gate field effect transistor with tin oxide sensing membrane”, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 63, nº 1, p. 19–23, fev. 2000.

- [18] J. Choi, H. H. Lee, J. Ahn, S.-H. Seo, e J.-K. Shin, “Differential-Mode Biosensor Using Dual Extended-Gate Metal–Oxide–Semiconductor Field-Effect Transistors”, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 51, nº 6S, p. 06FG05, jun. 2012.
- [19] P. A. Comte e J. Janata, “A field effect transistor as a solid-state reference electrode”, *Analytica Chimica Acta*, vol. 101, nº 2, p. 247–252, nov. 1978.
- [20] P. Bergveld, A. Van Den Berg, P. D. Van Der Wal, M. Skowronska-Ptasinska, E. J. R. Sudhölter, e D. N. Reinhoudt, “How electrical and chemical requirements for refets may coincide”, *Sensors and Actuators*, vol. 18, nº 3, p. 309–327, jul. 1989.
- [21] E. Muller, P. Woias, P. Hein, e S. Koch, “Differential ISFET/REFET pairs as a reference system for integrated ISFET-sensor arrays”, in , *1991 International Conference on Solid-State Sensors and Actuators, 1991. Digest of Technical Papers, TRANSDUCERS '91*, 1991, p. 467–470.
- [22] A. Errachid, J. Bausells, e N. Jaffrezic-Renault, “A simple REFET for pH detection in differential mode”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 60, nº 1, p. 43–48, nov. 1999.
- [23] C.-W. Pan, J.-C. Chou, I.-K. Kao, T.-P. Sun, e S.-K. Hsiung, “Using polypyrrole as the contrast pH detector to fabricate a whole solid-state pH sensing device”, *IEEE Sensors Journal*, vol. 3, nº 2, p. 164–170, abr. 2003.
- [24] C.-W. Pan, J.-C. Chou, T.-P. Sun, e S.-K. Hsiung, “Solid-state urea biosensor based on the differential method”, *IEEE Sensors Journal*, vol. 6, nº 2, p. 269–275, abr. 2006.
- [25] N. H. Chou, J. C. Chou, T. P. Sun, e S. K. Hsiung, “Differential type solid-state urea biosensors based on ion-selective electrodes”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 130, nº 1, p. 359–366, mar. 2008.
- [26] C.-W. Hsu, C.-H. Yeh, e C.-W. Chow, “Using adaptive equalization and polarization-multiplexing technology for gigabit-per-second phosphor-LED wireless visible light communication”, *Optics & Laser Technology*, vol. 104, p. 206–209, ago. 2018.
- [27] Y. Li *et al.*, “Microarray surface enhanced Raman scattering based immunosensor for multiplexing detection of mycotoxin in foodstuff”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 266, p. 115–123, ago. 2018.
- [28] E. Perez, K. Bierla, G. Grindlay, J. Szpunar, J. Mora, e R. Lobinski, “Lanthanide polymer labels for multiplexed determination of biomarkers in human serum samples by means of size exclusion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry”, *Anal. Chim. Acta*, vol. 1018, p. 7–15, ago. 2018.
- [29] Y. Tan, H. Wu, e D. Dai, “Silicon-Based Hybrid (de)Multiplexer for Wavelength-/Polarization-Division-Multiplexing”, *J. Lightwave Technol.*, vol. 36, nº 11, p. 2051–2058, jun. 2018.
- [30] A. M. Bonastre e P. N. Bartlett, “Electrodeposition of PANi films on platinum needle type microelectrodes. Application to the oxidation of ascorbate in human plasma”, *Analytica Chimica Acta*, vol. 676, nº 1, p. 1–8, ago. 2010.
- [31] E. M. GENI, “POLYANILINE: A HISTORICAL SURVEY”, p. 44.
- [32] S. Bhadra, D. Khastgir, N. K. Singha, e J. H. Lee, “Progress in preparation, processing and applications of polyaniline”, *Progress in Polymer Science*, vol. 34, nº 8, p. 783–810, ago. 2009.
- [33] K. M. Molapo *et al.*, “Electronics of Conjugated Polymers (I): Polyaniline”, p. 17.

- [34] T. Lindfors e A. Ivaska, “pH sensitivity of polyaniline and its substituted derivatives”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 531, nº 1, p. 43–52, ago. 2002.
- [35] Z. Ping, B. G. E. Nauer, H. Neugebauer, J. Theiner, e A. Neckel, “Protonation and electrochemical redox doping processes of polyaniline in aqueous solutions: Investigations using in situ FTIR-ATR spectroscopy and a new doping system”, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 93, nº 1, p. 121–129, 1997.
- [36] A. J. Epstein *et al.*, “Insulator-to-metal transition in polyaniline: Effect of protonation in emeraldine”, *Synthetic Metals*, vol. 21, nº 1, p. 63–70, ago. 1987.
- [37] A. J. Epstein *et al.*, “Insulator-to-metal transition in polyaniline”, *Synthetic Metals*, vol. 18, nº 1, p. 303–309, fev. 1987.
- [38] R. J. Mortimer, A. L. Dyer, e J. R. Reynolds, “Electrochromic organic and polymeric materials for display applications”, *Displays*, vol. 27, nº 1, p. 2–18, jan. 2006.
- [39] A. Kitani, J. Izumi, J. Yano, Y. Hiromoto, e K. Sasaki, “Basic Behaviors and Properties of the Electrodeposited Polyaniline”, *BCSJ*, vol. 57, nº 8, p. 2254–2257, ago. 1984.
- [40] H. J. N. P. D. Mello e M. Mulato, “Effect of aniline monomer concentration on PANI electropolymerization process and its influence for applications in chemical sensors”, *Synthetic Metals*, vol. 239, p. 66–70, maio 2018.
- [41] G. Zotti, S. Cattarin, e N. Comisso, “Electrodeposition of polythiophene, polypyrrole and polyaniline by the cyclic potential sweep method”, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, vol. 235, nº 1, p. 259–273, out. 1987.
- [42] H. J. N. P. D. Mello, “Sensores químicos com transdução microeletrônica e ótica utilizando polianilina nanoestruturada”, text, Universidade de São Paulo, 2014.
- [43] H. J. N. P. D. Mello e M. Mulato, “Well-established materials in microelectronic devices systems for differential-mode extended-gate field effect transistor chemical sensors”, *Microelectronic Engineering*, vol. 160, p. 73–80, jul. 2016.

Anexo A: Descrição sobre os softwares de programação dos Microcontroladores

MPLAB X

O objetivo do MPLAB X é ser o único ambiente de desenvolvimento necessário para se trabalhar com a linha de microcontroladores da Microchip. Essa IDE trouxe muitas mudanças para as ferramentas de desenvolvimento para os microcontroladores PIC. Ao contrário da ferramenta anterior, MPLAB IDE, que foi desenvolvida totalmente pela Microchip, o MPLAB X é baseado em uma ferramenta de código aberto, o Netbeans, tornando as ferramentas da Microchip multiplataforma, e pode ser utilizada em Windows, Linux ou Mac OS.

A Microchip traz também em seus conjuntos de ferramentas o compilador C, MPLAB XC8. Este é um poderoso compilador para toda a linha de microcontroladores PIC. Possui versão para os microcontroladores de 8, 16 e 32 bits, conhecidas como XC8, XC16 e XC32. Esta abordagem foi tomada para integrar todas as bibliotecas desenvolvidas pela fabricante sem problemas de incompatibilidade por uso simultâneo das mesmas, já que isto ocorria para versões anteriores. O ambiente foi desenvolvido voltado para o μ C de 16 bits, pois ele possui suporte para todas as bibliotecas desenvolvidas dentro da plataforma, portanto esta IDE seria melhor aplicável caso um μ C de 16 bits estivesse em uso.

CCS:

Os compiladores CCS C são projetados especificamente para a arquitetura PIC® MCU, ao contrário dos compiladores competitivos com base em um GNU ou mecanismo comum com um gerador de código genérico. Todos os aspectos do CCS C Compiler são especialmente otimizados para o PIC® MCU.

A Otimização Pro-Level de nossos compiladores PIC® inclui Construtores Standard C, numerosas Funções de Pré-Processador e a maior biblioteca de Funções Incorporadas. Isso fornece aos desenvolvedores acesso exclusivo aos recursos de hardware do dispositivo no nível de linguagem C incorporado. A sintaxe C e funções especiais têm uma sintaxe uniforme em todas as famílias de chips, permitindo a migração para um novo chip trivial. Os exemplos de programas prontos para executar e as bibliotecas de dispositivos permitem o desenvolvimento rápido de aplicativos que incorporam tecnologias de ponta, tais como toque capacitivo, comunicações com fio e sem fio, controles de movimento e motor e gerenciamento de energia.

Segue código exemplo para este tipo de compilador

```
#include <18F4550.h>
#device adc=10

#FUSES NOWDT           //No Watch Dog Timer
#FUSES WDT128          //Watch Dog Timer uses 1:128
Postscale
```

```

#FUSES HSPLL //High Speed Crystal/Resonator
with PLL enabled
#FUSES NOPROTECT //Code not protected from
reading
#FUSES BROWNOUT_NOSL //Brownout enabled during
operation, disabled during SLEEP
#FUSES BORV20 //Brownout reset at 2.0V
#FUSES PUT //Power Up Timer
#FUSES NOCPD //No EE protection
#FUSES STVREN //Stack full/underflow will
cause reset
#FUSES NODEBUG //No Debug mode for ICD
#FUSES NOLVP //No low voltage prgming,
B3(PIC16) or B5(PIC18) used for I/O
#FUSES NOWRT //Program memory not write
protected
#FUSES NOWRTD //Data EEPROM not write
protected
#FUSES IESO //Internal External Switch Over
mode enabled
#FUSES FCMEN //Fail-safe clock monitor
enabled
#FUSES NOPBADEN //PORTB pins are configured as
digital I/O on RESET
#FUSES NOWRTC //configuration not registers
write protected
#FUSES NOWRTB //Boot block not write protected
#FUSES NOEBTR //Memory not protected from
table reads
#FUSES NOEBTRB //Boot block not protected from
table reads
#FUSES NOCPB //No Boot Block code protection
#FUSES MCLR //Master Clear pin enabled
#FUSES NOLPT1OSC //Timer1 configured for higher
power operation
#FUSES NOXINST //Extended set extension and
Indexed Addressing mode disabled (Legacy mode)
#FUSES PLL2 //Divide By 2(8MHz oscillator
input)
#FUSES CPUDIV4 //System Clock by 4
#FUSES USBDIV //USB clock source comes from
PLL divide by 2
#FUSES VREGEN //USB voltage regulator enabled
#FUSES ICPRT //ICPRT enabled

#use delay(clock=48000000)

//Define ao firmware que será utilizado o código de manipulação
HID.
#define USB_HID_DEVICE TRUE

/*Define a habilitação do endpoint de transmissão e aloca espaço
na memória para os bytes de transmissão*/
#define USB_EP1_TX_ENABLE USB_ENABLE_INTERRUPT

```

```

#define USB_EP1_TX_SIZE      8           //aloca 8 bytes para
transmissão

/*Define a habilitação do endpoint de recepção e aloca espaço na
memória para os bytes de recepção*/
#define USB_EP1_RX_ENABLE    USB_ENABLE_INTERRUPT

#define USB_EP1_RX_SIZE      8           //aloca 8 bytes para
recepção

#include <pic18_usb.h>           //Microchip 18Fxx5x para o usb.c

#include <usb_desc_hid_ACEPIC.h> //Configuração da USB e
Descritor do Dispositivo
#include <usb.c>                 /*Manipula as configurações USB e
obtem o
                                relatório do descritor*/

#define A PIN_C0
#define B PIN_C1

int8 in_data[8];               //Buffer para os dados recebidos pela
USB

////////////////////////////////////
////////////////////////////////////
// Variáveis para a conversão analógica digital
////////////////////////////////////
////////////////////////////////////
int32 valor_adc01;

////////////////////////////////////
////////////////////////////////////
// usb_debug_task()
// Quando chamado periodicamente, exibe informações de
enumeração e conexão.
////////////////////////////////////
////////////////////////////////////
void usb_debug_task(void) {
    static int8 last_connected;
    static int8 last_enumerated;
    int8 new_connected;
    int8 new_enumerated;

    new_connected=usb_attached();
    new_enumerated=usb_enumerated();

    last_connected=new_connected;
    last_enumerated=new_enumerated;
}

void main () {
    int8 out_data[20];
    int8 S = 0;
    int8 K = 0;

```

```

set_tris_c(0b11111100);
OUTPUT_LOW(PIN_C0);
OUTPUT_LOW(PIN_C1);
usb_init();
setup_adc_ports(AN0|VSS_VDD);

setup_adc(ADC_CLOCK_DIV_2);

while (TRUE) {
    usb_task();    //verifica tarefas USB
    usb_debug_task(); //verifica tarefas USB - Debug
    if (usb_enumerated()) { //se dispositivo conectado
        corretamente 'a USB
        if (S == 0xA7) {
            int8 y = 0;
            int8 i = 0;
            while (K-i) {
                switch (i) {
                    case 0:
                        OUTPUT_LOW(A);
                        OUTPUT_LOW(B);
                        break;
                    case 1:
                        OUTPUT_HIGH(A);
                        OUTPUT_LOW(B);
                        break;
                    case 2:
                        OUTPUT_LOW(A);
                        OUTPUT_HIGH(B);
                        break;
                    case 3:
                        OUTPUT_HIGH(A);
                        OUTPUT_HIGH(B);
                        break;
                }
                delay_us(10);
                set_adc_channel(0);
                delay_us(100);
                valor_adc01 = read_adc();
                out_data[y] = valor_adc01>>8;
                out_data[y+1] = (int)valor_adc01;
                if (i<K) {
                    i++;
                    y += 2;
                }
            }
            S = 0;
            if(usb_put_packet(1,out_data,8,USB_DTS_TOGGLE));
        }
        if (usb_Kbhit(1)) {
            usb_get_packet(1,in_data,8);
            K = in_data[2];
            S = in_data[1];
        }
    }
    delay_ms(100);
}

```



```

    }
}

```

MikroC for PIC:

Este compilador foi desenvolvido pela Mikroeletronica, possui bibliotecas integradas ao ambiente de programação, além de um menu de ajuda que exemplifica como utilizar estes recursos. Esta IDE também apresenta poucas alterações da linguagem C ANSI, tornando fácil a programação dos chips para quem já tem conhecimento de programação em C.

Segue código exemplo para este tipo de compilador utilizado no protocolo USB HID.

```

/*****
*****
*****
*****          Programa de comunicação USB HID
*****          Implementação de Matriz
*****          Multiplexada 2.6
*****          USP Ribeirão Preto - Programa de Física Aplicada a
Medicina e Biologia ***
*****          Laboratório SENSORMAT
*****          Autor: Fernando de Macedo Mano
*****/
unsigned char readbuff[64] absolute 0x500;    // Buffers should
be in USB RAM, please consult datasheet
unsigned char writebuff[64] absolute 0x540;

//variáveis globais
#define TRUE 1
#define FALSE 0
unsigned char conv = 0, qts = 0, qtpto = 0;

//Interrupção do modo USB de comunicação usando biblioteca HID
void interrupt(){
    USB_Interrupt_Proc();                      // USB servicing is
done inside the interrupt
}

//protótipo de função
void configMCU ();
void ZeraWriteBuff(char *Ponteiro);
void multiplex (unsigned char Entrada);

void configMCU () {
    ADCON1 = 0b00001101;
    CMCON |= 7;
    TRISB = 0;
    PORTB = 0;
}

void main() {
    int Leitura_AN0, valor_AN0;

```

```

unsigned char *Ponteiro;
ADC_Init;
configMCU ();
HID_Enable(&readbuff, &writebuff);
while(TRUE) {
    if (HID_READ()){
        if(readbuff[1] == 0xA4){
            conv = readbuff[1];
            qts = readbuff[2];
            qtpto = readbuff[3];
        }
        if (readbuff[1] == 0) {
            conv = 0;
            qts = 0;
            qtpto = 0;
        }
    }
    else {
        if (conv == 0xA4) {
            unsigned char i = 0, y = 2, k;
            PORTB.RB0 = 0;
            PORTB.RB1 = 0;
            delay_ms (200);
            Leitura_AN0 = 0;
            for (k=0; k<16; k++) {
                Leitura_AN0 += ADC_Read(0);
                delay_us(500);
            }
            PORTB.RB0 = 1;
            PORTB.RB1 = 0;
            valor_AN0 = Leitura_AN0>>4;
            writebuff[y] = *Ponteiro;
            writebuff[y+1] = *(++Ponteiro);
            i++;
            y += 2;
            Leitura_AN0 = 0;
            delay_ms(150);
            for (k=0; k<16; k++) {
                Leitura_AN0 += ADC_Read(0);
                delay_us(500);
            }
            PORTB.RB0 = 0;
            PORTB.RB1 = 1;
            valor_AN0 = Leitura_AN0>>4;
            writebuff[y] = *Ponteiro;
            writebuff[y+1] = *(++Ponteiro);
            i++;
            y += 2;
            delay_ms(150);
            Leitura_AN0 = 0;
            for (k=0; k<16; k++) {
                Leitura_AN0 += ADC_Read(0);
                delay_us(500);
            }
            PORTB.RB0 = 1;
            PORTB.RB1 = 1;
        }
    }
}

```

```

        valor_AN0 = Leitura_AN0>>4;
        writebuff[y] = *Ponteiro;
        writebuff[y+1] = *(++Ponteiro);
        i++;
        y += 2;
        Leitura_AN0 = 0;
        delay_ms(150);
        for (k=0; k<16; k++) {
            Leitura_AN0 += ADC_Read(0);
            delay_us(500);
        }
        valor_AN0 = Leitura_AN0>>4;
        writebuff[y] = *Ponteiro;
        writebuff[y+1] = *(++Ponteiro);
        conv = 0;
        while(!HID_Write(&writebuff,64));
        delay_ms(200);
        ZeraWriteBuff(&writebuff);
    }
    else{
        if (qtpto > 0){
            conv = 0xA4;
            qtpto--;
        }
    }
}

}

}

void ZeraWriteBuff(char *Ponteiro) {
    char i = 0;
    for( i = 0; i< 63; ++i) {
        *Ponteiro = 0;
        ++Ponteiro;
    }
}

```

Anexo B – Desenvolvimento do Sistema Supervisório em C#

O Visual Studio é uma plataforma integrada de desenvolvimento (IDE), desenvolvida pela Microsoft, voltada para programação de alto nível e de múltipla linguagem. Inclui a capacidade de desenvolver programas executáveis em diversas plataformas.

Esta ferramenta tem acesso a protocolos de comunicação com o SO, além de disponibilizar programação com recursos gráficos, sendo selecionada por este motivo, diminuindo a complexibilidade de uso do programa por parte do usuário, já que um ambiente gráfico do código foi criado. O exemplo de código desenvolvido em código C# foi o seguinte:

```
using System;

using System.Collections.Generic;

using System.ComponentModel;

using System.Data;

using System.Drawing;

using System.Linq;

using System.Text;

using System.Threading.Tasks;

using System.Windows.Forms;

using easyUSBHidNetClass;

namespace USB_2._3

{

    public partial class Form1 : Form

    {

        easyUSBHidNetClass.EasyUSBHidNetClass easyUSBHidNetClass1 =

new easyUSBHidNetClass.EasyUSBHidNetClass();

        UInt16 seg = 0, quanpt, pto = 0, qtsensores;

        byte[] data = new byte[64];
```

```
public Form1()
{
    InitializeComponent();

    easyUSBHidNetClass1.DeviceUSB_found +=
EasyUSBHidNetClass1_DeviceUSB_found;

    easyUSBHidNetClass1.DeviceUSB_removed +=
EasyUSBHidNetClass1_DeviceUSB_removed;

    easyUSBHidNetClass1.DeviceUSB_dataReceived +=
EasyUSBHidNetClass1_DeviceUSB_dataReceived;

    easyUSBHidNetClass1.DeviceUSB_dataSent +=
EasyUSBHidNetClass1_DeviceUSB_dataSent;
}

//This is necessary to register the this.Handle
protected override void OnHandleCreated(EventArgs e)
{
    base.OnHandleCreated(e);

    easyUSBHidNetClass1.RegisterHandle(Handle);
}

protected override void WndProc(ref Message m)
{
    easyUSBHidNetClass1.USBHidMensagens(ref m);

    base.WndProc(ref m);
}
```

```
private void EasyUSBHidNetClass1_DeviceUSB_dataSent(object sender,
EventArgs e)
```

```
{
    throw new NotImplementedException();
}
```

```
private void EasyUSBHidNetClass1_DeviceUSB_dataReceived(object
sender, DataRecievedEventArgs args)
```

```
{
    if (InvokeRequired) {
        Invoke(new
DataRecievedEventHandler(EasyUSBHidNetClass1_DeviceUSB_dataReceived),
new object[] { sender, args });
    }
```

```
else
```

```
{
    }
```

```
}
```

```
private void EasyUSBHidNetClass1_DeviceUSB_removed(object sender,
EventArgs e)
```

```
{
    throw new NotImplementedException();
}
```

```
private void EasyUSBHidNetClass1_DeviceUSB_found(object sender,
EventArgs e)
```

```
{
```

```
status_USB.Text = "Dispositivo Conectado";

status_USB.BackColor = Color.Green;

btnIniciar.Enabled = true;

sensores.Enabled = true;

qtpontos.Enabled = true;

intervalo.Enabled = true;

}

private void Form1_Activated(object sender, EventArgs e)
{
    easyUSBHidNetClass1.DeviceUSB_Config_VID_PID(0x1234,
0x1234);
}

private void Form1_Load(object sender, EventArgs e)
{
    status_USB.Text = "Dispositivo Desconectado";

    status_USB.BackColor = Color.Red;

    status_conv.Text = "Aguardando Inicio da Conversão";

    status_conv.BackColor = Color.Red;

    salvarToolStripMenuItem.Enabled = false;

    repetirToolStripMenuItem.Enabled = false;

    reiniciarToolStripMenuItem.Enabled = false;

    btnIniciar.Enabled = false;

    sensores.Enabled = false;

    qtpontos.Enabled = false;

    intervalo.Enabled = false;
```

```
        textBox1.Enabled = false;
    }

    private void sairToolStripMenuItem_Click(object sender, EventArgs e)
    {
        Close();
    }

    private void timer1_Tick(object sender, EventArgs e)
    {
    }

    private void btnIniciar_Click(object sender, EventArgs e)
    {

        textBox1.Enabled = true;

        textBox1.Multiline = true;

        textBox1.AcceptsReturn = true;

        textBox1.WordWrap = true;

        quanpt = Convert.ToInt16(qtpontos.Text);

        qtpontos.Enabled = false;

        qtsensores = Convert.ToInt16(sensores.SelectedIndex);

        qtsensores++;

        sensores.Enabled = false;

        data[0] = 10;

        data[1] = 0xA4;

        data[2] = (byte)qtsensores;

        data[4] = (byte)quanpt;

        data[3] = Convert.ToByte(intervalo.Text);
```



```
WriteUSB(data);

intervalo.Enabled = false;

status_conv.Text = "Inicio da Conversão";

status_conv.BackColor = Color.Yellow;

btnIniciar.Enabled = false;

}

public void WriteUSB(byte[] Data)

{

    try

    {

        if (easyUSBHidNetClass1.DeviceUsbHID != null)    //Verify
USB conection

        {

            easyUSBHidNetClass1.DeviceUsbHID.writeData(64, Data);
//reportID and Data -> Send to Microcontroller the USB Writebuffer

        }

        else

        {

            // MessageBox.Show("Was not possible to send data!");

        }

    }

    catch (Exception w) //error Exception

    {

        MessageBox.Show(w.ToString()); //show error message

    }

}
```

Anexo C – Trabalhos apresentados em congresso:

Com o desenvolvimento deste trabalho de mestrado foi possível participar dos seguintes congressos:

- MANO, F. M.; MELLO, H. J. N. P. D. ; MULATO, M. . Biossensor Microeletrônico Multiplexado. 2016. 2016.XXV Congresso Brasileiro de Engenharia Biomédica, CBEB.
- MANO, F. M. ; MELLO, H. J. N. P. D. ; MULATO, M. . Human Interface Device (HID) multiplexado e microcontrolado voltado para biossensores. In: XXII Congresso Brasileiro de Física Médica, 2017, Ribeirão Preto/SP. ANAIS XXII CBFM 2017, 2017.
- MELLO, H. J. N. P. D.; MANO, F. M. ; MULATO, M. . A multimodal array of enzymatic biosensors: effect of solution's pH and REFET film. In: 32nd Symposium on Microelectronics Technology and Devices, 2017, Fortaleza/CE. Anais Chip on the Sands 2017 - 32nd Symposium on Microelectronics Technology and Devices, 2017.

AnexoD: Processo de fabricação de PCI

Uso de folha fotográfica

Foi escolhido o método térmico de transferência de calor para produção das placas. Este método de fabricação consiste em utilizar o desenho da placa desejada (conhecido como Layout em inglês) feito por um software CAD. Após toda verificação do layout deve-se imprimir o mesmo em uma folha de papel fotográfico através de uma impressora laser (se for utilizado uma impressora jato de tinta não surtirá efeito na etapa de transferir o desenho, já que a propriedade de uma impressora à laser é transferir a imagem para a folha de papel através de um processo térmico).

Depois da impressão é necessário cortar um pedaço de placa de fenolite (ou fibra de vidro) do mesmo tamanho do circuito que se queira transferir, o próximo passo é esquentar um ferro de passar roupas (selecionando temperatura de roupas pesadas como lã por exemplo), posicione corretamente a figura impressa no pedaço de fenolite e com um tecido entre a folha fotográfica e o ferro de passar, com movimentos constantes em toda superfície da placa por 5 minutos até que toda imagem impressa no papel seja transferida para a fenolite. No final deste processo deve ser obtido uma placa cobreada com regiões onde foi depositada a tinta da impressora para proteger contra corrosão da mesma

Figura 40- a) Vista da parte superior da PCI b) Vista inferior da PCI para um multiplexador

Evidentemente através da fig. 09 nota-se um fracasso ao tentar produzir a PCI outras tentativas foram realizadas, porém resultados semelhantes foram obtidos. Pode-se notar pela figura que a tinta da impressora não se desprende do papel fotográfico, fazendo com que ele rasgasse quando tentou-se remove-lo da fenolite, ou seja apresenta uma deficiência na transferência da pigmentação para que a área que receber esta camada de tinta seja protegida do processo de corrosão, portanto uma busca por um novo tipo de folha para ser utilizado neste processo foi realizada.

Pencil, uma folha especial de transferência térmica para PIC

Após problemas obtidos nas tentativas de fabricação com o método anterior, uma nova tentativa foi realizada, porém utilizando um novo material para realizar a transferência do desenho impresso em uma folha para a PCI. Este novo material é uma folha plástica, com textura semelhante a folha para transparência, só que em uma cor azulada. Esta coloração é uma tinta preparada para ser utilizada em impressora a laser monocromática, recebendo uma nova camada de pigmentação escura sobre a tinta azul e posteriormente facilitar a transferência da imagem da folha Pencil, pelo método térmico, igualmente o processo anterior.

Figura 41- Imagem da folha Pencil com o Layout da placa microcontrolada na parte superior e imagem de como ficou a folha após a transferência desta imagem para a PCI

Empregando esta folha voltada para fabricação de PCI obteve-se sucesso ao transferir a imagem para a placa virgem, tendo regiões específicas onde deve-se proteger contra a corrosão, como pode ser visto na fig. 41 a forma com que a tinta transferiu foi uniforme ao longo da PCI, fornecendo traços firmes e distintos, o que pode ser visto na fig. 42.

Figura 42- Imagem da placa do microcontrolador, do lado esquerdo é a parte superior da placa e do direito a parte inferior

Prestando atenção na fig. 42 nota-se que a transferência ocorreu praticamente por completo com pequenos pontos onde houve a necessidade de corrigir a falta de preenchimento, usou-se uma caneta de tinta preta, a mesma empregada quando necessita-se escrever em folhas de transparência para projetores ou escrever em mídias de CD/DVD para identificação. Após toda pigmentação da PCI estar seca ela é levada em um recipiente contendo percloroeto de ferro 10%. Esta solução encontrava-se pré-aquecida a uma temperatura de 60 °C, para acelerar o processo de corrosão. Ao fim deste processo é obtido uma PCI conforme mostrado na fig. 40.

Este mesmo procedimento é executado para os 3 módulos que compõe o sistema utilizado, concluindo todo sistema embarcado que será utilizado, para que seja possível testar o funcionamento de tal sistema é necessário fabricar os filmes sensível a íons que serão utilizados.

Figura 43- Na parte superior encontra a imagem da folha Pencil após a impressão e antes da transferência, já na parte inferior encontra a vista do desenho da folha após realizar a transferência para a PCI

Comparando a fig. 43 com a 41 nota-se uma área maior que não é transmitida para a placa, que por consequência remove-se mais cobre da mesma conforme planejado.

Pencil versão 2, nova arquitetura

Figura 44 - PCI versão 2 antes do processo da corrosão na parte superior e depois da corrosão e fura-la-

Estas alterações feitas no desenho resultaram em uma melhor transferência no desenho do Pencil para a PCI, podendo ser notado isso ao comparar a quantidade de retoques necessário entre as fig. 44 e 41. Na fig. 41 existem mais pontos escuros onde a correção foi realizado por uma caneta do tipo de retroprojeção, o que é confirmado pela fig. 44, poucos pontos restaram em áreas que deveriam ser transferidas, então pode-se considerar que esta segunda versão apresenta uma melhor qualidade neste quesito.

Fabricação de PCI por método fotográfico

Como pressuposto na seção anterior, mudar de técnica de fabricação por uma que apresente uma maior resolução e deixe traços mais firmes na placa de fenolite juntamente com um rearranjo de disposição entre vias e componentes pode blindar melhor o dispositivo. Portanto a partir desta seção será descrito como foi fabricado a PCI no método fotográfico. A primeira parte do processo continua a mesma, deve-se desenvolver um desenho esquemático em software CAD, igualmente ao método térmico, porém para transferir o layout da PCI para a fenolite é necessário conhecer com qual tipo de tinta fotossensível será realizado o trabalho, pois existem dois tipos de tinta para este processo, uma conhecida como tinta fotossensível positiva, a qual ao pintar uma superfície a cura da tinta (fixação) é realizada pela falta de luz, ou seja, a luz ultra violeta (LUV) transfere energia para a tinta exposta e a mesma se desprende da superfície a qual foi aderida ao aplicar a solução de revelação, que neste caso para fabricar a máscara de revelação da PCI basta imprimir o desenho feito no CAD diretamente sem tratamento. Se for o outro tipo de tinta, a fotossensível negativa, que apresenta propriedade inversa, ou seja, para que a área exposta a LUV é a região onde a tinta fotossensível é fixada, portanto deve editar a

imagem do layout gerando um circuito negativo do projeto, tendo regiões escuras onde o cobre deve ser removido. No trabalho foi utilizado a tinta fotossensível negativa, portanto as imagens geradas para fabricação da PCI devem ser no formato negativo, e por segurança quando for feito a transferência pelo método fotográfico será utilizado uma folha para transparência, sem brilho e não opaca (permitindo que toda a luz passe pela folha onde não houve deposição de tinta) e sobrepor três imagens do circuito a fim de garantir que não haverá passagem de luz na região escura, além desta precaução foi usado uma impressora a laser evitando região com falha.

Figura 45- Mascara negativa para o multiplexador

Após a obtenção das imagens para impressão e sobrepor três destas impressões, como na fig. 18, deve separar uma placa de fenolite de dupla camada de mesmo tamanho que a máscara. Antes de pintar com tinta fotossensível é necessário limpá-la para eliminar a gordura e resíduos que impeçam a fixação da tinta.

Figura 46 - Máscara negativa da PCI para o microcontrolador

O passo seguinte é cobrir toda a região do cobre através da pintura e para deixar a distribuição mais uniforme a placa é colocada em uma centrífuga tirando também o excesso da pintura, depois levada ao forno a uma temperatura de 70 °C para secar.

Figura 47 - Imagem de pedaço de fenolite dupla face após receber tinta fotosensível

Neste ponto deve cobrir o fenolite pintado com a máscara impressa, que foram vistas nas fig. 18, imagens essas que foram impressas na transparência, inserindo o conjunto de fenolite mais máscara deve ficar exposto por 4 minutos a LUV cada lado da placa, isto conclui o processo de cura da tinta, ou seja, a região que recebeu LUV está fixa à superfície de fenolite e não será removida no processo de revelação, que consiste em submergir a fenolite pintada a uma solução de 1% de bicarbonato de Sódio, assim as regiões que não receberam LUV se desprendem da superfície deixando o cobre exposto.

Figura 48 - Imagem do fenolite após o processo de revelação, o cobre exposto deverá ser removido para confecção da PCI

Por fim existem regiões onde deve usar uma caneta para retoque em circuito impresso (caneta para escrita em CD/retroprojektor) antes de levar em solução de perclorato de ferro para corrosão.

Figura 49 - PCI após o processo de corrosão em percloroeto de ferro

Após o processo de corrosão, retirada de todo o cobre, a tinta azulada já cumpriu o seu papel, que era de proteção de regiões de pad, vias e malhas, e é necessário sua remoção para que posicionamento e solda dos componentes, portanto deve-se lavar a placa com água, removendo resquícios de percloroeto de ferro, esta pigmentação se desprende facilmente ao utilizar uma solução de água e soda cáustica, com 10% de soda cáustica. Depois da tinta se soltar por completo e então, a placa é lavada com água e retire possíveis vestígios da tinta, deixando pronta para fixar componentes.

Figura 50 - Fenolite limpo de toda tinta fotossensível

PCI face Simples

Embora em construção de PCI a adição de camadas (layers) de V_{CC} e GND melhore a blindagem do sistema, motivo pelo qual placas fabricadas industrialmente de múltiplos layers possuem camadas específicas destas malhas, funcionando com efeito capacitivo, diminuindo efeito de campos externos a PCI foi considerado a fabricação de uma placa com face simples, pelo motivo de se tratar de uma fabricação caseira o alinhamento entre as camadas superior e inferior foi realizado manualmente e com isso as duas faces não encontram-se perfeitamente alinhadas, uma placa de face simples não apresentará tal problema, portanto a versão 4.0 trabalha com desenho de PCI com uma única face. Outra alteração foi incorporar o multiplexador juntamente com o circuito D-IA-EGFET em uma mesma PCI, diminuindo cabos para realizar conexão, que poderia ser uma outra fonte de ruído.

Figura 51 - Máscaras negativas para PCI do microcontrolador na parte superior e do sistema D-IA-EGFET multiplexado na parte inferior