

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA**

**GABRIEL VENDRAMINI**

**DESENVOLVIMENTO DE INSTRUMENTAÇÃO ELETRÔNICA  
PORTÁTIL PARA MEDIDA DE pH EM CAMPO POR MEIO DE  
SENSOR ÓPTICO À BASE DE FILME DE POLIANILINA**

São Carlos  
2014

**GABRIEL VENDRAMINI**

**DESENVOLVIMENTO DE INSTRUMENTAÇÃO ELETRÔNICA  
PORTÁTIL PARA MEDIDA DE pH EM CAMPO POR MEIO DE  
SENSOR ÓPTICO À BASE DE FILME DE POLIANILINA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Biotecnologia.

Orientadores: Paulo S. de Paula Herrmann Jr.

Lucimara Aparecida Forato

São Carlos  
2014

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

V453di

Vendramini, Gabriel.

Desenvolvimento de instrumentação eletrônica portátil para medida de pH em campo por meio de sensor óptico à base de filme de polianilina / Gabriel Vendramini. -- São Carlos : UFSCar, 2015.

81 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2014.

1. Instrumentos de medição. 2. Instrumentação eletrônica. 3. Sensores de pH. 4. Sensores ópticos. 5. Polianilina. I. Título.

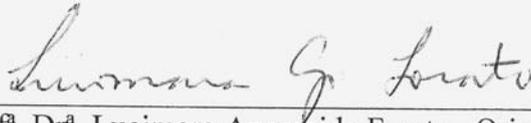
CDD: 681.2 (20<sup>a</sup>)

**Gabriel Vendramini**

Dissertação de Mestrado submetida  
à Coordenação do Programa de  
Pós-Graduação em Biotecnologia,  
da Universidade Federal de São  
Carlos, como requisito parcial para  
a obtenção do título de Mestre em  
Biotecnologia

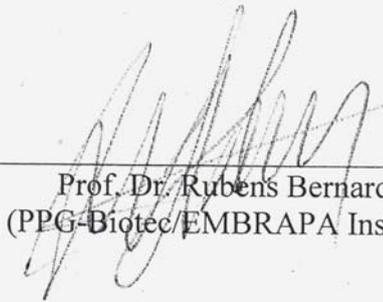
**Aprovado em: 30/05/2014**

**BANCA EXAMINADORA**



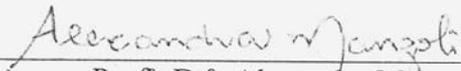
---

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Lucimara Aparecida Forato - Orientadora  
(PPG-Biotec/EMBRAPA Instrumentação)



---

Prof. Dr. Rubens Bernardes Filhos  
(PPG-Biotec/EMBRAPA Instrumentação)



---

Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Alexandra Manzoli  
(EMBRAPA Instrumentação)

*Dedico este trabalho aos meus pais, irmãos  
e à minha noiva. Mais um desafio cumprido!*

*“Força, Foco e Fé!”*

*“O único lugar onde o sucesso vem antes do trabalho é no dicionário...”*

*(A. Einstein)*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus pela minha vida e por sempre estar ao meu lado.

Aos meus orientadores Paulo Sérgio de Paula Herrmann Jr e Lucimara Aparecida Forato, pela orientação, apoio e amizade durante a realização desta pesquisa.

Aos meus pais Angelo Vendramini Neto e Varandi Rosin Vendramini e aos meus irmãos Larissa Vendramini e Samuel Vendramini que, mesmo longe, incentivaram e me apoiaram nesta caminhada.

À minha noiva Júlia C. de Araújo Almeida, que de modo especial esteve ao meu lado durante todo esse tempo, incentivando e me apoiando em todos os momentos. Obrigado pelo amor e compreensão, principalmente na etapa final.

Aos pesquisadores Lúcio André de Castro Jorge e Rubens Bernardes Filho, pelas discussões técnicas e pelos direcionamentos no momento final deste trabalho.

Aos colegas de laboratório, Rafaella Takehara Paschoalin e Alexandra Manzoli, que me ajudaram e com quem eu aprendi muito.

A Embrapa Instrumentação, pela disponibilidade de infra-estrutura e laboratórios de pesquisa, pelos técnicos dos laboratórios, em especial ao Renê de Oste, que sempre foi prestativo e auxiliou em tudo que foi preciso no laboratório.

A todos, o meu sincero obrigado!

## RESUMO

Em biotecnologia a medida de pH é crucial para se controlar vários processos como reações enzimáticas, processos fermentativos entre outros. A maioria dos equipamentos hoje disponíveis no mercado utiliza eletrodos de vidro calibrados e necessitam de um eletrodo de referência. Assim, o objetivo geral deste trabalho é o desenvolvimento de uma instrumentação eletrônica portátil para leitura em campo de um sensor óptico de pH à base de um polímero condutor. A polianilina, quando utilizada como elemento ativo do sensor, possui propriedades eletro-ópticas intrínsecas úteis para medições de pH na faixa de 2 a 12. Sendo assim, a síntese química do sensor foi reproduzida e utilizou-se da espectroscopia na faixa do UV-Vis para sua caracterização. Para a instrumentação eletrônica, foi proposta a construção de um transdutor colorimétrico, composto por um “*Ligth Emitted Diode*” (LED) do tipo “*Red, Green, Blue*” (RGB) e um sensor de intensidade luminosa, medindo a atenuação causada pelo sensor óptico posicionado entre o emissor e o receptor do feixe luminoso. A metodologia de calibração do conjunto óptico foi eficiente, bem como a curva de resposta obtida. Para a avaliação do instrumento em conjunto com o sensor, foram realizados ensaios de repetibilidade e reprodutibilidade, calculando-se os respectivos desvios-padrões. Os resultados em termos de precisão e exatidão se mostraram satisfatórios para a faixa de medição de 2 a 12. Dessa forma, foi desenvolvido um instrumento eletrônico microcontrolado, funcional e de baixo custo, apresentando vantagens relevantes como a não necessidade de um sensor de referência e a não susceptibilidade a interferências eletromagnéticas. Frente aos equipamentos comerciais, o instrumento tem potencial relevante e apresenta algumas possibilidades de medições de pH em campo, aplicado à biotecnologia, agriculturas entre outros.

**Palavras-chave:** instrumentação eletrônica, sensor de pH, sensor óptico, polianilina.

## ABSTRACT

The pH measurement has an important role in biotechnological processes as enzymatic reactions, fermentation processes and others. This way the general objective of this work is therefore the development of a portable electronic instrumentation for reading in field an optical pH sensor based on a conductive polymer. The polyaniline, when used as an active element of the sensor it has useful electro-optical intrinsic properties for the measurement of pH in the range of 2 to 12 properties. Thus, the chemical synthesis of the sensor has been reproduced and the spectroscopy in the UV - Vis has been used for its characterization. For the electronic instrumentation, the colorimetric transducer comprises an "Emitted Light Diode" (LED) type "Red, Green, Blue" (RGB), and a light sensor was proposed to measure the attenuation caused by the sensor optical positioned between the sender and receiver of the light beam. The calibration method of the optical assembly was efficient, as the response curve obtained. For the evaluation of the instrument with the sensor, repeatability and reproducibility of assays were performed by calculating the respective standard deviations. The results in terms of precision and accuracy were satisfactory for measuring in the range of 2-12. Thus, a microcontrolled, functional and low cost electronic instrument was developed, presenting relevant advantages such as no need for a reference sensor and no susceptibility to electromagnetic interference. Against commercial equipments, the instrument has significant potential and it presents some possibilities of pH measurements in field applied to biotechnology, agricultural and others.

**Keywords:** electronic instrumentation, pH sensor, optical sensor, polyaniline.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Faixas de condutividade elétrica de alguns materiais à temperatura ambiente, em comparação com alguns polímeros condutores. (Adaptado de Chiacchio, 2004).....	17
Figura 2 – Estrutura da polianilina não-dopada (base): (a) unidade reduzida; (b) unidade oxidada. (Adaptado de MacDiarmid, 2001; Lopes, 2004). ....	18
Figura 3 – Condutividade e mudança de cor da PANI com a variação do pH da solução dopante (Adaptado de MacDiarmid, 1986) .....	21
Figura 4 – Mudança de cor durante e ao final do processo de síntese: solução transparente, azul claro e azul escuro.....	26
Figura 5 – Diagrama de blocos proposto para o instrumento.....	29
Figura 6 – Dimensões para o compartimento de leitura.....	39
Figura 7 – Gabinete escolhido para o instrumento .....	41
Figura 8 – Painel frontal para interface com o equipamento.....	42
Figura 9 – Fita do sensor PET/PANI obtida após a síntese química.....	46
Figura 10 – Curva de absorvância da PET/PANI <i>in-situ</i> , em solução aquosa de HCl 1mol/L	46
Figura 11 – Espectros de absorvância da PET/PANI – primeiro teste, com soluções de ácido bórico anidro (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ), ácido cítrico monohidratado (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> ) e fosfato de sódio tribásico (Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) dodecahidratado (12H <sub>2</sub> O).....	48
Figura 12 – Espectros de absorvância da PET/PANI – segundo teste, com soluções de ácido bórico anidro (H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> ), ácido cítrico monohidratado (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> ) e fosfato de sódio tribásico (Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) dodecahidratado (12H <sub>2</sub> O).....	50
Figura 13 – Picos de absorvância em função do pH, dentro da faixa de 500 a 900nm.....	51
Figura 14 – Variação da absorvância da fita PET/PANI em 580nm.....	52
Figura 15 – Intersecção das curvas de absorvância em 580 e 842nm. ....	53
Figura 16 – Fotos do circuito eletrônico desenvolvido, respectivamente, top layer e bottom layer. São indicados alguns pontos do circuito eletrônico relevantes. ....	54
Figura 17 – Foto do LED RGB acionado .....	54
Figura 18 – Foto do instrumento finalizado, mostrando as interfaces com o usuário (display, teclas e sinalizadores da bateria, fonte e USB), e o compartimento para inserção do sensor PET/PANI.....	55
Figura 19 – Dimensão do sensor PET/PANI, área de síntese e local de incidência do feixe luminoso. ....	55
Figura 20 – Cubo de Cores .....	57
Figura 21 – Resposta relativa do sensor de intensidade luminosa. (Adaptado de TLS250 Datasheet, TAOS 2007).....	58
Figura 22- Gráficos com as respostas de absorção de sinal pela fita do sensor para as diferentes combinações de cores emitidas pelo equipamento desenvolvido – a: azul, b: verde, c: ciano, d: vermelho, e: magenta, f: amarelo.....	61
Figura 23 – Curvas medidas e ajuste da função sigmóide.....	62
Figura 24 – Curvas de absorção nas três fitas do sensor PET/PANI.....	63
Figura 25 – Curva média e desvios-padrão obtidos no ensaio de reprodutibilidade.....	64
Figura 26 – Coloração das fitas PET/PANI após serem colocadas em soluções com pH de 2 a 12 .....	65
Figura 27 – Curvas de absorção nos três testes do sensor PET/PANI .....	65
Figura 28 – Curva média e desvios-padrão obtidos no ensaio de repetibilidade .....	66
Figura 29 – curva de absorção e absorção/referência.....	67
Figura 30 – Valores de absorção obtidos e relação linear entre os mesmos .....	68
Figura 31 – Linearização em três segmentos de reta.....	69

Figura 32-Gráfico da correlação entre os valores de pH teóricos e os medidos pelo equipamento. ....	71
Figura 33 – Ajuste polinomial de grau 7, sendo o sinal de tensão medido pelo instrumento (V) em função do pH. ....	72
Figura 34 – Ajuste polinomial de grau 7, sendo o valor do pH em função do sinal de tensão medido pelo instrumento (V).....	73

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Relação entre o pH teórico, reagentes e pH medido para preparação de solução tampão na faixa de pH de 2 a 12 .....	28
Tabela 2 – Comparação entre a tensão de cada bateria. ....	31
Tabela 3 – Comparação entre os tipos de baterias recarregáveis .....	32
Tabela 4 – Comparação entre tipos de displays LCD e OLED .....	34
Tabela 5 – Comparação entre dois tipos de LEDs RGB alto brilho.....	38
Tabela 6 – Cores do espectro visível correspondentes do Cubo de Cores .....	57
Tabela 7 – Valores práticos ajustados para a calibração óptica do instrumento .....	59
Tabela 8 – Valores teóricos e reais obtidos com o instrumento, no método de segmentos lineares.....	70
Tabela 9 – Valores teóricos e reais obtidos com o instrumento, no método de ajuste polinomial.....	74

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

PANI	Polianilina
PET	Poli(tereftalato de etileno)
LED	<i>Ligh-Emitting Diode</i>
RGB	<i>Red, Green, Blue</i>
ICP	Intrinsically Conducting Polymer
ECP	Extrinsically Conducting Polymer
OCP	<i>Organic Conducting Polymers</i>
WQI	<i>Water Quality Index</i>
LCD	<i>Liquid Crystal Display</i>
OLED	<i>Organic Light Emitting Diode</i>
PDS	Processadores Digital de Sinais
SPI	<i>Serial Peripheral Interface</i>
I2C	<i>Inter-Integrated Circuit</i>
SDCard	<i>Security Data Card</i>
USB	<i>Universal Serial Bus</i>
IDE	<i>Integrated Development Environment</i>
PEDOT	<i>poli(3,4-etilenodioxitiofeno)</i>
PPY	polipirrol
RTC	<i>Real Time Clock</i>
PID	<i>Product Identification</i>
VID	<i>Vendor Identification</i>
PCI	Placa de Circuito Impresso
PWM	<i>Pulse Width Modulation</i>
PIC	<i>Programmable Intelligent Computer</i>
EEPROM	<i>Electrically Erasable Programmable Read Only Memory</i>
MSSP	<i>Master Synchronous Serial Port</i>
UART	<i>Universal Asynchronous Receiver/Transmitter</i>
SIL	Sensor de Intensidade Luminosa
NTC	<i>Negative Coefficient Thermistor</i>

## SUMÁRIO

1.	<i>INTRODUÇÃO</i> .....	12
1.1	Sensores de pH .....	12
1.2	Equipamentos Comerciais para Medir pH .....	13
2.	<i>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</i> .....	14
2.1	Instrumentação Eletrônica .....	14
2.2	Conceito de pH .....	15
2.3	Polímeros Condutores .....	15
2.4	Polianilina (PANI).....	18
2.5	Métodos de Síntese da Polianilina.....	19
2.6	Propriedade Óptica da Polianilina .....	20
3.	<i>OBJETIVOS</i> .....	22
4.	<i>JUSTIFICATIVA</i> .....	23
5.	<i>MATERIAIS E MÉTODOS</i> .....	24
5.1	Síntese do Sensor PET/PANI .....	24
5.2	Espectroscopia UV-Vis .....	26
5.3	Preparação das Soluções Tampão .....	27
5.4	Metodologia para Caracterização do Sensor .....	28
5.5	Desenvolvimento Eletrônico - Hardware .....	29
5.5.1	Circuito de Alimentação.....	30
5.5.2	Bateria Recarregável .....	31
5.5.3	Display .....	33
5.5.4	Processamento e Controle .....	34
5.5.5	Transdutor para Leitura do Sensor .....	35
5.5.6	Compartimento de Leitura do Sensor.....	39
5.5.7	Interface Serial .....	39
5.5.8	Gabinete e Teclado.....	40
5.5.9	Ambiente de Desenvolvimento - Hardware .....	42
5.5.10	Ambiente de Desenvolvimento - firmware .....	43
5.6	CrITÉrios de Avaliação do Instrumento.....	43
5.6.1	Exatidão.....	43
5.6.2	Repetibilidade e Precisão .....	43
5.6.3	Reprodutibilidade .....	44
5.6.4	Desvio Padrão .....	44

5.6.5	Resolução .....	44
5.7	Metodologia de Testes do Instrumento .....	45
6.	<i>RESULTADOS E DISCUSSÕES</i> .....	46
6.1	Análise do sensor PET/PANI .....	46
6.2	Circuito Eletrônico e Layout .....	54
6.3	Dimensão do sensor PET/PANI .....	55
6.4	Conjunto Óptico e Calibração .....	56
6.5	Curvas de Resposta do Instrumento .....	60
6.6	Calibração do Instrumento.....	67
6.6.1	Segmento de Reta.....	68
6.6.2	Linearizações Parciais .....	68
6.6.3	Ajuste Polinomial.....	71
6.7	Outros Resultados de Desempenho .....	74
7.	<i>CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS</i> .....	75
	<i>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i> .....	77

## 1. INTRODUÇÃO

Pesquisas revelam que o mercado de sensores e componentes eletrônicos baseados em materiais orgânicos – o que é denominado por alguns autores de Eletrônica Orgânica – deverá crescer a partir dos próximos anos. Dados indicam que em 2015 o mercado global deverá atingir a casa dos US\$ 30 bilhões (FIRJAN, 2011).

Dentre as diversas aplicações para as quais se destinam, pode-se citar o uso de dispositivos eletrônicos confeccionados com filmes finos de polianilina para o monitoramento do gás amônia (HELENO, 2007; SANTOS et al., 2010), de oxigênio na atmosfera (PALMA et al., 2007), de gases no amadurecimento de bananas (MANZOLI et al., 2011), de umidade relativa (Venancio et al., 2008) e no desenvolvimento em geral de componentes eletrônicos nanoestruturados, como por exemplo, um varistor híbrido à base de óxido de zinco e polianilina (FELIX, 2011).

### 1.1 Sensores de pH

O método pioneiro para medidas de pH foi a utilização de indicadores, como o papel tornassol, que muda sua cor de acordo com o pH da solução, sendo que a coloração azul indica meio alcalino e a coloração vermelha indica meio ácido, ou seja, apresenta a informação de forma qualitativa. No entanto, para processos biológicos dependentes do pH, é de extrema importância que as amostras tenham seu pH medido quantitativamente e também monitorado de forma confiável (FERREIRA; GIGORO, 2009).

Embora o papel tornassol seja utilizado em algumas aplicações, este não se apresenta confiável e não fornece uma indicação quantitativa do pH medido.

Nos últimos anos, um elevado número de sensores de pH à base de polímeros condutores que utilizam de suas propriedades ópticas intrínsecas tem sido descrito, devido ao fato de oferecerem vantagens em termos de tamanho, custo e tempo de resposta (JIN et al., 2000).

A detecção e medição óptica de pH por meio do polímero condutor se baseia na mudança de cor do material da camada ativa do sensor, o que no caso da polianilina (PANI), acontece devido à mudança de condutividade elétrica quando inserido em soluções com pHs diferentes. Dependendo do elemento sensível da camada ativa do sensor, parâmetros como absorbância, reflectância e fluorescência podem ser medidos.

Pode-se dizer que os polímeros condutores combinam as propriedades ópticas e eletrônicas dos semicondutores e metais com um fator atrativo que são as propriedades mecânicas. Dentre alguns polímeros condutores, comumente chamados de Polímeros Condutores Orgânicos (*Organic Conducting Polymers* – OCPs), como o poliacetileno, polipirrol e o politiofeno, a polianilina (PANI) é particularmente destacada pelas suas aplicações, devido à alta condutividade e facilidade de síntese (PRINGSHEIM et al., 1997).

## **1.2 Equipamentos Comerciais para Medir pH**

As medições de pH de forma precisa dependem hoje principalmente de métodos potenciométricos, utilizando eletrodos de vidro calibrados, sendo que alguns pHmetros de bulbo exigem correções da temperatura, por intermédio de uma curva de calibração. Outras medições com menor precisão e até mesmo de caráter somente qualitativo podem ser realizadas com papel colorimétrico (MIHAI et al., 2014).

Os equipamentos comerciais, destinados a aplicações em laboratório ou em campo, possuem como princípio de operação a detecção do potencial elétrico (geralmente em mV) causado nos eletrodos de trabalho devido ao potencial hidrogeniônico da solução medida. O eletrodo de referência do equipamento tem a função de fornecer um potencial elétrico fixo e definido para que o instrumento realize a medição correta (SILVA; FILHO, 2000). Dessa forma, estes estão susceptíveis a interferências eletromagnéticas provenientes da rede elétrica que energiza o equipamento, bem como a descargas eletrostáticas do operador, interferindo significativamente nas medições.

Os eletrodos de trabalho e de referência destes equipamentos precisam ser constantemente limpos para se evitar contaminação entre as medidas realizadas. Alguns fabricantes indicam manter o bulbo constantemente úmido, geralmente em solução de KCl a 3mol/L, como modelos analisados da Tecnopon, Digmed, Tepron e Phtec.

Atualmente, 80% dos problemas em medições potenciométricas estão relacionados com problemas no eletrodo de referência. Alguns testes de avaliação dos eletrodos de referência, como o potencial de referência, a resistência de junção, o potencial de junção e a polarizabilidade, são necessários periodicamente para avaliar a qualidade do eletrodo do instrumento (SILVA; FILHO, 2000).

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Instrumentação Eletrônica

Com a disponibilidade de novas tecnologias em sistemas embarcados, os instrumentos portáteis evoluíram de maneira rápida, particularmente no que diz respeito a sistemas digitais e processamento digital de sinais, uma vez que a capacidade dos microcontroladores e dos Processadores Digital de Sinais (PDS), disponíveis no mercado estão em quantidade e qualidade cada vez maior (EREN, 2003).

Para o desenvolvimento de instrumentação portátil, é de extrema importância analisar e decidir a respeito de algumas características que envolvem o processador central de controle, como: custo, desempenho, tamanho, consumo de energia *versus* capacidade de processamento e opções de interfaces (EREN, 2003).

Microcontroladores possuem características básicas importantes a serem incorporadas em sistemas portáteis, o que os torna eficientes em sistemas embarcados, como: memória de programa, memória de dados, entradas e saídas digitais. Outros recursos funcionais podem ser explorados, como *timers*, contadores, comparadores, entradas analógicas através de conversores analógico-digitais (A/D) e canais de comunicação digital para interfaces, como: “*Serial Peripheral Interface*” (SPI), “*Inter-Integrated Circuit*” (I2C), “*Security Data Card*” (SD Card) e “*Universal Serial Bus*” (USB) (IBRAHIM, 2008).

Além dos processadores digitais, os componentes eletrônicos semicondutores também se desenvolveram com rapidez, originando dispositivos menores, mais densos e funcionais. Em particular, destaca-se o rápido desenvolvimento tecnológico de novos diodos emissores de luz – “*Ligth-Emitting Diode*” (LED) e fotodetectores de estado sólido, tornando possível o projeto de instrumentação mais compacta para avaliação, por exemplo, da atenuação de sinais ópticos (DASGUPTA et al, 2003).

No passado, a instrumentação para processamento de sinais com base na luminescência era muito complexa, volumosa e cara e, portanto, inviável para sistemas portáteis. Mas nas últimas duas décadas, houve um desenvolvimento significativo em dispositivos semicondutores eficientes, pequenos e de baixo custo, como os LEDs (PALMA et al., 2007).

A pesquisa e o desenvolvimento de instrumentação eletrônica, voltada para o uso em campo, fazem parte de uma área em franca expansão de pesquisa interdisciplinar

e multidisciplinar que reúne química, biotecnologia e engenharia eletrônica trabalhando de forma integrada. (PALMA et al., 2007).

## 2.2 Conceito de pH

O pH é o símbolo da grandeza físico-química do potencial hidrogeniônico e indica a acidez, alcalinidade ou neutralidade de uma solução aquosa. Foi introduzido em 1909 pelo bioquímico Søren Peter Lauritz Sørensen.

A acidez ou alcalinidade de uma solução aquosa é determinada pela quantidade de íons  $H^+$  e  $OH^-$ . Quando a concentração de hidrônios  $[H^+]$  é maior do que a concentração de hidroxônios  $[OH^-]$ , tem-se uma solução ácida e quando a concentração de hidrônios  $[H^+]$  é menor do que a concentração de hidroxônios  $[OH^-]$ , tem-se uma solução básica. Assim, os ácidos podem ser definidos como doadores de prótons e as bases como receptores de prótons (ATKINS; LORETTA, 2001).

A concentração dos íons  $H^+$  é quantificada como pH pela equação 1.

$$pH = -\log(a_{H^+}) \quad (1)$$

Onde:

$a_{H^+}$  : coeficiente de atividade do íon  $H^+$ .

Em uma solução aquosa neutra a 25°C, a concentração do íon hidrogênio  $[H^+]$ , bem como do  $[OH^-]$  é  $1,0 \times 10^{-7}$  mol/L ou pH = 7,0 (Motta, 2011).

## 2.3 Polímeros Condutores

A palavra polímero origina-se do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidades de repetição). Dessa forma, um polímero é uma macromolécula composta por muitas (dezenas de milhares) de unidades de repetição, ligadas por ligações covalentes. A matéria prima, portanto, para a produção de um polímero é seu monômero, ou seja, uma molécula com uma unidade (mono) de repetição. Para sua síntese, é necessário que os monômeros se liguem entre si para formar a cadeia polimérica e, por se tratar de um composto diferente do que o originou, possuem propriedades físico-químicas diferentes (CANEVAROLO, 2002).

A forma pela qual o polímero é obtido pode ser diferenciada, como é o caso das reações de condensação, caracterizadas pela remoção de moléculas de água e as reações

de adição contínua de monômeros, conhecidas como polimerização em cadeia (MOTTA, 2011).

Até a década de 1950, quando eram consideradas as propriedades elétricas de várias classes de materiais, os materiais inorgânicos e os semicondutores estavam melhores adaptados a aplicações que requeriam materiais com alta condutividade elétrica; e por outro lado, os polímeros eram melhores explorados em aplicações que demandavam excelentes propriedades de um isolante (GIRO, 2000).

No entanto, este conceito quanto à aplicação dos polímeros na indústria eletrônica tem sofrido algumas mudanças rápidas com a pesquisa de novos materiais poliméricos com propriedades eletro-ópticas (FARIA, 2011).

Um polímero orgânico – que contém na sua estrutura carbono e hidrogênio, podendo ter nitrogênio, fósforo, boro, entre outros – e que possui as propriedades eletrônicas, magnéticas, elétricas e ópticas de um metal, mantendo as propriedades mecânicas e processabilidade comumente associados a um polímero convencional, é denominado um Polímero Intrinsecamente Condutor (*Intrinsically Conducting Polymer* - ICP), mais popularmente conhecido como um "metal sintético". Suas propriedades são intrínsecas a uma forma "dopada" do polímero. Esta classe de polímero é completamente diferente de outros "polímeros condutores", que são meramente uma mistura física de um polímero não-condutor com um material condutor tal como um metal ou um pó de carvão distribuído por todo o material. Tais polímeros podem ser comumente referenciados na literatura como Polímeros Extrinsecamente Condutores (PEC) (MACDIARMID, 2001).

Um polímero pode se tornar condutivo por meio do processo de oxidação química ou eletroquímica (remoção de elétrons) ou redução (adição de elétrons) em alguns casos, por ânions ou cátions, chamados de dopantes. O termo *doping* é usado em analogia ao mesmo efeito encontrado nos semicondutores, sendo a oxidação análoga a *p-doping* e redução análoga a *n-doping*. Os autores destacam que o elemento chave de um polímero condutor é a presença de ligações alternadas simples ( $\sigma$ ) e duplas ( $\pi$ ) ao longo de sua cadeia estrutural. Na literatura, pode-se encontrar os termos conjugação ou ligações duplas conjugadas ( $\pi$  – conjugadas). No entanto, a presença de elementos dopantes é essencial para a criação de portadores de cargas extra ou lacunas que devem ser injetadas no material, ou seja, a presença de conjugação é uma condição necessária, mas não suficiente para tornar o polímero condutor (RIUL et al., 2002).

Um critério importante na seleção de polímeros potencialmente condutores é a facilidade com que o sistema pode ser oxidado ou reduzido. Isso, por conseguinte, leva à escolha de polímeros com insaturações conjugadas – como descrito previamente – que possuam baixo potencial de oxidação. Os elétrons de caráter  $\pi$  podem ser facilmente removidos ou adicionados para formar um íon polimérico sem a destruição das ligações necessárias para a estabilidade da macromolécula. Este princípio tem sido aplicado com sucesso em alguns polímeros condutores, a saber: polifenílenos, polipirróis, politiofenos e polianilinas (MATTOSO, 1995).

Assim, se um segundo elétron se move para uma lacuna, deixa atrás de si uma nova lacuna que poderá ser ocupada por elétrons mais próximos e, desse modo, o movimento de elétrons e/ou lacunas em longas distâncias dá origem à condução elétrica nos polímeros conjugados (MEDEIROS et al., 2012).

Em 1977, Shirakawa e colaboradores obtiveram o primeiro polímero condutor, por meio da exposição de filmes de poliacetileno a agentes dopantes, o que aumentou sua condutividade de  $10^{-5}$  S/cm para  $10^2$  S/cm, mudando sua propriedade de material isolante para condutor elétrico. Contudo, apesar de este polímero ter aumentado sua condutividade de forma significativa, algumas limitações como instabilidade térmica e dificuldade de processamento foram constatadas. Tal resultado impulsionou novos estudos sobre outros polímeros condutores, como é o caso da polianilina (PANI), com facilidade de polimerização e dopagem, além de estabilidade química e ambiental (HELENO, 2007).

A Figura 1 apresenta a faixa de valores de condutividade elétrica ( $\sigma$ ) de alguns materiais com os principais polímeros condutores encontrados na literatura.

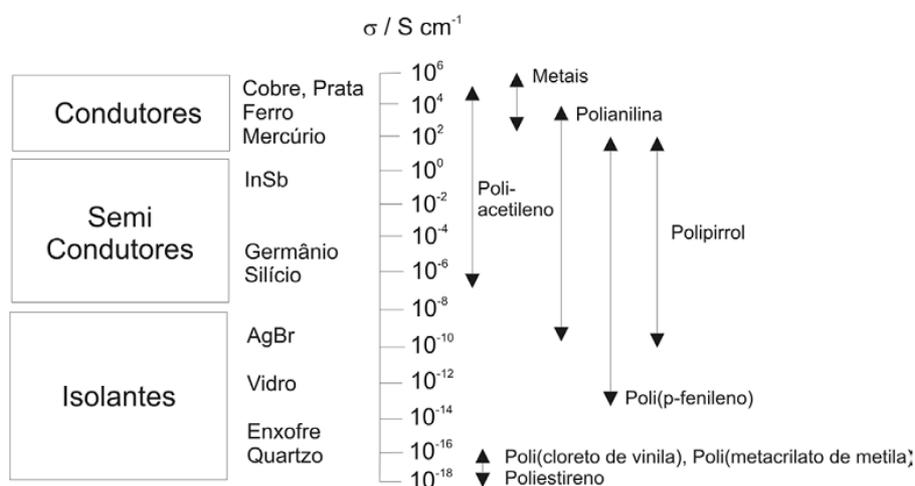


Figura 1 – Faixas de condutividade elétrica de alguns materiais à temperatura ambiente, em comparação com alguns polímeros condutores. (Adaptado de CHIACCHIO, 2004).

## 2.4 Polianilina (PANI)

A polianilina (PANI) é um dos polímeros intrinsecamente condutores que tem sido estudado com maior frequência nos últimos anos.

Este polímero é formado a partir do monômero anilina na forma de base (não-dopada), caracterizado pelo arranjo de unidades repetidas ( $x$ ), contendo quatro anéis separados por átomos de nitrogênio (N), como mostrado na Figura 2.

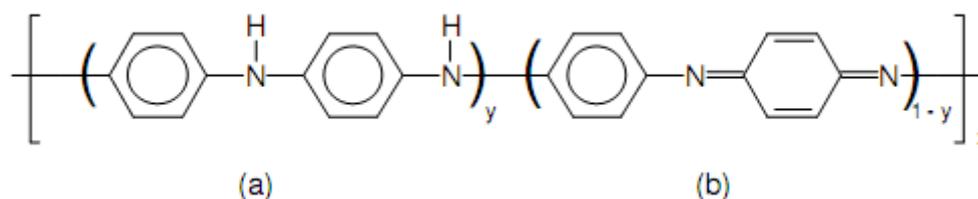


Figura 2 – Estrutura da polianilina não-dopada (base): (a) unidade reduzida; (b) unidade oxidada. (Adaptado de MACDIARMID, 2001; LOPES, 2004).

Como pode ser visto, a composição química da PANI na forma de base é composta por  $y$  unidades da forma reduzida e  $(1-y)$  unidades da forma oxidada, onde o valor de  $y$  pode variar continuamente de 0 a 1, permitindo a existência de diferentes graus de oxidação da PANI. Nas duas formas extremas, quando o estado médio de oxidação da PANI é 1, ou seja  $y = 1$ , tem-se o polímero completamente reduzido (contendo somente nitrogênios amina) e quando  $y = 0$ , tem-se o polímero completamente oxidado (contendo somente nitrogênios imina).

No geral, tem-se cinco diferentes graus de oxidação para a PANI, sendo designados pelos termos: leucoesmeraldina ( $y=1$ ), protoesmeraldina ( $y=0,75$ ), esmeraldina ( $y=0,5$ ), nigranilina ( $y=0,25$ ) e pernigranilina ( $y=0$ ) (MATTOSO, 1995).

Há três estados mais importantes da PANI, são eles: leucoesmeraldina (cor amarela; estado isolante completamente reduzido), sal de esmeraldina (cor verde; estado condutor parcialmente oxidado) e pernigranilina (cor púrpura, estado isolante completamente oxidado) (FEAZ et al., 2000).

Diferentemente de outros polímeros condutores, a polianilina forma uma nova classe de polímeros condutores. O processo de dopagem ocorre por protonação, isto é, sem que ocorra alteração no número de elétrons (intrínseco ao processo de oxidação ou redução) associados à cadeia polimérica (MACDIARMID, 2001). Assim, os nitrogênios

imina podem ser total ou parcialmente protonados para se obter a PANI na forma dopada.

A dopagem química da polianilina no estado sal esmeraldina (50% oxidada) é feita por protonação em solução ácida e aquosa. Apesar dos diferentes estados, o estado de oxidação esmeraldina ou sal esmeraldina é a forma na qual, após ser dopada, a PANI consegue alcançar os maiores valores de condutividade elétrica. Em suma, o grau de protonação da base (forma não-dopada) depende do grau de oxidação em que o polímero foi sintetizado e do pH da solução dopante (MATTOSO, 1995).

A condutividade elétrica ( $\sigma$ ) da polianilina depende tanto do grau de oxidação quanto do grau de protonação. O termo protonação é o termo dado para a reação interna de redução, mudando a forma do polímero, de isolante ( $\sigma = 10^{-10}$  S/cm) para uma forma metálica ( $\sigma = 1$  a  $10$  S/cm). Isso ocorre quando prótons (íons  $H^+$ ) interagem com átomos de nitrogênio imina na cadeia polimérica, forçando o material a assumir uma conformação mais estável, causando a quebra de algumas ligações duplas e restaurando os anéis aromáticos benzeno, resultando num sistema  $\pi$  altamente conjugado, sem mudanças no número de elétrons (RIUL et al., 2002).

Sendo assim, a condutividade elétrica da PANI na presença de ácidos protonantes aumenta significativamente pela dopagem, por exemplo, em solução aquosa de ácido clorídrico (HCl) a 1mol/L. Na maior parte dos casos a dopagem é reversível, pois o dopante não degrada o polímero, que pode ser re-obtido no seu estado isolante inicial (MATTOSO, 1994).

## ***2.5 Métodos de Síntese da Polianilina***

A PANI pode ser sintetizada na forma de pó usando um oxidante químico apropriado ou na forma de filmes finos pela oxidação eletroquímica do monômero sobre eletrodos de materiais inertes. Na síntese química convencional, a PANI tem a grande vantagem de produzir um polímero de alta massa molecular e de elevada pureza, que pode ser obtido diretamente no estado dopado e em grandes quantidades, na forma de pó verde. Em contrapartida, a síntese eletroquímica também possui vantagens sobre a química, as quais são: não necessita de agente oxidante e catalisador e o polímero obtido é diretamente na forma de filmes finos (MATTOSO, 1995).

Apesar dos diferentes métodos de síntese presentes na literatura, como polimerização química, eletroquímica, fotoquímica, entre outros, a polimerização

química é o método mais utilizado em laboratório, especialmente aplicado à PANI (RIUL et al., 2002).

Em suma, a síntese química da PANI pode ser conduzida utilizando-se alguns agentes oxidantes, como:  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{CrO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  e meios ácidos inorgânicos, como  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , dentre outros. Normalmente, é utilizado o peroxi-di-sulfato de amônio em soluções aquosas de  $\text{HCl}$  com valores de pH entre 0 e 2. A concentração de monômeros utilizada varia de 0,01 a 2 mol/L e a razão molar de agente oxidante por monômero na síntese varia, em geral, entre 2 e 1. Porém, Mattoso (1995) propôs que pode ocorrer uma degradação do polímero se uma quantidade muito grande de agente oxidante for utilizada. Isso explica, nesses casos, a dificuldade de se obter bons resultados na análise química elementar e alta solubilidade.

Devido à facilidade e versatilidade dos métodos de síntese da PANI, esta pode ser preparada para apresentar características específicas dependendo do dopante e/ou das condições de síntese utilizadas.

## ***2.6 Propriedade Óptica da Polianilina***

A polianilina (PANI) é considerada um dos polímeros condutores que tem despertado maior interesse nos últimos anos (JIN et al, 2000). Por apresentar vantagens como baixo custo, facilidade de síntese e de dopagem em meio aquoso, estabilidade ambiental, propriedades eletrônicas e ópticas, efeito eletrocromático e condutividade elétrica (S/cm) no estado dopado variando até  $10^3$  S/cm em comparação aos demais polímeros condutores, a PANI, juntamente com o *poli(3,4-etilenodioxitiofeno)* (PEDOT) e polipirrol (PPY) são consideradas adequadas para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos inovadores, principalmente os que utilizam de seu efeito eletrocromático.

Em particular, a PANI tem sido utilizada para a construção de sensores de pH, uma vez que a sua banda de absorção eletrônica, sensível à mudanças de pH, é larga (BLOOR; MONKMAN, 1987) e os sensores ópticos que utilizam a PANI como camada ativa são adequados para medidas de pH na faixa de 2 a 12 (GRUMMT et al, 1997; MIHAI et al., 2014).

Outras vantagens do sensor de pH óptico à base de PANI podem ser citadas, como o tamanho reduzido, baixo custo, não sensível à interferência elétrica e não necessidade de um sensor de referência (FERREIRA; GIROTTO, 2009).

A Figura 3 mostra as propriedades da PANI em termos da condutividade elétrica (S/cm) e óptica pela mudança de cor (verde esmeraldina para azul), ambas com base na variação do pH da solução dopante.

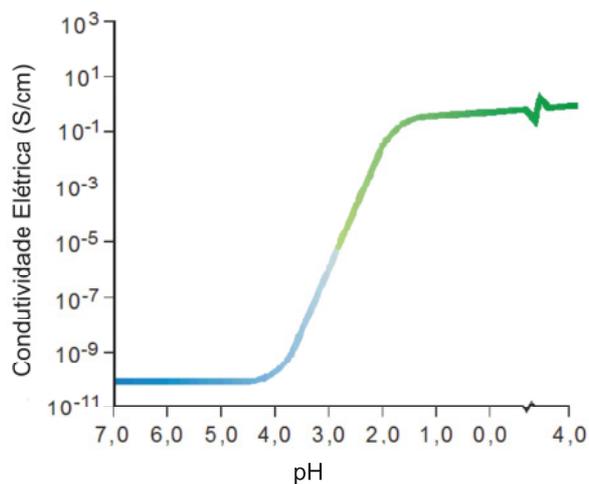


Figura 3 – Condutividade e mudança de cor da PANI com a variação do pH da solução dopante (Adaptado de MacDiarmid, 1986)

Dessa forma, devido à condutividade elétrica e mudança de cor, os sensores ópticos de pH com filme fino de PANI utilizando camada sensível se apresentam como uma alternativa em relação aos demais sensores de pH (HERRMANN, 2011).

### 3. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é o desenvolvimento de um instrumento eletrônico portátil para a medida de pH em campo, utilizando a propriedade óptica do sensor PET/PANI à base de polímero condutor.

Os objetivos específicos são:

- reproduzir a síntese do sensor PET/PANI descrito na literatura e, com espectroscopia de UV-Vis, caracterizar sua curva de resposta, relacionando a absorção óptica com valores de pH medidos na faixa de 2 a 12;
- desenvolver o transdutor adequado para a leitura do sensor;
- desenvolver a instrumentação eletrônica adequada e funcional para a utilização do equipamento em campo;
- desenvolver o software embarcado (*firmware*) para controle, aquisição, e processamento dos sinais do transdutor, através de um sistema microcontrolado;
- avaliar os seguintes parâmetros de desempenho, para o instrumento em conjunto com o sensor PET/PANI: exatidão, precisão (repetibilidade), reprodutibilidade, resolução e desvio padrão.

#### 4. JUSTIFICATIVA

O pH é uma das variáveis mais controladas em biotecnologia, pois as atividades enzimáticas e, conseqüentemente, o metabolismo, é muito sensível às suas mudanças. Dentre outros fatores, o pH é um parâmetro essencial às condições de reação, sendo necessário medições freqüentes em processos biotecnológicos (LOCHER et al., 1992).

A medição do pH também é um dos parâmetros relevantes na indicação da qualidade da água, presente na norma específica para a disposição de resíduos químicos, série ISO 14000 e no *Water Quality Index* (WQI) (HERRMANN, 2011).

A maioria dos equipamentos comerciais disponíveis atualmente para medir pH são pHmetros de bulbo, com dois eletrodos de vidro calibrados, sendo o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência; este último responsável por 80% dos problemas encontrados em medições potenciométricas (descalibrado ou por quebra do bulbo) (SILVA; FILHO, 2000).

Como alternativa, o instrumento eletrônico portátil, proposto neste projeto, para a leitura de um sensor óptico de pH, é de baixo custo e apresenta vantagens funcionais como: a não necessidade de um sensor de referência, segurança elétrica e autonomia devido a utilização de bateria, não susceptibilidade a interferências eletromagnéticas e a descargas eletrostáticas, contribuindo para o seu uso potencial em campo.

O sensor óptico de pH utilizado no equipamento possui tamanho reduzido, baixo custo e facilidade de síntese, eliminando o problemas encontrados nos bulbos de vidro.

Do ponto de vista tecnológico, o instrumento eletrônico, em conjunto com o sensor PET/PANI à base de polímero condutor, possui potencial biotecnológico relevante e promissor para o uso em aplicações que exijam medições em processos biológicos fora do laboratório com confiabilidade.

Do ponto de vista comercial, o equipamento possui diferencial frente aos equipamentos disponíveis no mercado, que apesar de ser de baixo custo, agrega valor ao mesmo pela tecnologia envolvida.

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento do projeto, utilizou-se de alguns laboratórios da Embrapa Instrumentação Agropecuária (São Carlos – SP): Laboratório de Novos Materiais e Sensores (LNMS), Laboratório de Preparação de Amostras, Laboratório de Caracterização de Materiais Nanoestruturados, Laboratório de Eletrônica e Desenvolvimento (LED) e Laboratório de Mecânica Geral e de Precisão (LMGP).

A seguir, apresenta-se de forma detalhada os métodos adotados para o desenvolvimento do projeto, desde a reprodução da síntese do sensor, necessária para sua caracterização, até a concepção da instrumentação eletrônica para ser utilizada em campo.

### 5.1 Síntese do Sensor PET/PANI

Utilizou-se como substrato uma fita de poli(tereftalato de etileno) (PET) comercial, da marca Nashua (NF-20). Para a síntese química da camada ativa, foram utilizados: o monômero anilina ( $C_6H_5NH_2$ ) PA, marca Sigma Aldrich, o agente oxidante, no caso o persulfato de amônio  $(NH_4)_2S_2O_8$  PA, marca Merck, e um meio ácido, sendo utilizado o ácido clorídrico (HCl) PA, marca Synth, em solução aquosa 1 mol/L.

Inicialmente, o monômero anilina utilizado fora purificado em temperatura ambiente por destilação e, para evitar oxidação e degradação, fora armazenado de forma protegida da luz em uma geladeira envolto com papel alumínio.

A camada ativa do sensor sobre o substrato de PET foi, portanto, obtida com a deposição de um filme fino de polianilina (PANI) dopado com ácido clorídrico no estado de oxidação sal esmeraldina, utilizando o método de polimerização *in-situ*. Para isso, foram preparadas duas soluções:

- **Solução 1:** adição de 198 $\mu$ L do monômero anilina destilada em 66 mL de HCl (na concentração de 1 mol/L);
- **Solução 2:** adição de 0,498g de persulfato de amônio em 33 mL de HCl (na concentração de 1 mol/L);

De posse dessas duas soluções, ambas foram tampadas e alocadas em um compartimento térmico com gelo até alcançarem a temperatura de 0°C, a qual foi monitorada através de um termômetro.

Com as duas soluções mantidas na temperatura adequada de 0°C, a solução 1 foi colocada em um agitador magnético. Em agitação constante, adicionou-se lentamente a solução 2 na solução 1. Neste caso, por se tratar de um método de polimerização *in-situ*, o substrato (PET) do sensor foi inserido diretamente no meio reacional.

É relevante citar que a temperatura de síntese da polianilina vem a ser um fator crítico, pois está relacionada com a espessura do filme depositado sobre o substrato. Paschoalin et al. (2009) avaliaram a morfologia de filmes de PANI obtidos em três temperaturas diferentes (0, 10 e 20°C). Os resultados comparativos mostraram que a 0°C, a espessura e a condutividade elétrica do filme polimérico foram maiores (140nm a 0°C e 62nm a 20°C). Com a diminuição da temperatura de síntese, a cinética da reação química é menor. Isso resulta na diminuição da taxa de polimerização, formando agregados poliméricos maiores sobre o substrato. Como consequência, a condutividade elétrica e a absorbância na faixa do UV-Vis aumentam.

Lin et al. (2006) também observaram comportamento análogo quando sintetizaram a PANI em temperaturas de 37°C, 62°C, 76°C e 95°C. Os ensaios mostraram maior absorbância nas sínteses realizadas com temperatura menor.

Jin et al. (2000) realizaram a síntese da polianilina em temperatura ambiente, porém com um tempo de síntese de até 12 horas, a fim de avaliar sua estabilidade.

Baseado, portanto, nos estudos de Paschoalin et al. (2009) e Herrmann (2011), a reação foi mantida em constante agitação e monitorada para manter a temperatura de 0°C durante o tempo de 120 minutos, necessários para alcançar a síntese completa no estado de oxidação sal esmeraldina.

Durante este período de tempo, acontece simultaneamente a reação de polimerização do monômero anilina, juntamente com sua oxidação química (causada pelo agente oxidante – persulfato de amônio) e dopagem por protonação (causada pelo meio ácido em ácido clorídrico).

Ao final do período de 120 minutos, obteve-se a síntese completa da PANI no estado de oxidação esmeraldina, forma na qual atinge o estado de condutor parcialmente oxidado, com o maior valor de condutividade elétrica. Ao final da reação química, é possível notar a mudança de cor, característica deste estado (Figura 4). Foi possível observar a mudança de cor a partir de 40 minutos de reação.

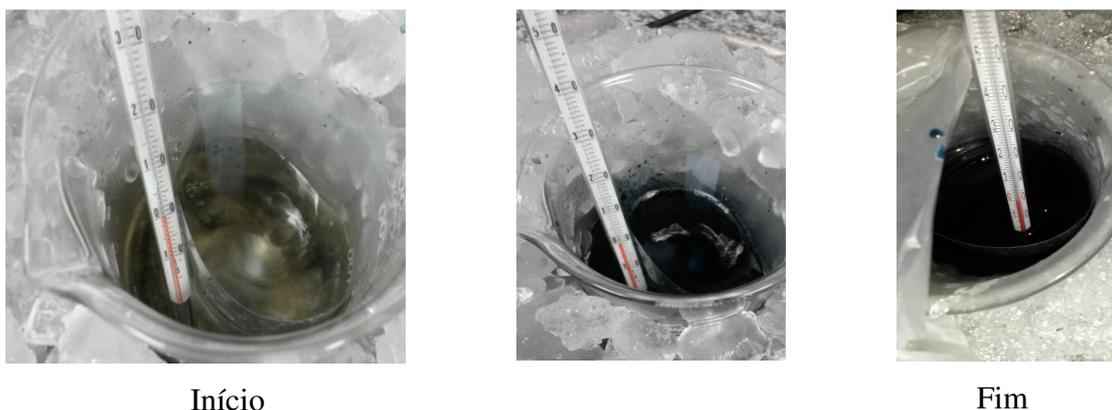


Figura 4 – Mudança de cor durante e ao final do processo de síntese: solução transparente, azul claro e azul escuro

Ao final da síntese, o sensor PET/PANI foi retirado e lavado com HCl 1mol/L para retirar o excesso de solução. Posteriormente, foi colocado no dessecador a vácuo para secagem.

## 5.2 Espectroscopia UV-Vis

A obtenção do espectro de absorção na faixa do UV-Vis (400 a 700nm) é importante para se caracterizar a resposta óptica do sensor PET/PANI. Através do espectro, as bandas de absorção são caracterizadas pela sua posição, intensidade e largura, visto que a posição mostra que a energia do comprimento de onda da radiação incidente é igual à energia necessária para ocasionar uma transição eletrônica na amostra de análise. O espectro UV-Vis pode ser muito importante para se reconhecer grupos característicos de moléculas presentes em amostra em geral.

O espectrofotômetro utilizado foi um “Perkin Elmer UV/VIS Spectrometer Lambda 25”. Os filmes finos de PET/PANI foram imersos em soluções tampão com valores de pH conhecidos e submetidos a uma faixa de análise que compreendeu uma varredura de 200 a 1100nm, com passo de 1nm.

Como resposta, o equipamento fornece a curva de resposta de absorção da luz pelo sensor em cada valor de pH analisado, referenciado sempre a um padrão previamente inserido no equipamento, conhecido como "padrão branco". Neste caso, o padrão inserido foi o substrato do sensor, ou seja, uma fita de PET sem o filme fino depositado.

### 5.3 *Preparação das Soluções Tampão*

Para avaliar o espectro UV-Vis do sensor em soluções com pH diferentes, foram utilizadas soluções tampão.

Preparou-se uma única solução tampão capaz de alcançar toda faixa sensível de pH do sensor, de 2 a 12. Tomou-se como base o trabalho de Carmody (1961), o qual descreve o uso de apenas 3 reagentes para a preparação de 2 soluções (A e B), para preparar as soluções tampão compreendidas na faixa de pH de 2,0 a 12,0.

Dessa forma, foram utilizados os seguintes reagentes:

- **Solução A:** ácido bórico anidro ( $H_3BO_3$ ) a 0,20 mol/L, ácido cítrico monohidratado ( $C_6H_8O_7$ ) a 0,05 mol/L;
- **Solução B:** fosfato de sódio tribásico ( $Na_3PO_4$ ) dodecahidratado ( $12H_2O$ ) a 0,10 mol/L.

Com um pHmetro comercial da marca Phtec, modelo PHS-3B, com precisão de 0,015 pH, foi aferido o pH de cada solução preparada e, com soluções de HCl e NaOH, ambas na concentração de 1 mol/L, fez-se o ajuste fino para o pH de interesse.

A Tabela 1 mostra os volumes utilizados para cada solução, sendo que estes valores originais são para 2L e foram recalculados para o volume de 1L de cada solução.

*Tabela 1 – Relação entre o pH teórico, reagentes e pH medido para preparação de solução tampão na faixa de pH de 2 a 12*

<b>pH teórico</b>	<b>Solução A Volume (mL)</b>	<b>Solução B Volume (mL)</b>	<b>pH medido</b>
2,0	97,5	2,5	2,00
3,0	88,0	12,0	3,01
3,5	83,0	17,0	3,49
4,0	77,5	22,5	3,99
4,5	72,0	28,0	4,50
5,0	67,0	33,0	5,01
5,5	63,0	37,0	5,50
6,0	59,0	41,0	6,01
6,5	54,5	45,5	6,51
7,0	49,5	50,5	7,00
7,5	46,0	54,0	7,50
8,0	42,5	57,5	8,01
8,5	39,0	61,0	8,49
9,0	34,5	65,5	9,00
9,5	30,0	70,0	9,51
10,0	27,0	73,0	10,01
10,5	24,5	75,5	10,50
11,0	22,0	78,0	11,01
12,0	8,5	91,5	12,01

#### **5.4 Metodologia para Caracterização do Sensor**

Para a caracterização do sensor PET/PANI, utilizou-se da forma metodológica descrita a literatura por Herrmann (2011).

Após ser realizada a síntese do sensor PET/PANI, a fita foi imersa em solução de HCl a 1 mol/L para se retirar o excesso da solução de síntese. Para a realização dos espectros, utilizou-se somente uma fita PET/PANI, a qual foi mantida na solução tampão com o pH de interesse por um tempo padronizado de 5 minutos e, entre as medições, foi “lavada” em solução de HCl 1 mol/L durante 1 minuto (HERRMANN, 2011).

O tratamento dos dados foram realizados utilizando os recursos de programação e processamento disponíveis no software MatLab 2007®.

### 5.5 Desenvolvimento Eletrônico - Hardware

Para o desenvolvimento do instrumento eletrônico portátil deste projeto, pautou-se pelos objetivos de realizar a leitura do sensor PET/PANI em tempo real, coletar e armazenar várias medidas para serem visualizadas posteriormente.

Por se tratar de um equipamento a fim de ser utilizado em campo, outros requisitos técnicos foram adicionados a fim de torná-lo funcional, a saber:

- escolha do tipo de display de cristal líquido (LCD) mais adequado para ser utilizado em ambientes com claridade natural, além da forma de distribuição dos elementos da imagem: caracteres alfa-numérico ou gráfico;
- possibilidade de alimentação do circuito eletrônico com bateria ou fonte externa, realizando o chaveamento automático no equipamento;
- duração da bateria de pelo menos 8h em funcionamento contínuo, com indicação de nível no display;
- possibilidade de recarga da bateria no próprio equipamento, dispensando equipamentos externos;
- relógio RTC (*Real Time Clock*) embarcado para registros e identificação das leituras;
- comunicação USB 2.0 com computador externo.

Dessa forma, para se ter uma visão geral do equipamento, a Figura 5 mostra o diagrama de blocos projetado.

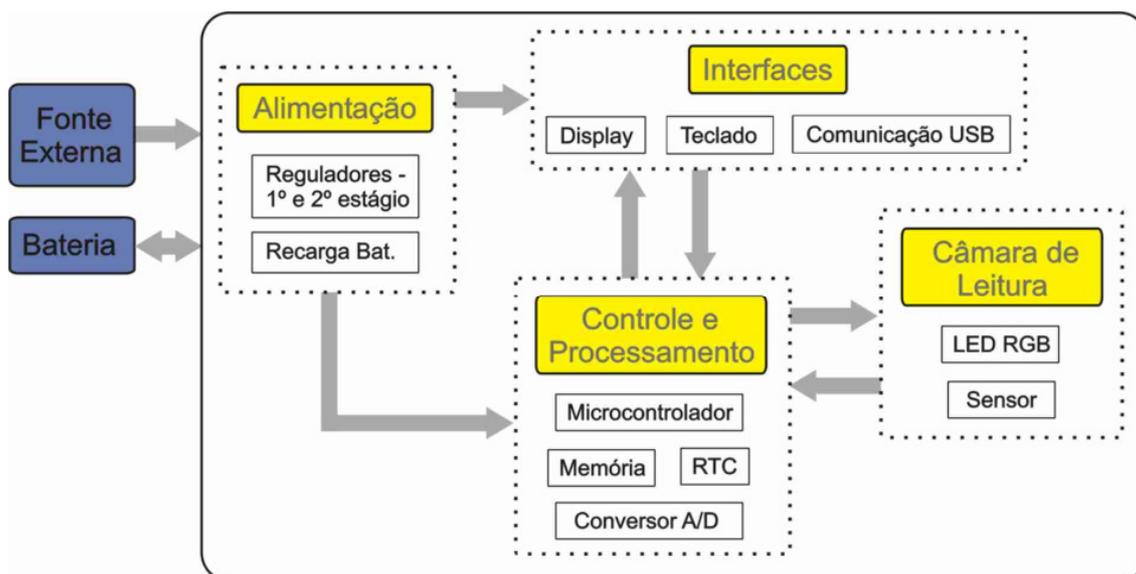


Figura 5 – Diagrama de blocos proposto para o instrumento

### 5.5.1 Circuito de Alimentação

Para a alimentação do circuito eletrônico, levou-se em consideração a utilização de fontes comerciais com entrada 127/220Vca e saída 9Vcc ou 12Vcc. Para melhor entendimento, pode-se considerar dois estágios de regulação.

#### Primeiro estágio:

Para estabilizar a tensão de entrada e manter o nível constante independente da fonte utilizada, especificou-se um regulador com saída em 9,0V do tipo *low dropout*, ou seja, a diferença entre a tensão de entrada e saída para que haja uma regulação estável é relativamente pequena. Este tipo de regulador também agrega outras características, como baixo consumo de corrente e baixo aquecimento (baixa dissipação de potência). Especificou-se também uma capacidade de corrente de até 1,0A, pois este mesmo regulador será responsável em fornecer a tensão e corrente necessários ao circuito de carregamento da bateria, procedimento no qual será descrito no próximo tópico.

Utilizou-se no projeto o regulador modelo LM2940-9.0, da *Texas Instruments*<sup>®</sup>, o qual possui tensão *dropout* de 110mV a 0,5V (respectivamente de 100mA a 1,0A drenado) e consumo de no máximo 5mA.

Paralelamente ao regulador, projetou-se a alimentação do circuito pela bateria, sendo utilizado dois diodos rápidos (*schottky*) com baixa queda de tensão direta (*forward voltage*), a fim de realizar o chaveamento entre as fontes de alimentação (fonte e bateria) sem desligar o equipamento.

#### Segundo estágio:

No segundo estágio de alimentação, tem-se a atenuação da tensão para 5,0V, necessário para alimentar todo o circuito. Fora também avaliada a possibilidade de alimentação em 3,3V do microcontrolador, visto que isto está diretamente relacionado com o consumo de corrente da fonte; porém a maior consequência disso é a diminuição da velocidade máxima de processamento e, frente à diminuição no consumo e aos componentes adicionais necessários, não se fez pertinente (Microchip Technology, 2009).

O segundo regulador utilizado foi o modelo TPS76601D, também da *Texas Instruments*<sup>®</sup>, o qual oferece as seguintes características relevantes de funcionamento:

ajuste da tensão de saída por meio de resistores, tensão *low dropout* (140mV), capacidade de corrente de 250mA e consumo de 35 $\mu$ A.

### 5.5.2 Bateria Recarregável

No que diz respeito à alimentação por bateria, optou-se por utilizar baterias recarregáveis, com a possibilidade de carga internamente no próprio circuito eletrônico, o que agregou versatilidade ao instrumento em questão.

Para isso, a primeira característica técnica avaliada foi a tensão necessária para alimentar o circuito. Como o equipamento possui entrada para fonte externa e, após o regulador do primeiro estágio descrito anteriormente tem-se a tensão de 9,0V, necessita-se idealmente<sup>1</sup> de uma bateria com tensão ligeiramente menor, para que no circuito a fonte externa, esta tenha prioridade na alimentação da eletrônica.

Dessa forma, foram avaliados alguns tipos de baterias recarregáveis (Tabela 2):

Tabela 2 – Comparação entre a tensão de cada bateria.  
(Fonte: STA CATALOGO ELETRÔNICO, 2013)

	NiCd	NiMH	Li-íon	Li-íon polímero
Tensão nominal da célula (V)	1,2	1,2	3,6	3,7
Tensão de recarga da célula (V)	1,2	1,2	4,1	4,2

Com base nesse primeiro parâmetro, observou-se que nas opções de Níquel-Cádmio e Níquel-Metal-Hidreto, seria necessário a fabricação de um *pack*, com no mínimo 6 células em série, fornecendo um total de 7,2V. Já para as opções de lítio, tem-se a possibilidade de somente 2 células em série, com uma tensão de 8,2 ou 8,4V.

Além dessa primeira característica importante do funcionamento do circuito eletrônico, é possível comparar alguns parâmetros importantes entre os tipos de baterias recarregáveis, mostrados na Tabela 3.

<sup>1</sup> O termo "idealmente" é citado neste contexto porque mesmo que a bateria apresentasse tensão maior que o regulador da fonte externa, seria possível dar prioridade à fonte, porém isso despenderia de um circuito eletrônico mais complexo.

Tabela 3 – Comparação entre os tipos de baterias recarregáveis  
(Fonte: Tyco Electronics)

Parâmetro	NiCd	NiMH	Li-Ion
Capacidade relativa	1	1,4	3
Ciclos de carga/descarga	500	300	300
Efeito de memória	Efeito perceptível	Efeito leve	Sem efeito de memória
Condicionamento*	Recomendado periodicamente	Recomendado quando armazenada por longos períodos	Não necessário
Temperatura de operação	-30 a 60°C	-20 a 50°C	-10 a 50°C
Temperatura de recarga	0 a 45°C	0 a 45°C	0 a 40°C

\* compreende descarregar totalmente e carregar novamente por 3 ou mais vezes.

Dessa forma, dentre as opções acima disponíveis no mercado, optou-se pela utilização de 2 baterias de li-íon (*lithium-ion*), com as seguintes características: tamanho AA, com 3,6V/700mAh cada, devido a suas características intrínsecas e preço intermediário entre as de níquel e a de Li-ion polímero.

Contudo, essa escolha trouxe como necessidade inerente o correto controle da corrente de carga das baterias de li-íon, as quais possuem 3 ciclos de carga seqüenciais: carga lenta (feita com corrente constante a 10% da capacidade), carga rápida (feita com corrente constante a 100% da capacidade, até atingir a tensão de carregamento final) e tensão constante (etapa em que a corrente é diminuída até cessar, uma vez que a tensão de carga já foi atingida).

Para isso, optou-se por utilizar de circuitos integrados dedicados a isso, como é o caso do BQ24005, da Texas Instruments<sup>®</sup>. Tal circuito é capaz de controlar até 2 células em série de li-íon, agregando funcionalidades como:

- monitoramento da temperatura máxima (a qual é pré-estabelecida com resistores externos e o uso de um termistor de coeficiente negativo – NTC) cortando o processo de carga se necessário;
- controle da corrente nos três estágios de carga;
- saídas de status de funcionamento;
- ajuste de tempo de carga (3, 4,5 ou 6h) e valor de carga final (8,2 ou 8,4V);
- *time-out* no tempo de recarga, indicando possível dano na bateria.

### 5.5.3 Display

Conforme parte dos requisitos vislumbrados para o instrumento, é de extrema importância torná-lo útil e funcional em ambientes com iluminação natural do sol e até em ambientes noturnos.

Sendo assim, optou-se primeiramente pela utilização de um display de cristal líquido (LCD), sendo este podendo ser alfa-numérico ou gráfico. Destaca-se que a maioria dos displays LCD disponíveis no mercado possui matriz passiva, ou seja, os elementos de imagem (*pixels*) não têm luz própria; diferentemente dos displays LCD utilizados, por exemplo, em televisores e notebooks (com matriz ativa – *pixels* com luz própria) e diferentemente também dos displays de 7 segmentos, os quais são feitos de diodos emissores de luz (LED - *Light Emitting Diode*). Contudo, tanto os displays LCD com matriz ativa quanto os de LED, por apresentarem luz própria, tornam-se de difícil visualização em ambientes com sol, sendo, portanto, mais adequado a utilização de displays LCD com matriz passiva.

Porém, ainda existe outro parâmetro mais importante e que geralmente é negligenciado pelos projetistas. Trata-se do tipo do fluido polarizador do display, o qual pode ser de três tipos diferentes (CL Comercial, 2006):

- transmissivo: o display é iluminado por uma fonte de luz que fica embaixo da tela de LCD (o *pixel* não tem luz própria). É necessário ter *backlight*, que quando acionada, atravessa o polarizador e chega até o observador;

- reflectivo: neste tipo de display não se utiliza *backlight*. A própria luz do ambiente reflete no polarizador traseiro, onde reflete ao observador;

- transflectivo: é uma combinação dos dois tipos anteriores, podendo ser iluminado tanto pela luz do ambiente quanto pelo seu *backlight*,

Dento das opções de displays de LCD, o melhor tipo a ser utilizado é o transflectivo, sendo acionado o *backlight* quando necessário. Na falta de outra opção, pode-se lançar mão de algumas técnicas, como a temporização no acionamento do *backlight* e a redução da luminosidade, diretamente relacionada com o consumo.

Contudo, em consequência do constante desenvolvimento eletrônico, tem-se disponível outro tipo de display, chamado display OLED (*Organic Light Emitting Diode*). Em termos construtivos, apesar de ser construído com matriz passiva, apresenta um desenvolvimento biotecnológico com uma fina camada de material

eletroluminescente orgânico entre um anodo transparente e um catodo metálico que emite luz a um estímulo elétrico.

A Tabela 4 mostra as diferenças entre os dois tipos mais encontrados de LCD (transmissivo e transflectivo), da empresa AGTechnologies, comparados com um display OLED, da empresa Winstar.

Nota-se que as diferenças são relevantes em termos do ângulo de visualização e consumo de corrente (em mA), fatores essenciais no projeto, visto a utilização em campo e o tempo de utilização da bateria.

Tabela 4 – Comparação entre tipos de displays LCD e OLED

Modelos	AGM-1602F-802	AGM-1602F-212	WEG010016A
Ângulo de visão*	-30°	+30°	-87,5° a +87,5°
Polarizador	transmissivo	transflectivo	Não há
Consumo de corrente nominal	3,0 mA	3,0 mA	10,0 mA
Corrente do backlight nominal	20,0 mA	130,0 mA	Não há
Tensão de alimentação nominal	5,0 V	5,0 V	5,0 V
Taxa de contraste	1:1	1:1	2000:1

\* considerando a referência de 0° na linha normal perpendicular ao plano do display.

Nota-se que, ao mesmo tempo em que o melhor tipo dentro das opções de LCD para uso em campo seria o transflectivo, este apresenta um consumo excessivo de corrente quando o *backlight* é acionado (130,0 mA).

Mesmo sendo uma tecnologia de uso recente e, por conseqüência, ter preço ainda elevado em comparação com os demais, optou-se pela utilização do display OLED, o qual é um modelo gráfico de 100 *pixels* na horizontal por 16 *pixels* na vertical. Este display permite a utilização em todo tipo de ambiente, seja iluminado pelo sol, seja sem iluminação, e com baixo consumo de corrente.

#### 5.5.4 Processamento e Controle

Para compor a unidade de processamento, utilizou-se um microcontrolador da família PIC “*Programmable Intelligent Computer*” da Microchip<sup>TM</sup>, devido a suas características funcionais. A saber, foi utilizado o modelo PIC18F4680, o qual possui 64k bytes de memória de programa (Flash), 3328 bytes de memória de dados volátil (SRAM) e 1024 bytes de memória de dados não volátil (EEPROM). Adicionalmente,

possui 11 entradas analógicas com conversores analógico-digital (A/D) de 10 bits, 1 módulo MSSP (*Master Synchronous Serial Port*) para comunicação entre dispositivos periféricos, 1 módulo serial UART e 3 *timers*, sendo 1 de 8/16 bits e 2 de 16 bits.

No que diz respeito à programação, utilizou-se o software MPLAB – ambiente de trabalho disponibilizado pela Microchip<sup>TM</sup> – e linguagem de programação C. Para inserir o firmware no microcontrolador, foi utilizado o gravador disponibilizado no Laboratório de Eletrônica e Desenvolvimento da Embrapa, modelo MPLAB ICD 2.

Para compor a unidade de controle e processamento, utilizou-se um circuito integrado para o RTC (*Real Time Clock*), modelo DS1307 e uma memória EEPROM externa, modelo 24LC512, com capacidade de 512K bytes. O relógio RTC será útil para servir como indexador das medidas realizadas, facilitando a identificação das mesmas para o operador. Este componente consegue manter o RTC continuamente em funcionamento através de uma bateria pequena externa de 3V. Já a memória será responsável por armazenar as medidas realizadas pelo usuário.

Para a leitura do sinal analógico, mesmo com os conversores A/D internos de 10 bits do microcontrolador, optou-se por colocar também um conversor externo de 12 bits, modelo MCP3221. Apesar de não se julgar necessária sua utilização, somente os resultados práticos a respeito da sensibilidade do circuito eletrônico indicarão se há a necessidade de utilizá-lo.

Além das respectivas funcionalidades descritas acima, tais componentes foram escolhidos também com base no tipo de comunicação disponível “*Inter-Integrated Circuit*” (I2C). Esse barramento de comunicação possui apenas 1 via de dados bidirecional e 1 via de *clock* unidirecional. Além disso, todos os componentes são colocados em rede, sendo endereçados por protocolos padrão disponibilizados pelos seus respectivos fabricantes.

### **5.5.5 Transdutor para Leitura do Sensor**

Conforme descrito nos fundamentos teóricos, os sensores à base de polímero condutor, especialmente os que utilizam a PANI como camada ativa, são adequados para medição de pH na faixa de 2 a 12, baseado no efeito eletrocromático do sensor (GRUMMT et al, 1997).

Como cerne do equipamento, tem-se um transdutor composto por um LED (*Ligth Emited Diode*) e um Sensor de Intensidade Luminosa (SIL). Através desse

conjunto, consegue-se medir de forma quantitativa a absorção de luz na fita PET recoberta com o filme fino de polianilina (PANI), através da atenuação causada pela mudança de cor, parâmetro no qual é investigado em função do pH.

Para emitir um feixe de luz necessário dentro do espectro do UV-Vis – aproximadamente entre 400 a 700nm – pode-se utilizar um arranjo com alguns LEDs individuais, tendo assim alguns comprimentos de onda resultantes das respectivas luzes monocromáticas. Porém, nesta opção agrega-se um empecilho determinante que consiste no alinhamento mecânico desses LEDs para que a luz incida no mesmo ponto e ângulo do sensor receptor, além do fato de ser necessário uma lente convergente para se ter um comprimento de onda resultante, quando se desejar acionar dois LEDs simultaneamente, por exemplo, visto que a distância entre os focos de cada LED seria grande.

Evitando-se os problemas de alinhamento mecânico entre vários LEDs, utiliza-se um único LED do tipo RGB (*Red-Green-Blue*). Teoricamente têm-se as três cores fundamentais, através das quais é possível formar cores intermediárias. Ligando-se de maneira convencional os LEDs vermelho, verde e azul, consegue-se visualmente como resultante, uma cor composta pelas três, mas eletromagneticamente, são três comprimentos de onda distintos, formando uma luz policromática e não um único comprimento de onda, como uma luz monocromática (MORENO; CONTRERAS, 2007). Como as distâncias dos emissores dos feixes luminosos são relativamente pequenas, pode-se considerar que a luz resultante do acionamento de dois ou três LEDs se aproxima de uma luz monocromática, com uma banda espectral muito pequena.

### ***Driver para LED RGB***

Uma pesquisa acerca dos métodos de controle de LEDs levou a utilização de um circuito integrado TLC5940, da Texas Instruments<sup>®</sup>, capaz de controlar até 16 LEDs simultaneamente, através de controles por PWM (*Pulse Width Modulation*) (Ibrahim, 2008) e de outro parâmetro, chamado “*dot correction*” (controle de corrente), ambos de forma individual por canal. Vários outros circuitos integrados também foram avaliados, em destaque os modelos NCP5623, fabricado pela ON Semiconductor<sup>®</sup> e o LT3496, fabricado pela Linear Technology<sup>®</sup>, porém ambos sem as mesmas funcionalidades técnicas.

O parâmetro *dot correction* é utilizado para ajustar a corrente de acionamento das saídas utilizadas e minimizar, ou até mesmo eliminar, as variações resultantes da

tensão de alimentação e dos componentes, como a intensidade luminosa intrínseca de cada diodo emissor de luz. Com o correto ajuste, este circuito integrado mantém constante a corrente selecionada em cada saída. Por conseguinte, esse ajuste visa equalizar duas ou mais fontes com comprimentos de onda diferentes, fazendo com que haja uma mistura mais próxima do ideal para se ter uma cor resultante monocromática. Dessa forma, tem-se uma banda espectral muito estreita, predominando o comprimento de onda desejado (Texas Instruments, 2007).

Já o controle PWM pode ser utilizado para realizar o controle de carga, ou seja, controlar o tom de cinza das cores, ou seja, variar entre uma menor intensidade (claro) e maior intensidade (escuro), após fixada uma certa corrente.

Na prática, tem-se um resistor no qual se ajusta a corrente máxima de saída, válida para as 16 portas (até 120mA). Através de comunicação, controla-se 16 registradores com 6 bits cada um para o *dot correction* (64 passos) e 12 bits cada para a escala de cinza com o PWM (4096 passos), com erro especificado pelo fabricante menor que 1%.

A comunicação entre o microcontrolador e o circuito integrado é equivalente a SPI (*Serial Peripheral Interface*) em termos da quantidade de vias principais (*clock*, *dado-in* e *dado-out*) e por ser *full-duplex* (recebe e envia dados ao mesmo tempo), porém com protocolo próprio e outras entradas específicas que controlam a lógica de funcionamento. Além disso, o modelo do componente especificado possui uma EEPROM interna que pode ser utilizada para armazenar os valores do *dot correction*.

### ***Escolha do LED RGB***

Uma vez especificado o modo de controle, especificou-se o LED RGB a ser utilizado. A principal característica relevante e necessária é ser do tipo anodo-comum, ou seja, o terminal comum é o positivo, o qual é alimentado com 5,0V. Os outros três terminais, correspondentes às cores vermelho, verde e azul são os catodos, que são conectados ao TLC5940.

Avaliou-se que os LEDs RGB disponíveis no mercado se diferenciam principalmente na intensidade luminosa, já que os comprimentos de onda dominante são próximos (Tabela 5).

Como exemplo, tem-se a Tabela 5 que mostra a comparação de dois tipos comerciais anodo-comum de alto brilho.

Tabela 5 – Comparação entre dois tipos de LEDs RGB alto brilho

<b>Fabricante</b>	<b>ParaLight</b>		<b>OptoSupply</b>	
<b>Parâmetros</b>	$\lambda$ (nm)	Intensidade (mcd)	$\lambda$ (nm)	Intensidade (mcd)
LED vermelho	626	2000	625	4000
LED verde	525	3000	525	6000
LED azul	470	4000	470	3000
Ângulo 50% intensid.	25°		30°	

Como a diferença nos dois modelos se resume praticamente na intensidade luminosa de cada cor, escolheu-se o modelo L-5T8R5G4BC, da ParaLight, pois foi mais facilmente encontrado no mercado e com custo baixo.

### ***Sensor de Intensidade Luminosa (SIL)***

Foram avaliadas algumas opções para o SIL. Comumente utilizado em circuitos eletrônicos, tem-se o fotodiodo, capaz de transformar a variação da intensidade luminosa incidente em variações nos níveis de corrente (célula fotocondutiva) ou em variações nos níveis de tensão (célula fotovoltaica) em seus terminais.

Tem-se também o fototransistor, utilizado em opto-acopladores nos estados de saturação (aberto ou fechado), o qual também é baseado no fenômeno da fotocondutividade, podendo funcionar dentro de sua faixa linear de trabalho, transformando a energia do fluxo luminoso incidente em corrente, além de agregar ganho de corrente.

Todavia, uma análise mais detalhada em alguns modelos levou a conclusão de que este tipo de sensor não seria o ideal para o instrumento. Justifica-se pelo fato de que a resposta espectral presente nos *datasheets* dos fabricantes. A maioria tem sensibilidade dentro da faixa de 700 a 1100nm, como os modelos OP550x (Optek), PT204-6B (Everlight). Já o modelo PT331C (Everlight) é sensível também na faixa do UV-Vis, compreendendo de 400 a 1200nm e com pico de sensibilidade em 860nm.

Como a faixa de interesse é de 400 a 700nm, optou-se pela utilização de outro sensor de intensidade luminosa, sensível na faixa de 300 a 1100nm e com pico de sensibilidade em 600nm, como é o caso do TLS250 (marca TAOS). Este dispositivo apresenta um diferencial de ser uma solução integrada com um fotodiodo e um amplificador de transimpedância, agregando baixa distorção, controle de *offset*, baixo consumo de corrente (1,1mA) e pode ser alimentado diretamente com 5,0V.

### 5.5.6 *Compartimento de Leitura do Sensor*

Para compor o sistema de leitura, projetou-se um compartimento específico. Este foi pensado com base em algumas exigências avaliadas durante o próprio desenvolvimento:

- fabricação com material na cor preta, para evitar reflexão da luz nas paredes internas;
- capaz de ser usinado para fazer um alinhamento preciso entre o emissor e receptor de intensidade luminosa;
- dimensões reduzidas para ser alojado no gabinete escolhido.

Sendo assim, o material utilizado foi o poliacetal (acetal) na cor preta, a fim de minimizar os efeitos da reflexão da luz, sendo este material rígido, durável e com ótima estabilidade ambiental (VICENTE; 2009), disponível na Embrapa Instrumentação. Com as máquinas do Laboratório de Mecânica Geral e de Precisão (LMGP), foi possível usinar uma peça adequada, nas seguintes dimensões mostradas na Figura 6.

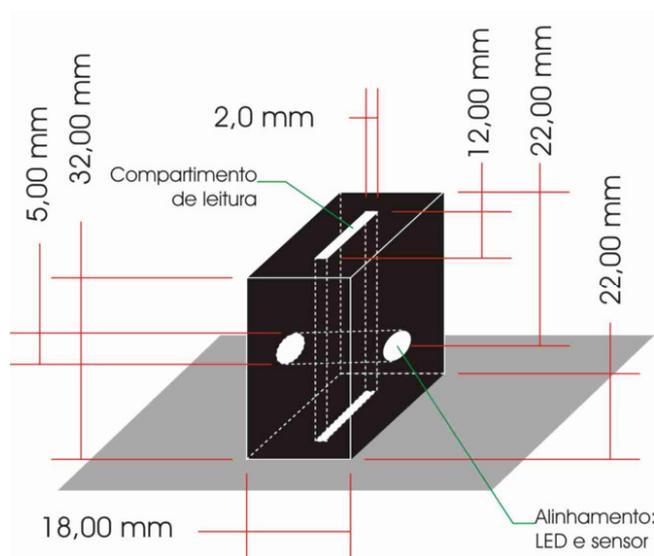


Figura 6 – Dimensões para o compartimento de leitura

### 5.5.7 *Interface Serial*

Decidiu-se por agregar uma comunicação do tipo USB (*Universal Serial Bus*) por se tratar de um dos barramentos mais utilizados atualmente e de alta velocidade para

transferência de dados entre periféricos (*device*) e um computador (*host*) (MIYADAIRA, 2009).

Alguns microcontroladores já possuem um módulo USB 2.0 integrado no seu interior, mas apesar de isso ser aparentemente uma funcionalidade interessante, a experiência adquirida com esse tipo de projeto mostrou que, apesar de se ter um módulo USB disponível, torna-se necessário despende de muito tempo de programação para adequação do periférico nos moldes do protocolo da USB. São vários os processos a ser implementados, como por exemplo, o processo de *handshaking* inicial quando se conecta a um computador, o qual é muito complexo.

Um exemplo simples é que todo dispositivo USB necessita de dois descritores padrão, sendo identificado por um PID (*Product Identification*) e por um VID (*Vendor Identification*). Assim, é necessário um registro específico da empresa que deseja ter a sua identificação e a do seu produto, ambos padronizados.

Contudo, existem no mercado algumas soluções, como é o caso de um circuito integrado específico, o qual converte uma comunicação serial em USB, realizando todo procedimento necessário do protocolo, sendo "transparente" ao desenvolvedor e também ao usuário. Ademais, pode-se utilizar um PID e VID disponibilizados pelo fabricante e de uso aberto.

Sendo assim, utilizou-se o circuito integrado FT232R, capaz de realizar o processo inerente da USB descrito acima. Apesar de necessitar de um circuito eletrônico adicional, este se apresenta como uma solução de melhor custo-benefício. Este dispositivo conecta-se ao microcontrolador por meio da porta serial UART e pode receber e transferir qualquer pacote de dados entre o *host* e o *device*.

#### **5.5.8 Gabinete e Teclado**

Além dos requisitos e ideais técnicos, como os descritos acima para o projeto, fez-se necessário analisar e avaliar algumas opções de gabinete para o instrumento, levando-se em consideração suas dimensões e ergonomia para portabilidade em medições no campo.

Com base nisso e nas especificações funcionais supramencionadas, foram avaliadas algumas opções de mercado, sendo definido o gabinete modelo ART 655F, mostrado na Figura 7.

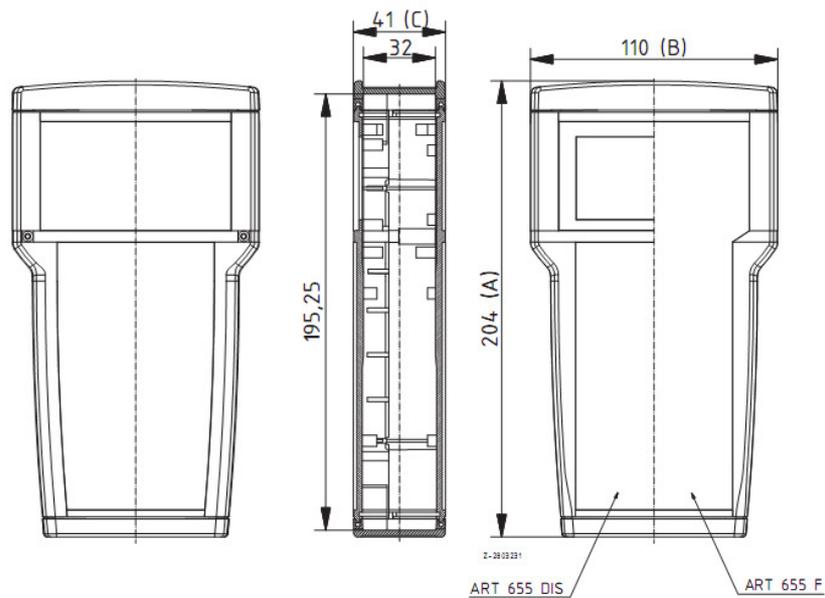


Figura 7 – Gabinete escolhido para o instrumento

Para a interface com o usuário, foram definidas as teclas de acesso, bem como suas respectivas disposições. Também foi definida a localização do compartimento de leitura, no qual será inserida a fita PET/PANI para análise.

Sendo assim, pensando em uma interface simples e funcional, tem-se o painel frontal, mostrado na Figura 8, o qual foi desenvolvido em ambiente do CorelDraw 11<sup>®</sup>, o qual permite a utilização de cotas com precisão.

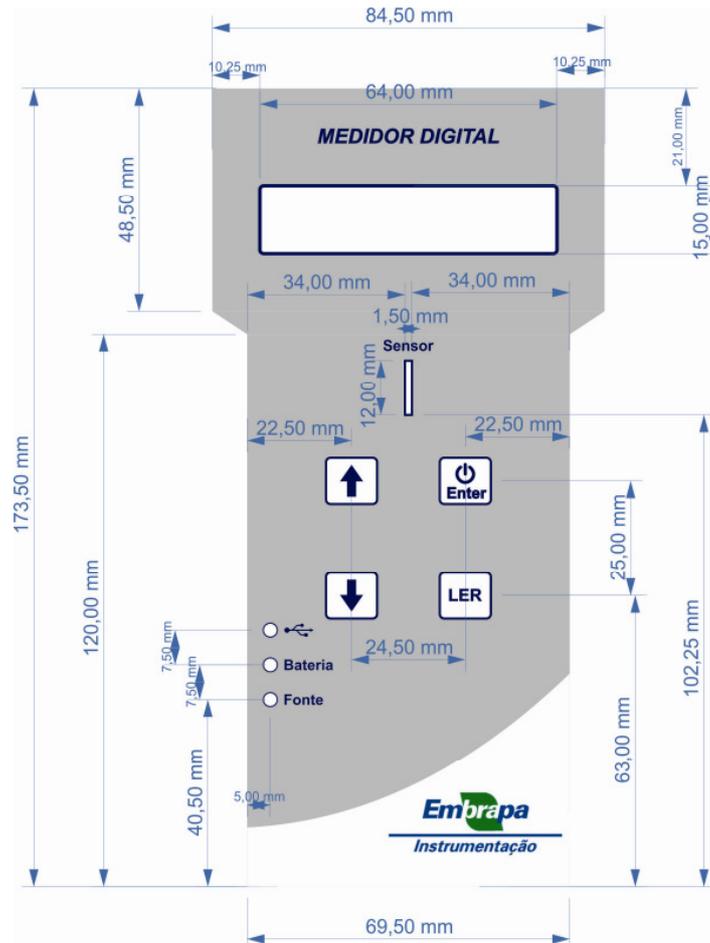


Figura 8 – Painel frontal para interface com o equipamento

Tal painel é fabricado com material de policarbonato adesivo, com espessura de 1,5mm e tem função decorativa, sendo que as teclas estão abaixo de cada desenho.

### 5.5.9 Ambiente de Desenvolvimento - Hardware

Após o estudo e escolha dos componentes eletrônicos necessários para o projeto eletrônico, o diagrama esquemático do circuito eletrônico foi projetado e desenvolvido utilizando o software Cadence OrCAD<sup>®</sup>, mais especificamente o pacote OrCAD Capture. Após o desenvolvimento, utilizou-se do pacote OrCAD Layout para o desenvolvimento dos *footprints* dos componentes eletrônicos, bem como o *floor-planning* e *layout* da placa de circuito impresso (PCI), levando em consideração o compartimento de leitura do sensor PET/PANI e o gabinete de plástico do instrumento definido previamente.

### **5.5.10 Ambiente de Desenvolvimento - firmware**

Para o desenvolvimento do firmware, a programação do microcontrolador foi feita utilizando o ambiente de desenvolvimento *MPLAB IDE (Integrated Development Environment)* da Microchip<sup>TM</sup> em linguagem de programação C. Iniciou-se pelas funcionalidades mais simples, como: estudo, inicialização e comunicação com o display OLED (o que também envolveu a definição do tamanho das fontes utilizadas), leitura e escrita no relógio RTC e memória EEPROM, os quais compartilham o mesmo barramento I2C e desenvolvimento das funções do menu de navegação.

Posteriormente, com estas funcionalidades parcialmente validadas, iniciou-se o desenvolvimento das funções principais e, conseqüentemente, mais complexas, como o controle do circuito integrado para acionamento do LED RGB, leitura do conversor A/D, funções de cálculo e apresentação numérica no display. Por fim, definiu-se de maneira simples a especificação do protocolo de comunicação USB, permitindo o desenvolvimento futuro de um software em alto nível, como por exemplo, em C++.

## **5.6 Critérios de Avaliação do Instrumento**

A instrumentação eletrônica proposta para a leitura do sensor óptico de pH foi analisado em termos de parâmetros necessários para se definir um sensor-transdutor, os quais estão divididos em estáticos e dinâmicos (HELFRICK; COOPER, 1994; MANTOVANI; OKI, 2009). Os parâmetros estáticos investigados foram:

### **5.6.1 Exatidão**

É a medida do grau de concordância entre o valor indicado pelo instrumento e o valor verdadeiro (ou convencional) da variável em análise. Pode ser entendido como o desvio máximo entre os dois ao longo da faixa de medição. Em diversos casos, o valor exato (de referência) é tomado como sendo o valor fornecido por outros instrumentos.

### **5.6.2 Repetibilidade e Precisão**

Consiste no grau de concordância entre os resultados de medições sucessivas de uma mesma grandeza, que são efetuadas nas mesmas condições: mesmo método de medição, mesmo observador, mesmo sensor, instrumento de medida, local, condições de utilização e em intervalo de tempo curto entre medições (instantes sucessivos).

Quanto menor é a dispersão dos valores obtidos em torno do seu valor médio, maior é a repetibilidade ou maior é a precisão do instrumento de medida.

Para o projeto em questão, adotou-se o padrão de realizar 3 séries de medidas com uma mesma fita de PET/PANI em uma mesma solução de pH conhecido.

### 5.6.3 *Reprodutibilidade*

Consiste no grau de concordância entre os resultados das medições de uma mesma grandeza, onde as medições individuais são efetuadas variando-se uma ou mais das seguintes condições: método de medição, observador, sensor, instrumento de medida, local, condições de utilização e tempo entre medidas. Está relacionada com o grau de coincidência entre as leituras sucessivas quando a mesma quantidade ou mesmo valor são medidos.

Para o projeto em questão, adotou-se o padrão de realizar 1 série de medidas utilizando 3 fitas de PET/PANI diferentes, sendo as três medindo os mesmos valores de pH em soluções conhecidas.

### 5.6.4 *Desvio Padrão*

Para uma série de N medições de uma mesma grandeza, tem-se o desvio padrão, representado por (s):

$$s = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2} \quad (2)$$

Onde:

$X_i$ : valor da i-ésima medida ou medida no instante  $t_i$ .

$\bar{X}$ : média aritmética dos N valores considerados.

### 5.6.5 *Resolução*

É a menor variação na variável medida que o instrumento pode indicar. Pode ser entendido como o menor incremento de entrada que gera uma saída perceptível e repetitiva, quantificando-se como um percentual do fundo de escala (F.E).

No que diz respeito aos parâmetros dinâmicos, os parâmetros de maior relevância são a velocidade de resposta do sensor-transdutor e o tempo de estabilização.

### ***5.7 Metodologia de Testes do Instrumento***

Para a avaliação dos parâmetros de desempenho supramencionados do instrumento juntamente com o sensor PET/PANI, utilizou-se da forma metodológica descrita na literatura por Herrmann (2011).

Para avaliar a reprodutibilidade das medidas da fita PET/PANI e do transdutor óptico, através da medição da absorção de sinal ao longo da faixa de pH investigada, utilizou-se três novas fitas previamente imersas em solução de HCl 1 mol/L por 1 minuto. As três fitas foram colocadas ao mesmo tempo em uma mesma solução pelo tempo padronizado de 5 minutos. As medidas se iniciaram em solução com pH = 2 até pH = 12, com incremento de 1 unidade. Entre as medições, as fitas foram "lavadas" com HCl e secas com nitrogênio (N<sub>2</sub>). Com os resultados, foi calculado o desvio padrão em cada ponto e o desvio padrão médio da curva.

Para avaliar a repetibilidade, ou seja, a precisão das medidas da fita PET/PANI e do transdutor óptico, também foram realizadas medidas da absorção de sinal ao longo da faixa de pH investigada. Utilizou-se 11 novas fitas previamente imersas em solução de HCl 1 mol/L por 1 minuto. As onze fitas foram colocadas ao mesmo tempo, cada uma em uma solução com pH diferente, compreendendo a faixa investigada de 2 a 12, onde permaneceram pelo tempo padronizado de 5 minutos. Foram realizadas três séries de medidas e, entre elas, as fitas foram "lavadas" com HCl e secas com nitrogênio (N<sub>2</sub>). Com os resultados, foi calculado o desvio padrão em cada ponto e o desvio padrão médio da curva.

O trabalho de Mihai et al. (2014) também contempla a investigação de reprodutibilidade do sensor de PANI na faixa de pH de 2 a 12. Foram realizados ciclos de medidas para os pHs de 2, 7 e 12, avaliando os espectros de UV-Vis na faixa de 400 a 900nm. Os resultados dos autores se mostraram satisfatórios, permitindo-lhes inferir sobre a estabilidade do sensor óptico obtido. Apesar da metodologia adotada neste trabalho ser um pouco diferente, também será possível inferir a respeito da estabilidade do transdutor óptico na leitura do sensor PET/PANI com essa metodologia.

O tratamento dos dados foram realizados utilizando os recursos de programação disponíveis no software MatLab 2007<sup>®</sup>.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 Análise do sensor PET/PANI

A Figura 9 mostra a fita do sensor PET/PANI obtida no estado de oxidação sal esmeraldina.

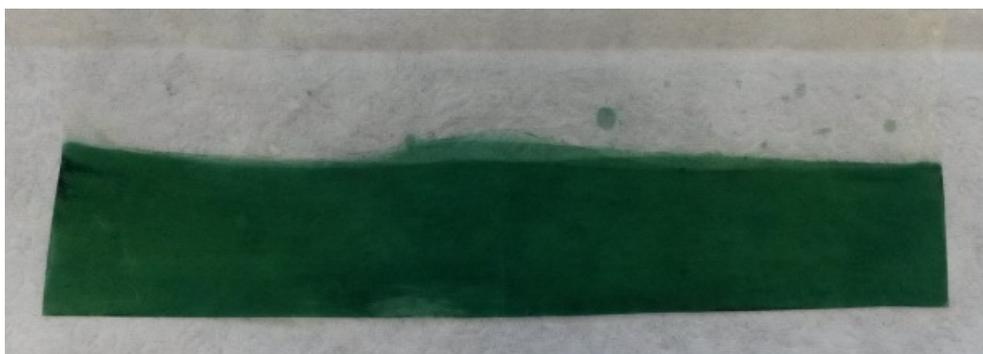


Figura 9 – Fita do sensor PET/PANI obtida após a síntese química

De posse do sensor, conforme descrito na metodologia, utilizou-se da espectroscopia eletrônica no UV-VIS-NIR para avaliar a absorbância da fita recoberta com o polímero condutor na faixa de 200 a 1100nm. Apresenta-se na Figura 10 a resposta do sensor dentro de um espectro delimitado de 350 a 1100nm, a qual corresponde uma faixa útil para análise.

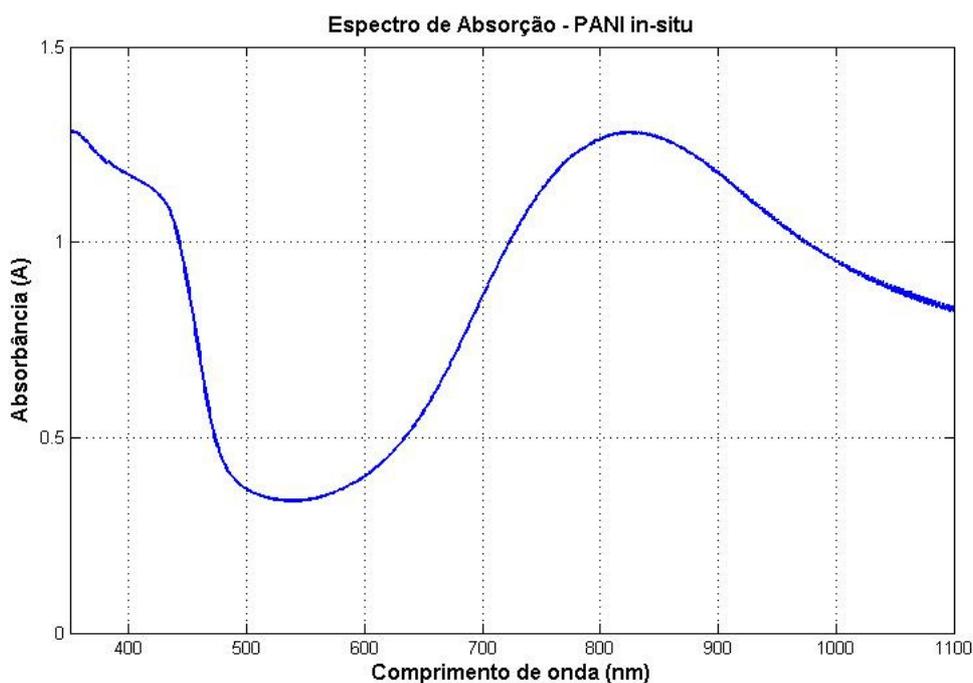


Figura 10 – Curva de absorbância da PET/PANI *in-situ*, em solução aquosa de HCl 1mol/L

Percebe-se na Figura 10 a presença de uma banda intensa e larga aproximadamente em 800nm e uma banda de absorção com intensidade um pouco menor em torno de 420nm. Isso está relacionado com as absorções polarônicas do polímero obtido, característico da PANI dopada no estado de oxidação sal esmeraldina (IZUMI, 2006; RODRIGUES et al., 2005). A polianilina, no estado dopado, é formada por cátions radicais de poli (semi-quinona) que originam uma banda de condução polarônica, ou seja, há a formação de um estado eletrônico (estado polarônico), o qual é responsável pela sua alta condutividade, pois favorece o transporte de cargas (MEDEIROS et al., 2012; RIUL, 1995).

O sensor foi então caracterizado pela sua resposta espectral após ser colocado em soluções tampão com diferentes valores de pH. Conforme a metodologia adotada, utilizou-se somente uma fita PET/PANI, mantida na solução tampão por um intervalo tempo de 5 minutos. Entre as medições, a fita foi “lavada” em solução de HCl 1 mol/L durante 1 minuto.

A Figura 11 mostra o resultado dos espectros de absorção obtidos para valores de pH de 2 a 12, realizados com incremento de 1 unidade no primeiro teste.

Os valores reais do pH usados como referência, foram medidos antes de cada espectro com um pH-metro comercial (modelo PHS-3B). Os valores estão também presentes na legenda dos gráficos.

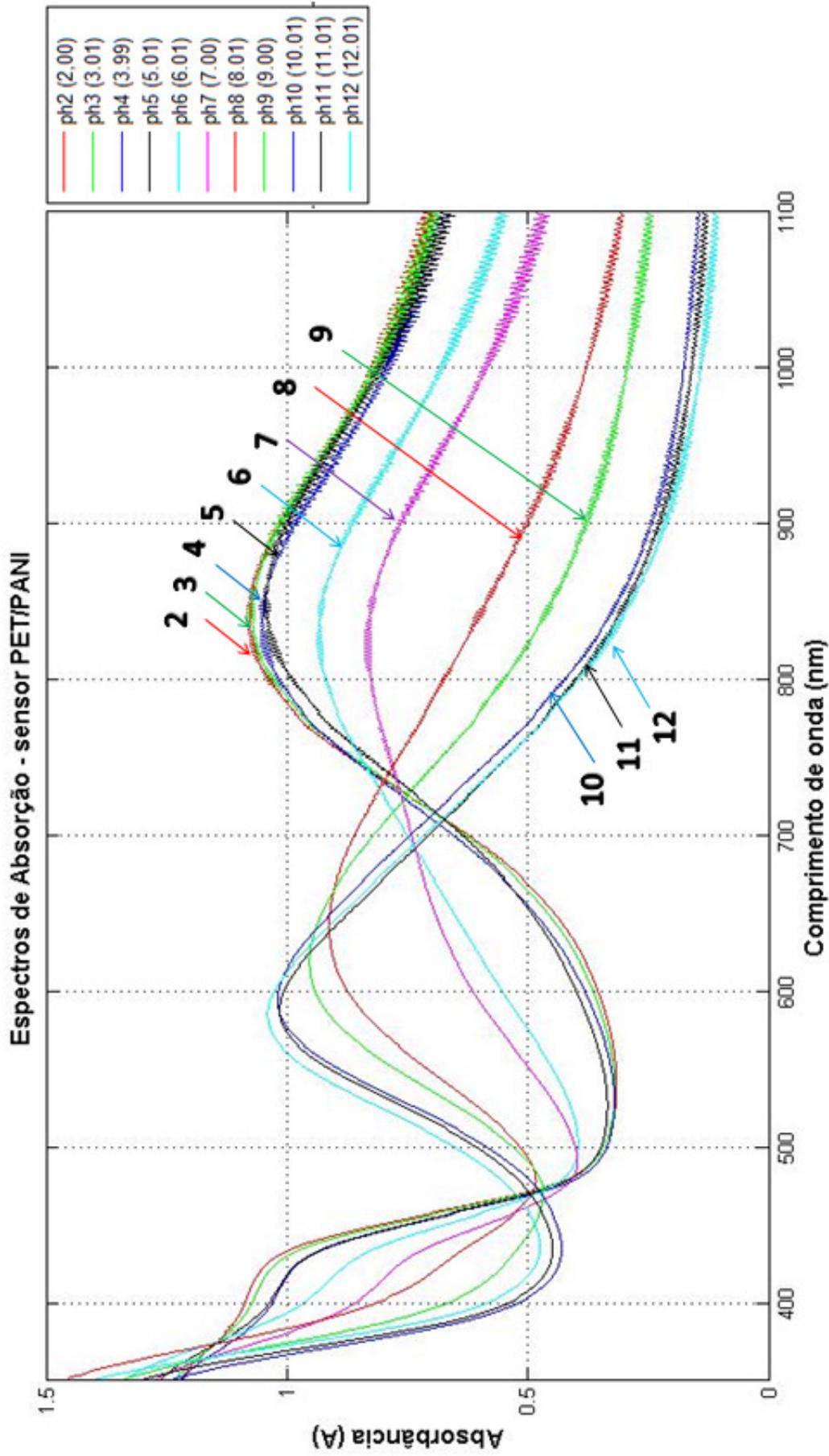


Figura 11 – Espectros de absorvância da PET/PANI – primeiro teste, com soluções de ácido bórico anidro (H3BO3), ácido cítrico monohidratado (C6H8O7) e fosfato de sódio tribásico (Na3PO4) dodecahidratado (12H2O).

Como pode ser observado, há uma diminuição da intensidade da banda localizada em aproximadamente 800nm e um aumento da intensidade da banda localizada aproximadamente em 600nm, conforme se aumenta o valor do pH da solução, ou seja, migrando de baixos valores de pH para maiores (de região ácida para básica) há um deslocamento da banda de absorção. Este efeito do pH na mudança do espectro eletrônico da PANI pode ser explicado pelos diferentes graus de protonação e desprotonação nos átomos de nitrogênio imina da cadeia polimérica (JIN et al., 2000; PRINGSHEIM et al., 1997).

Na Figura 12, são mostrados os espectros de absorção para pH de 2 a 12, realizados com incremento de 0,5 unidade entre pH3 e pH11, no segundo teste.

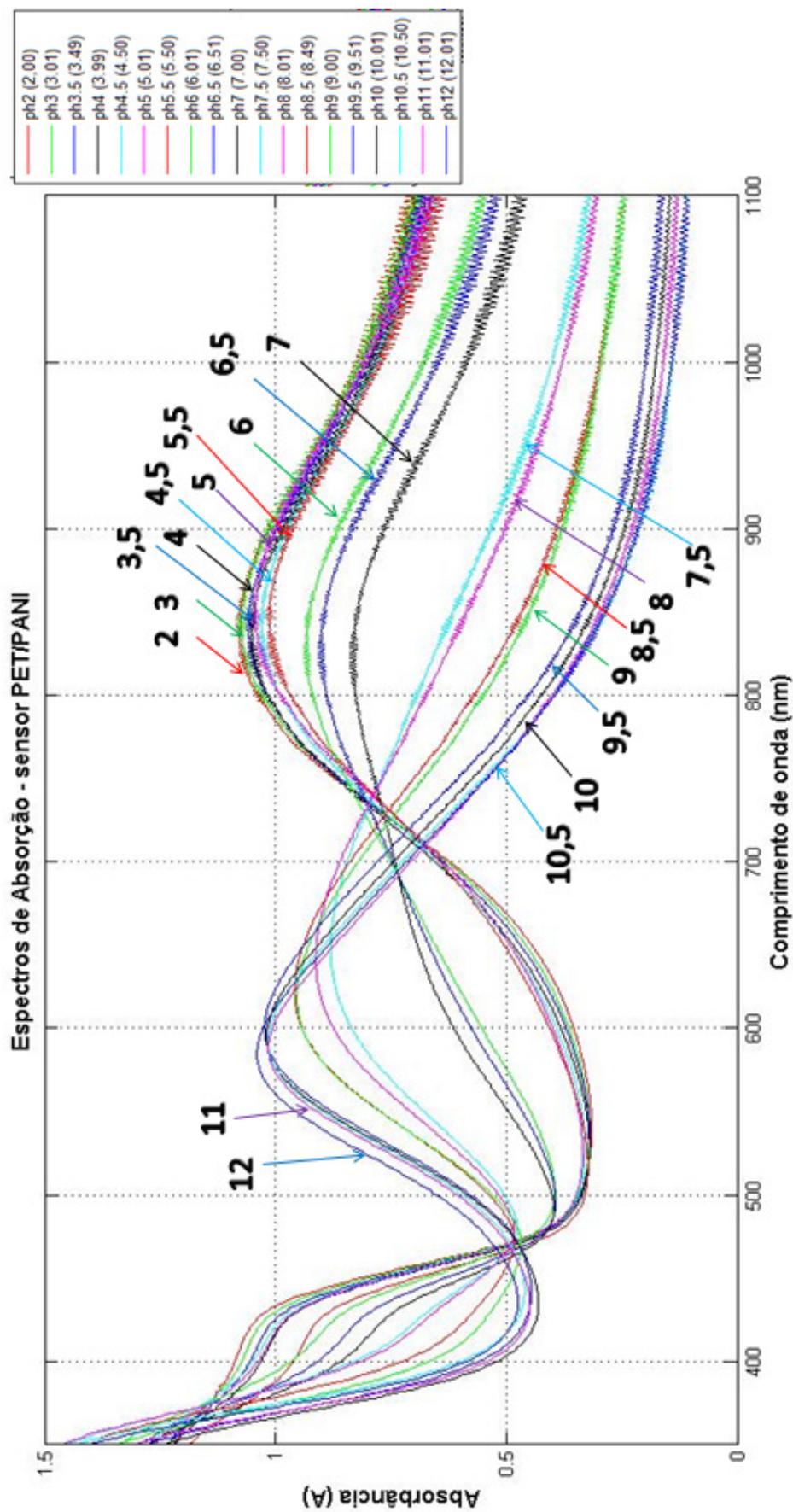


Figura 12 – Espectros de absorbância da PET/PANI – segundo teste, com soluções de ácido bórico anidro ( $H_3BO_3$ ), ácido cítrico monohidratado ( $C_6H_8O_7$ ) e fosfato de sódio tribásico ( $Na_3PO_4$ ) dodecahidratado ( $12H_2O$ ).

Analisando a faixa compreendida de 500 a 900nm, foi desenvolvida uma rotina de software em Matlab para localizar os picos de absorbância máximos e os respectivos comprimentos de onda ( $\lambda_{\max}$ ), mostrados na Figura 13.

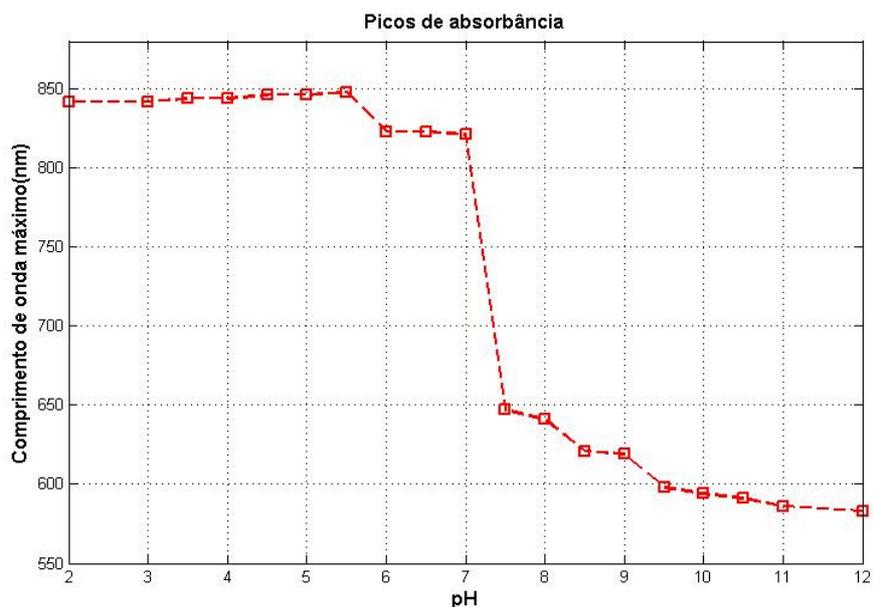


Figura 13 – Picos de absorbância em função do pH, dentro da faixa de 500 a 900nm

Nota-se que nas faixas de pH 2,0 a 7,0 e 9,5 a 12,0, o valor de  $\lambda_{\max}$  muda gradualmente. Porém, em uma faixa intermediária de 7,0 a 9,0, o valor de  $\lambda_{\max}$  muda rapidamente com a mudança de pH da solução investigada. Isso está relacionado com a mudança de estado na transição entre as regiões protonada e desprotonada. Com pH menor que 7, tem-se a região protonada, indicando acidez; e a região desprotonada, com pH maior que 7, indicando basicidade.

Apesar de ser possível inferir sobre o pH desejado monitorando o valor de  $\lambda_{\max}$ , como o pico de absorção da PANI é notoriamente amplo, torna-se difícil medir com precisão estes valores. Além disso, dentro do sistema proposto por um LED RGB, o maior comprimento de onda está na faixa de 700 – 740nm, correspondente à cor vermelha e seria necessário atingir valores correspondentes à radiação no infravermelho. Isso agregaria custos adicionais ao instrumento, como a inserção de um LED IR (*Infrared*) e a necessidade mecânica de se alinhar os LEDs RGB e IR.

Em outra forma alternativa de análise, foram avaliados os valores de absorbância de um comprimento de onda específico. Para isso, analisando de forma detalhada os

dados dos espectros de absorvância apresentados nas Figuras 11 e 12, porém somente dentro da faixa do UV-VIS, a qual o equipamento proposto possui capacidade de atingir, visto que utiliza-se de um LED RGB, tomou-se como referência o comprimento de onda de 580nm.

Para realizar um ajuste mais próximo de uma função sigmoidal, lançou-se mão de uma ferramenta do MatLab chamada "*cftool*", na qual é possível ajustar manualmente um método de suavização da curva. Neste caso, o resultado obtido mostrado na Figura 14 tem um coeficiente de ajuste de 0,75% e  $R^2 = 0,9870$ .

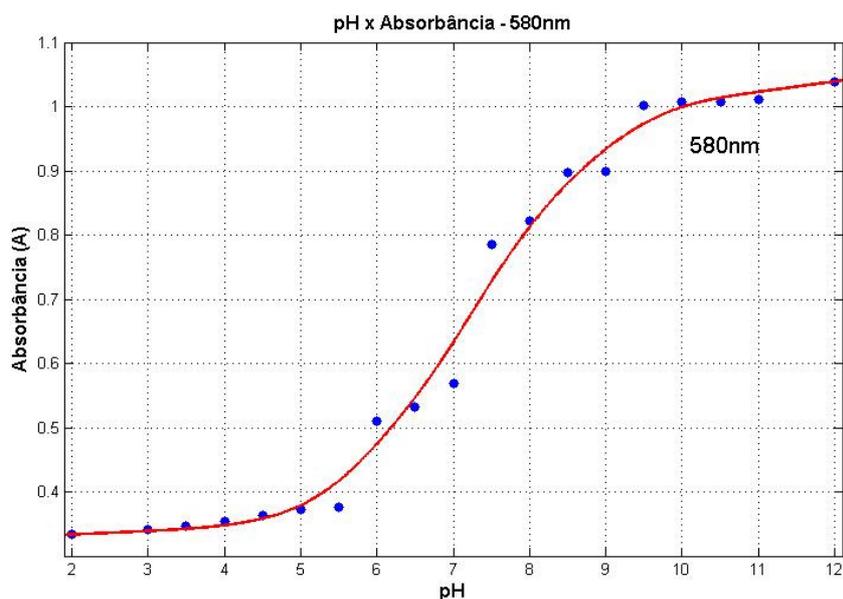


Figura 14 – Variação da absorvância da fita PET/PANI em 580nm

Conforme relatado por Pringsheim et al. (1997) em experimentos análogos, como a curva de absorvância *versus* pH é ampla, torna-se difícil também ajustar uma curva baseado na equação de Henderson-Hasselbalch (LEHNINGER, 2001; MOTTA, 2011), pois a resposta da PANI compreende uma faixa maior de pH do que a descrita pela equação. Sendo assim, como a equação de Henderson-Hasselbalch não é válida, é usado o  $pK_a$  aparente, provavelmente representando uma distribuição de  $pK_a$  de polianilinas com comprimento da cadeia variadas e diferentes partes estruturais (PRINGSHEIM et al., 1997). O  $pK_a$  aparente é definido como o pH onde a resposta está no ponto médio entre os valores mínimo e máximo da curva (MOTTA, 2011).

Dessa forma, tomou-se os dois comprimentos de onda em que aconteceram os picos de absorvância das formas protonada e desprotonada da PANI, ou seja, para os limites de pH avaliados, sendo eles: pH=2 (842nm) e pH=12 (580nm). Sendo assim,

encontrou-se o ponto de intersecção da curva que é o ponto médio, mostrado na Figura 15, o qual representa um  $pK_a$  em torno de 7,30 para o sensor PET/PANI obtido.

Esse resultado se mostra próximo ao obtido por Pringsheim et al. (1997), os quais encontraram um  $pK_a$  da PANI em torno de 7,38, além de ter os comprimentos de onda das formas protonada e desprotonada em 840nm e 600nm, mesmo com uma metodologia de síntese um pouco diferente da realizada neste projeto.

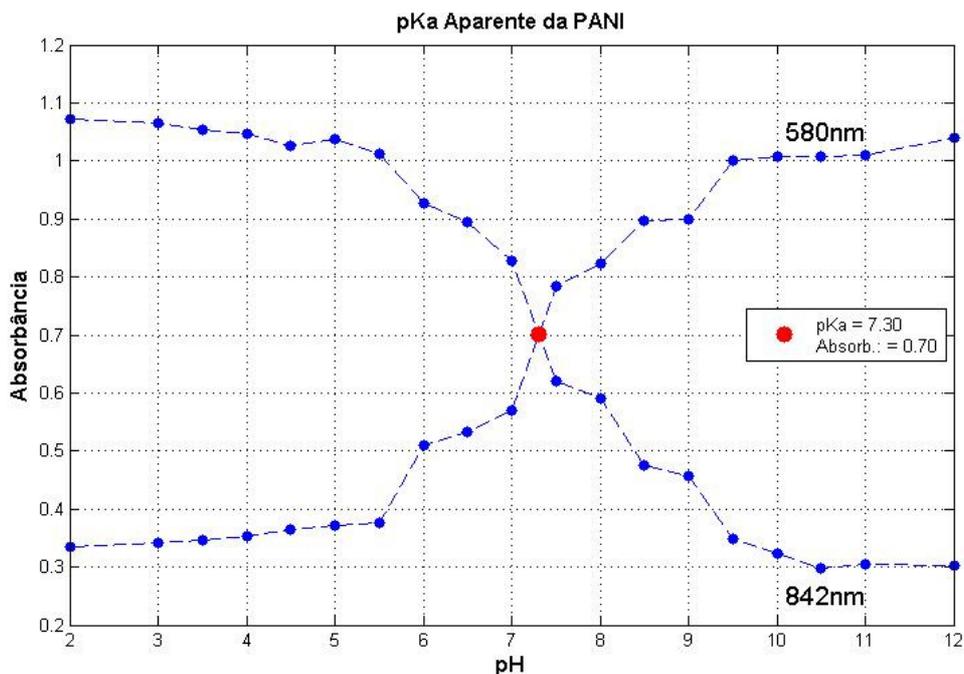


Figura 15 – Intersecção das curvas de absorbância em 580 e 842nm.

## 6.2 Circuito Eletrônico e Layout

Nas figuras 16, 17 e 18, são mostradas algumas fotos do instrumento internamente e finalizado.

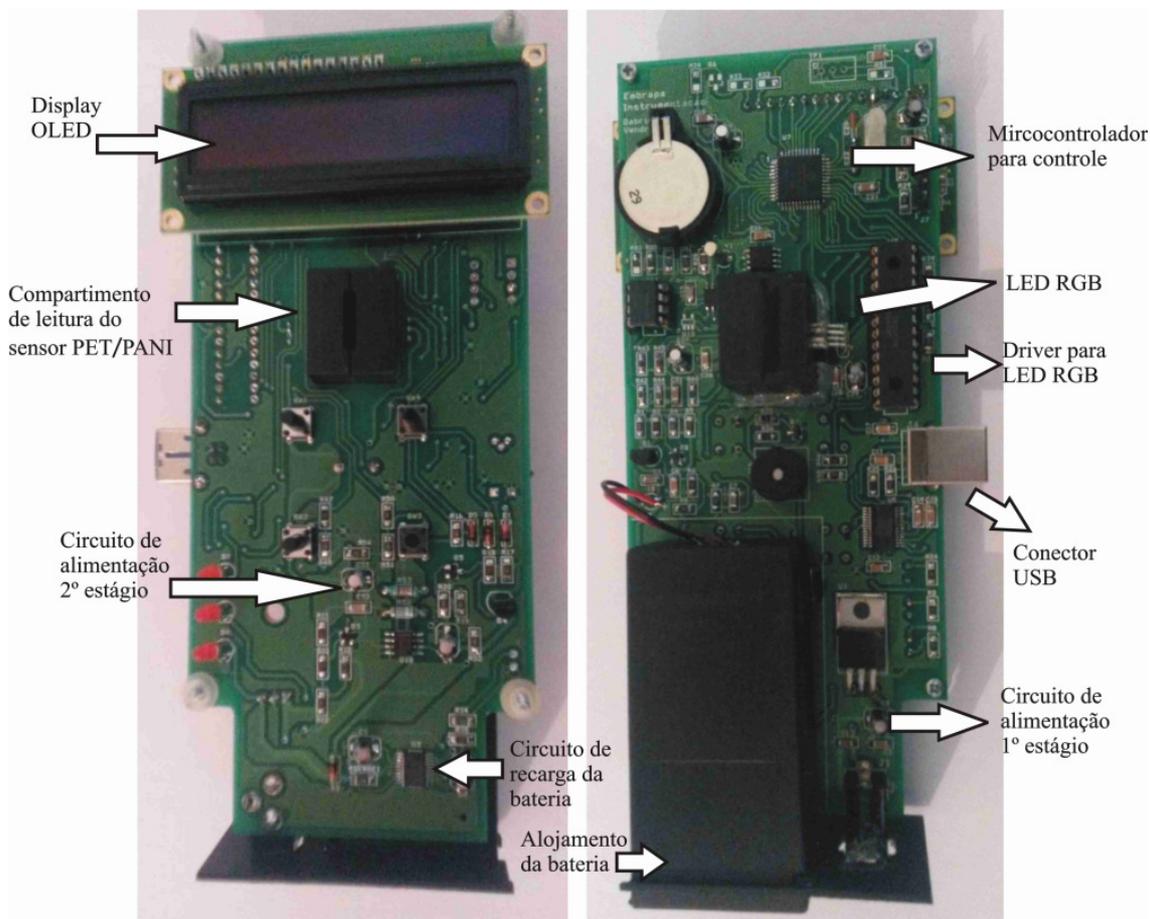


Figura 16 – Fotos do circuito eletrônico desenvolvido, respectivamente, *top layer* e *bottom layer*. São indicados alguns pontos do circuito eletrônico relevantes.

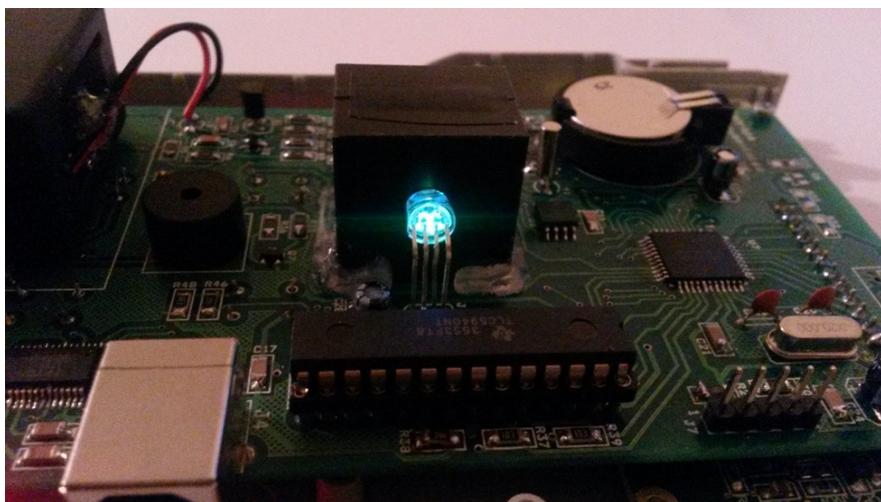


Figura 17 – Foto do LED RGB acionado



Figura 18 – Foto do instrumento finalizado, mostrando as interfaces com o usuário (display, teclas e sinalizadores da bateria, fonte e USB), e o compartimento para inserção do sensor PET/PANI.

### 6.3 Dimensão do sensor PET/PANI

A Figura 19 mostra as dimensões externas propostas para o sensor PET/PANI, bem como a marcação da área de síntese suficiente para que ocorra a incidência do feixe luminoso do led RGB.

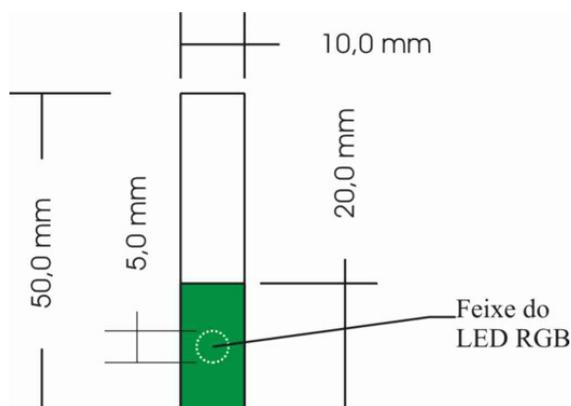


Figura 19 – Dimensão do sensor PET/PANI, área de síntese e local de incidência do feixe luminoso.

#### 6.4 Conjunto Óptico e Calibração

Após o desenvolvimento e construção da eletrônica, foram realizados alguns ensaios para medir o sinal de intensidade luminosa resultante das misturas de cores do conjunto óptico, as quais são formadas a partir das cores primárias: vermelha, verde e azul (RGB). Com esses resultados, torna-se possível estimar o comprimento de onda correspondente.

Dentro do espectro visível de cores, tem-se inúmeras cores resultantes e tonalidades diferentes, visto que uma cor está diretamente relacionada com a percepção do olho humano, ou seja, sua percepção é subjetiva. O olho humano não enxerga as cores em comprimentos de onda discretos separadamente e sim como uma cor e comprimento de onda resultante, além do fato de que a sensibilidade espectral do olho humano não ser constante dentro do espectro visível (GIORGIANNI; MADDEN, 2009).

Dessa forma, um ensaio visual não garante resultados precisos para se avaliar a resposta do LED RGB nas suas combinações possíveis. Como alternativa, pode-se utilizar um circuito integrado capaz de fornecer um sinal de saída proporcional ao comprimento de onda incidente, como é o caso do modelo WS-7.56-TOS (Wavelength Sensor), porém agregando um custo elevado ao equipamento (aproximadamente R\$200,00), visto ser um elemento importado, sujeito a variação cambial e não disponível no mercado nacional.

Utilizou-se, portanto, outra metodologia eficiente, com base o Cubo de Cores, mostrado na Figura 20, o qual define um subespaço de cores  $0 \leq (R,G,B) \leq 1$ . Por meio de uma combinação binária (0 ou 1), pode-se formar até 8 cores resultantes, onde o valor 0 representa a ausência de cor e o valor 1 representa a cor na sua intensidade máxima. Dessas 8 cores, excluem-se o branco (1,1,1) e o preto (0,0,0), restando portanto, 6 cores: vermelho, verde, azul, magenta, amarelo e ciano.

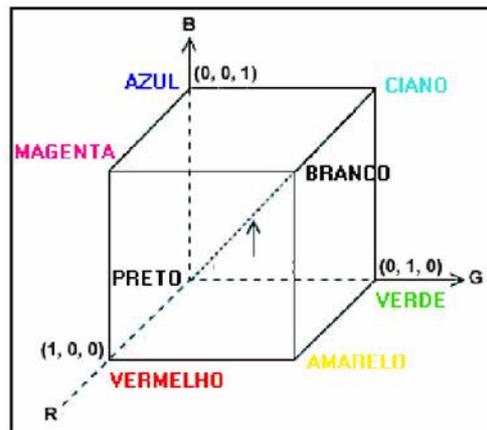


Figura 20 – Cubo de Cores

Com base nas possíveis combinações binárias do Cubo de Cores, excluindo-se o branco e o preto, tem-se a Tabela 6, a qual mostra as respectivas faixas do comprimento de onda resultante, além do comprimento de onda:

Tabela 6 – Cores do espectro visível correspondentes do Cubo de Cores

Combinação binária RGB	Cor	Comprimento de onda ( $\lambda$ )	Comprimento de onda do LED RGB ( $\lambda_{\text{dominante}}$ )
001	azul	~ 440 – 485nm	470nm
010	verde	~ 500 – 565nm	525nm
011	ciano	~ 485 – 500nm	---
100	vermelho	~ 625 – 740nm	626nm
101	magenta	~ 590 – 625nm	---
110	amarelo	~ 565 – 590nm	---

Os tons de cinza, ou seja, a intensidade da cor, correspondem aos pontos situados sobre as diagonais do cubo, variando-se os tons de cinza entre valores de 0 a 1 (Junior, 2009).

Comumente em sistemas computacionais gráficos, utiliza-se 1 *byte* para codificar as tonalidades possíveis para uma determinada cor, o que significa de 0 a 255 intervalos discretos diferentes (GIORGIANNI; MADDEN, 2009). Dessa forma, os valores aqui normalizados para 0 ou 1, são representados por 0 ou 255, não permitindo tonalidades intermediárias.

Contudo, com a eletrônica desenvolvida, pode-se controlar a escala de cinza do *driver* utilizado para acionamento dos LEDs, o que é feito com um circuito integrado modelo TLC5940, através da comunicação direta com o microcontrolador. Utilizando-

se da técnica de PWM (*Pulse Width Modulation*), torna-se possível variar a intensidade de cada cor R, G e B, acionada individualmente.

Para isso, dispõe-se de 3 registradores e cada um com 4096 incrementos diferentes, mas é necessário gerar a frequência do PWM através de pulsos com o microcontrolador. Os testes práticos mostraram ser necessário uma frequência de 20 a 30KHz, o que se tornou inviável, dado que a capacidade do microcontrolador ficou prejudicada para outras funções do *firmware*, além de ser necessário aumentar a frequência de trabalho e consequentemente, o consumo de corrente.

Como também é possível controlar a corrente (*dot correction*) de acionamento de cada LED individualmente e de forma discretizada em até 64 intervalos, faz-se suficiente somente o controle desta variável, mantendo-se o PWM em 100%.

Sendo assim, a intensidade máxima da cor que representa no Cubo de Cores o valor binário normalizado 1, representaria em termos práticos o valor máximo para o *dot correction*, ou seja, o valor 64. Consegue-se de uma forma alternativa variar a intensidade da cor com o ajuste desse parâmetro de 0 a 63.

Antes de transpor essas combinações binárias de cores para o equipamento eletrônico desenvolvido, foi necessário avaliar a curva de resposta do sensor de intensidade luminosa (TLS250), a qual é mostrada abaixo na Figura 21.

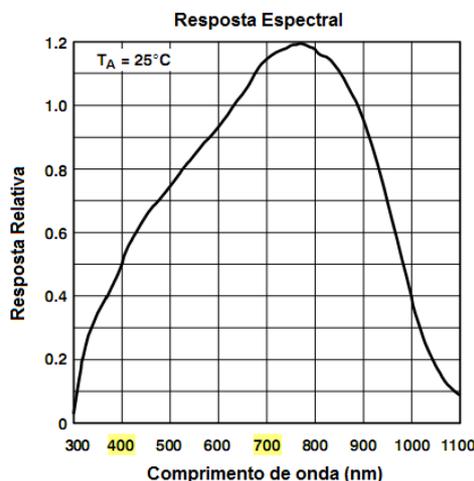


Figura 21 – Resposta relativa do sensor de intensidade luminosa. (Adaptado de TLS250 Datasheet, TAOS 2007)

Nota-se que a resposta relativa do sensor para o espectro de interesse (400 a 700nm) não é constante. Soma-se a isso o fato de que a intensidade luminosa de cada cor R, G e B não é igual e isso é uma característica intrínseca dos LEDs RGB, visto que

a composição química e o grau de dopagem da junção em cada cor, resulta em características físico-químicas diferentes.

Adotou-se, portanto, um procedimento para calibrar o sistema óptico do instrumento. Para isso, utilizou-se um método heurístico, que se baseia no fato de que o acionamento de cada cor independente tem que causar o mesmo sinal de saída no sensor. Com isso, consegue-se equalizar e compensar os dois efeitos: diferença da resposta relativa do SIL e diferença de intensidade luminosa das cores principais, intrínseco do LED RGB.

Para isso, foi realizada uma função específica no *Menu* do equipamento para ajustar a escala de cinza de cada cor até atingir o valor de tensão mostrado na tela do instrumento. A Tabela 7 mostra os valores melhores ajustados.

Tabela 7 – Valores práticos ajustados para a calibração óptica do instrumento

Combinação binária RGB	<i>Dot Correction</i> (0 a 63)	% de corrente (0 a 100%)	Tensão de saída
001	8	12,5	1,070 V
010	9	14,1	1,070 V
100	36	56,2	1,080 V
111	---	---	3,230 V

Após a calibração do conjunto óptico, a combinação RGB (1,1,1) representa (36,9,8) em termos do *dot correction*.

Experimentalmente, foi verificado um valor de saturação do sensor de intensidade luminosa de aproximadamente 3,65V. Por esse motivo, ajustou-se um valor menor na combinação (1,1,1). Outro ponto importante é que, com o nível de sinal obtido pelo sensor de intensidade luminosa, a resolução do sinal de tensão do conversor A/D interno do microcontrolador de 10 bits (4,88mV) é suficiente, não sendo necessário utilizar o conversor A/D externo previsto no projeto eletrônico.

A calibração do conjunto óptico foi realizada colocando-se uma fita do substrato do sensor (PET) no compartimento de leitura, porém sem ter sido depositada a camada fina de PANI sobre o mesmo. Tal procedimento foi necessário visto que, experimentalmente, o SIL apresentou saturação quando o caminho óptico do feixe de luz estava vazio, mesmo controlando a corrente de acionamento, devido à distância pequena entre o emissor (LED RGB) e receptor (SIL). Esse procedimento, portanto, é equivalente a um procedimento de "zero" do instrumento.

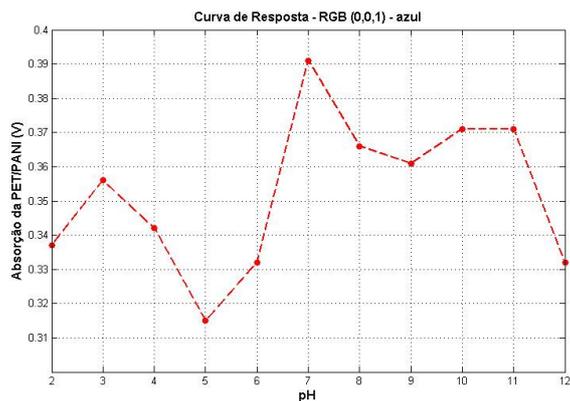
### 6.5 *Curvas de Resposta do Instrumento*

Após o desenvolvimento e construção da eletrônica, foram realizados alguns testes práticos do instrumento desenvolvido a fim de levantar as curvas de resposta, relacionando pH *versus* tensão (V) no sensor de intensidade luminosa.

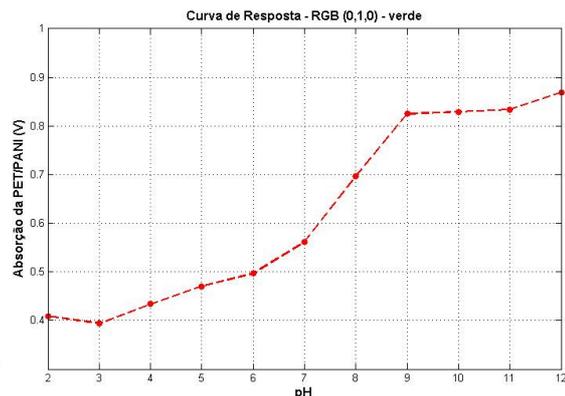
Conforme descrito nos Materiais e Métodos, utilizou-se uma mesma fita do sensor PET/PANI sendo colocada durante 5 minutos na solução tampão com o pH de interesse. Entre as medições, a fita do sensor foi "lavada" em solução de HCl 1 mol/L durante 1 minuto.

Para definir um comprimento de onda específico para leitura da fita, foi avaliada a resposta da PET/PANI em todas as 6 combinações binárias definidas no Cubo de Cores e mostradas na Tabela 7. Destaca-se que os valores de tensão obtidos pelo equipamento, após ter sido calibrado o conjunto óptico, referem-se à excitação causada pela intensidade luminosa que foi transmitida pela fita PET/PANI, ou seja, a componente do sinal que não foi absorvida pela mesma. A intensidade luminosa absorvida pela PET/PANI corresponde à diferença entre 100% da intensidade do sinal emitida subtraída do valor transmitido, sendo o complemento do sinal que causou a excitação do sensor de intensidade luminosa, medido em *volt*.

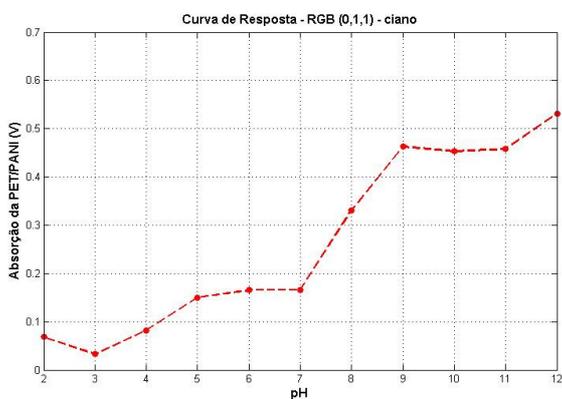
Sendo assim, tem-se os gráficos a seguir com as respostas de absorção de sinal pela fita do sensor para as diferentes combinações de cores emitidas.



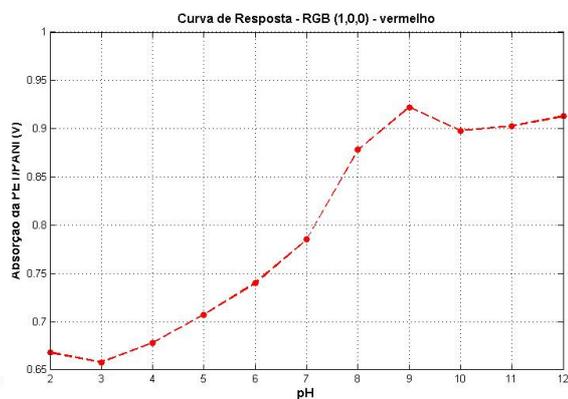
a – Resposta à cor azul



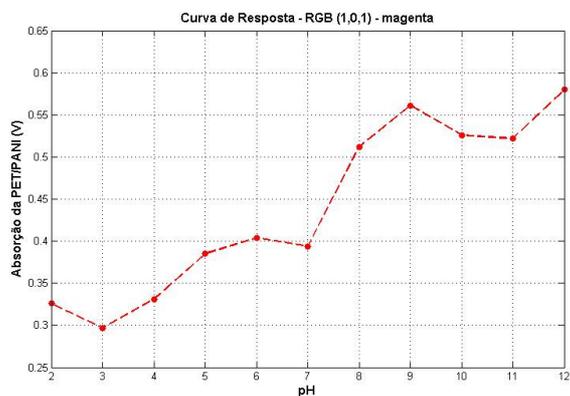
b – Resposta à cor verde



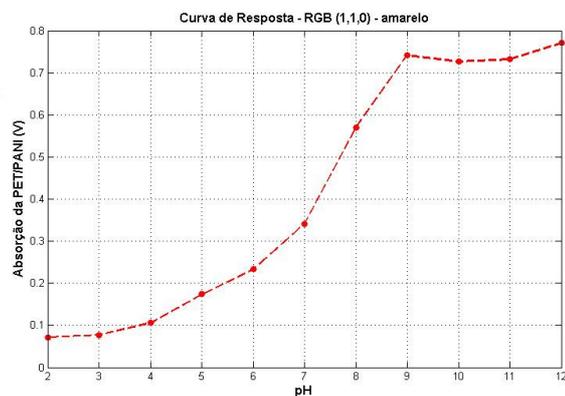
c – Resposta à cor ciano



d – Resposta à cor vermelho



e – Resposta à cor magenta



f – Resposta à cor amarela

Figura 22- Gráficos com as respostas de absorção de sinal pela fita do sensor para as diferentes combinações de cores emitidas pelo equipamento desenvolvido – a: azul, b: verde, c: ciano, d: vermelho, e: magenta, f: amarelo.

Diante dos resultados, adotou-se o comprimento de onda resultante da cor amarela, devido ao fato de apresentar o melhor ajuste (*fitting*) sigmoidal.

Abaixo são mostradas as curvas ampliadas do sinal lido pelo sensor de intensidade luminosa, o sinal de complemento (que representa a absorção da fita PET/PANI), bem como o ajuste da função *sigmoidal*, com coeficiente de ajuste de 0,78% e  $R^2 = 0,9931$ .

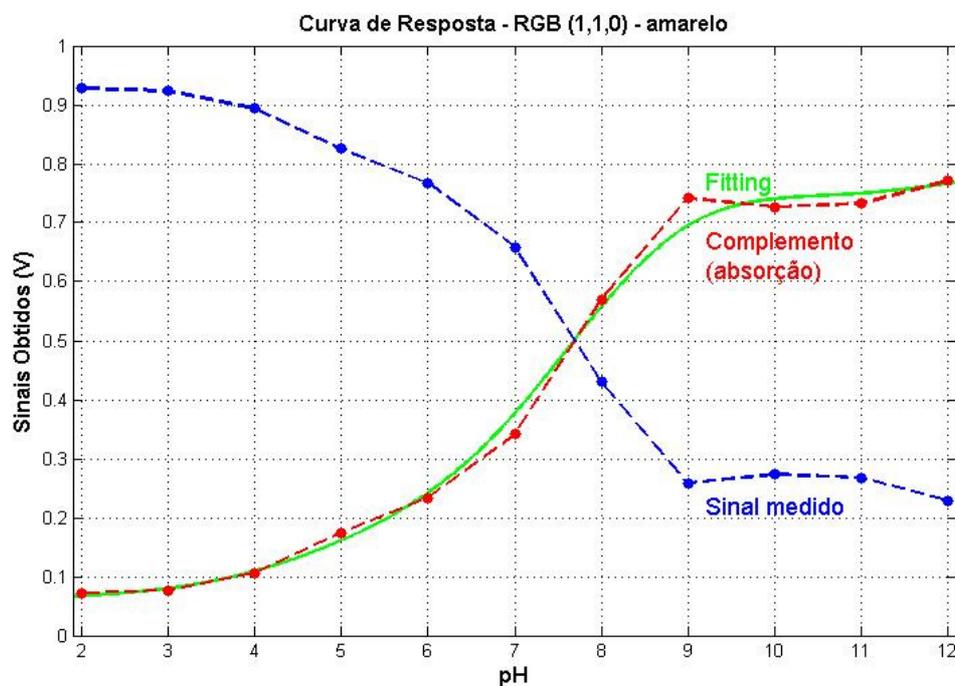


Figura 23 – Curvas medidas e ajuste da função sigmóide

O resultado acima se mostra completamente condizente com o resultado do espectro de absorbância da fita PET/PANI realizado no espectrofotômetro em laboratório, o qual foi mostrado na Figura 14 para o comprimento de onda de 580nm, validando a metodologia do Cubo de Cores e do ajuste do *dot correction* aplicados para a mistura de cores na calibração do conjunto óptico. Destaca-se que a cor amarela escolhida no instrumento para leitura da fita com o LED RGB possui banda espectral na faixa de 565 a 590nm.

A resposta com comportamento sigmoidal encontrada com o instrumento é também encontrado em alguns trabalhos relevantes, como é o caso de Pringsheim et al. (1997) e Jin et al. (2000), os quais encontraram curvas análogas em comprimentos de onda de 575nm e 600nm, respectivamente.

Uma vez verificada a conformidade do sinal encontrado do instrumento desenvolvido com os resultados encontrados em laboratório, alguns parâmetros importantes, como repetibilidade, reprodutibilidade e desvio padrão foram avaliados já com os sinais de tensão obtidos, representando a absorção.

**Reprodutibilidade:**

Para avaliar a reprodutibilidade das medidas da fita PET/PANI e do transdutor óptico, através da medição da absorção de sinal ao longo da faixa de pH investigada, utilizou-se três novas fitas (Herrmann, 2011), como descrito nos Materiais e Métodos.

O resultado dos três testes é mostrado na Figura 24.

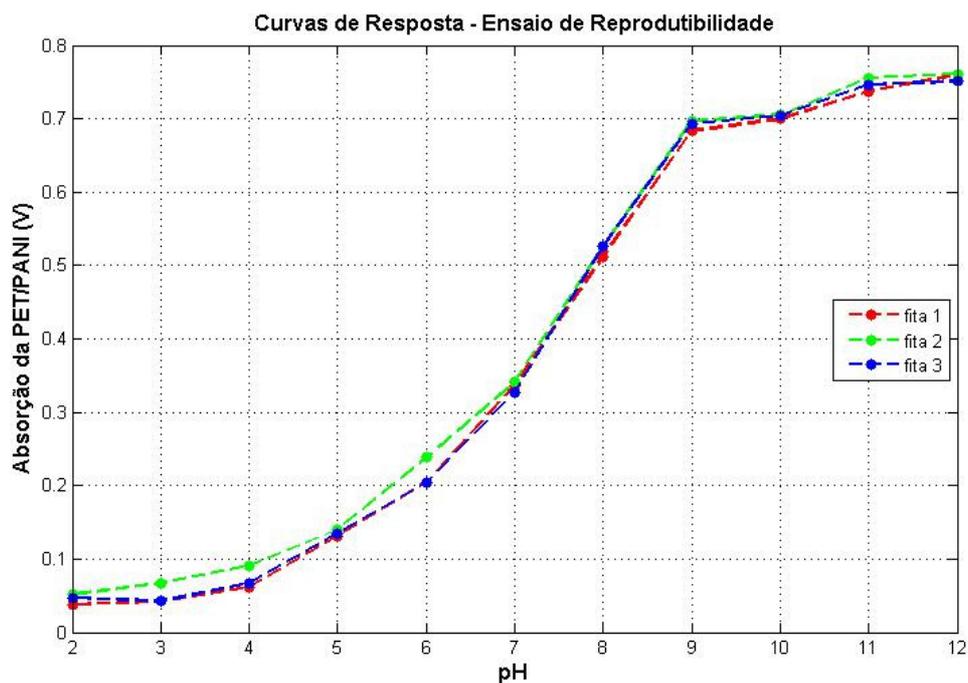


Figura 24 – Curvas de absorção nas três fitas do sensor PET/PANI

Como fator de desempenho, foi calculado o desvio padrão em cada ponto de medição, bem como o valor médio. A Figura 25 mostra a curva média obtida e os desvios-padrão pontuais.

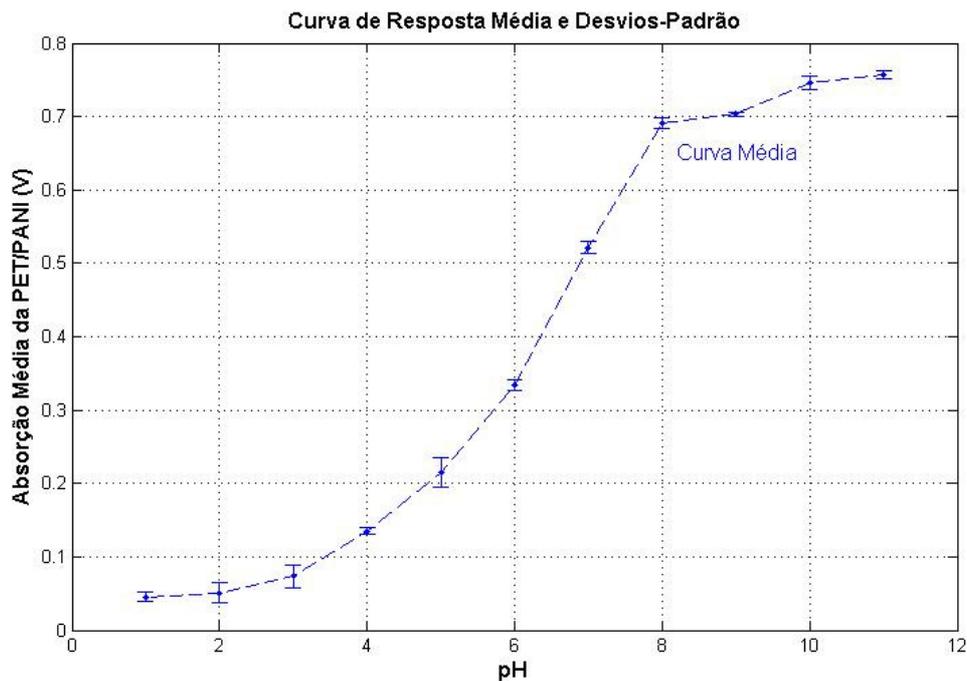


Figura 25 – Curva média e desvios-padrão obtidos no ensaio de reprodutibilidade

Destaca-se que, dentro de toda faixa de medição, o desvio padrão mínimo foi de  $\pm 0,0026$  para o pH = 10, o máximo foi de 0,0196 para o pH = 6 e o desvio padrão médio dos pontos foi de  $\pm 0,0092$ .

### **Repetibilidade:**

Para avaliar a repetibilidade, ou seja, a precisão das medidas da fita PET/PANI e do transdutor óptico, também foram realizadas medidas da absorção de sinal ao longo da faixa de pH investigada. O objetivo, neste caso, é avaliar a concordância de medidas sucessivas nas mesmas condições e com o mesmo sensor e instrumento de leitura. Conforme descrito nos Materiais e Métodos, utilizou-se 11 novas fitas do sensor PET/PANI.

O resultado da inserção das 11 fitas nas suas respectivas soluções podem ser observadas na Figura 26, sendo a colocação verde para a faixa de pH de 2 a 6 e início da coloração azul nos pHs de 7 a 12.

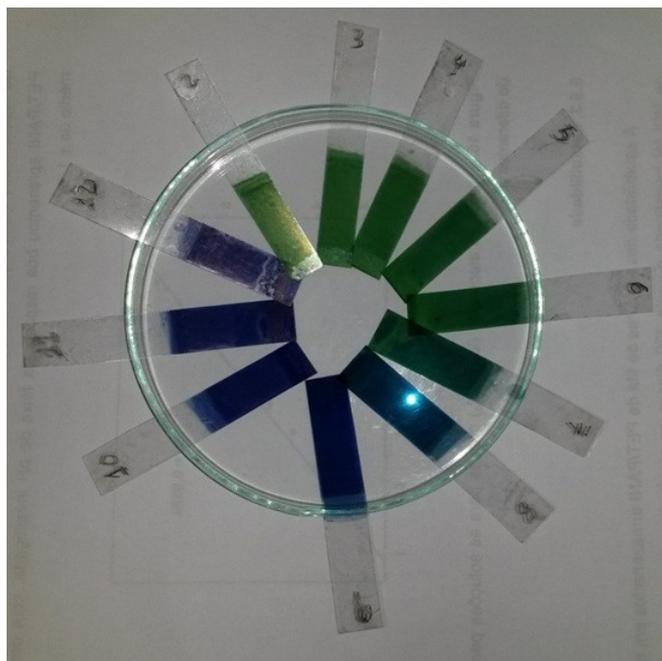


Figura 26 – Coloração das fitas PET/PANI após serem colocadas em soluções com pH de 2 a 12

Sendo assim, utilizando as fitas do sensor, o resultado dos três testes é mostrado na Figura 27.

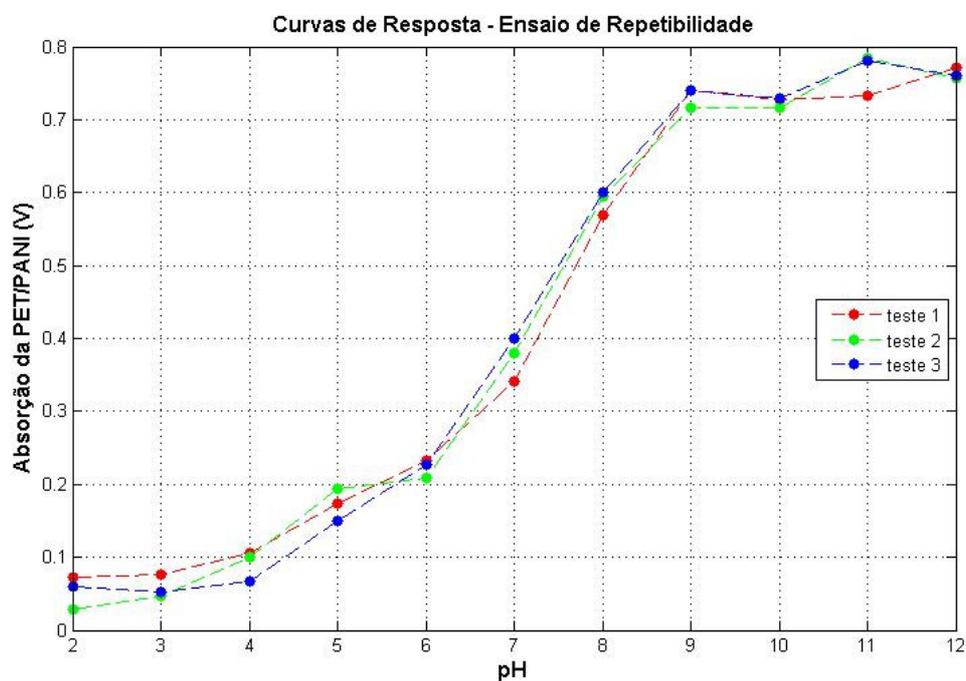


Figura 27 – Curvas de absorção nos três testes do sensor PET/PANI

Também neste ensaio, como fator de desempenho, foi calculado o desvio padrão em cada ponto de medição, bem como o valor médio. A Figura 28 mostra a curva média obtida e os desvios-padrão pontuais.

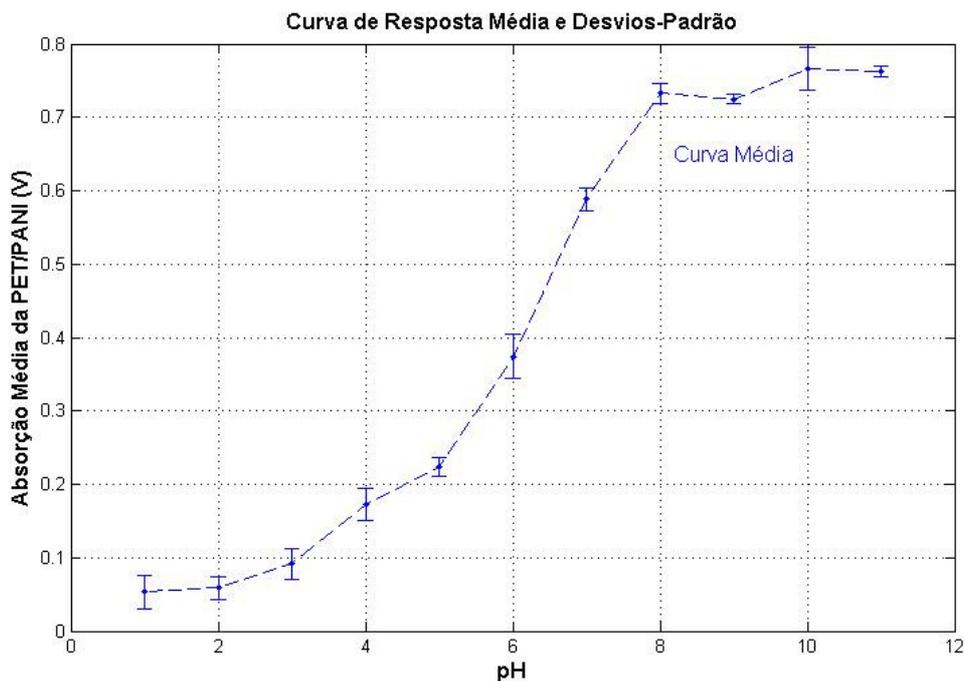


Figura 28 – Curva média e desvios-padrão obtidos no ensaio de repetibilidade

Destaca-se que, dentro de toda faixa de medição, o desvio padrão mínimo foi de  $\pm 0,0078$  para o pH = 12, o máximo foi de 0,0300 para o pH = 7 e o desvio padrão médio dos pontos foi de  $\pm 0,0181$ .

Durante os testes de repetibilidade, foram medidos os valores de absorção da fita antes de serem colocados nos pHs de interesse, ou seja, logo após terem sido lavados em solução de HCl 1mol/.

Esses valores podem ser entendidos como o padrão branco ou de referência antes de uma medição específica, mas não se mostraram interferentes nos resultados, visto que foram reprodutíveis nas medições. Tem-se na Figura 29 duas curvas: uma do sinal correspondente à absorção da fita em uma determinada medição e outra correspondente aos valores de absorção divididos pelos seus respectivos padrões branco (referência) em cada medição.

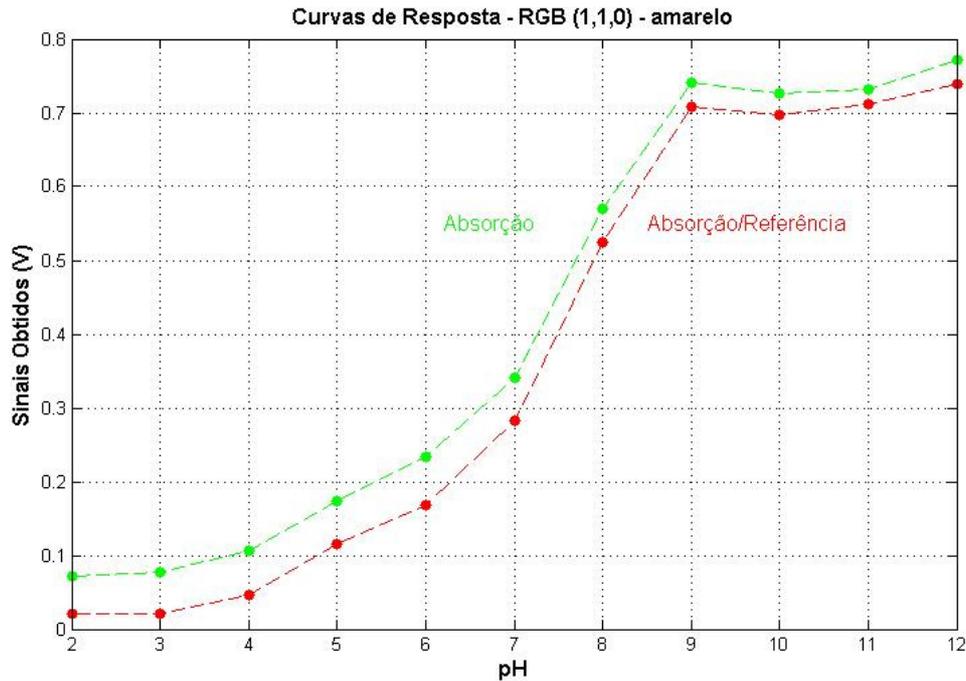


Figura 29 – curva de absorção e absorção/referência

Dessa forma, constata-se num primeiro momento que não se faz necessário medir a referência do sinal do sensor PET/PANI antes de medir o sinal de absorção da fita para calcular o pH de interesse. Isso se torna útil do ponto de vista usual do equipamento, eliminando um procedimento de leitura adicional.

## 6.6 Calibração do Instrumento

Após a análise e relação dos dados que se deseja medir, o processo de calibração é uma parte essencial nos sistemas de instrumentação para se obter uma correlação entre os dados medidos e indicados. A precisão dos instrumentos (portáteis ou não) pode ser aumentada realizando-se correções após as medições. Vários métodos de calibração podem ser empregados para alterar parâmetros de forma sutil para corrigir e alcançar os resultados corretos. Em muitos casos, o uso de equações matemáticas, tabelas, e a experiência do projetista podem ser utilizados para reduzir os erros de medidas. Para se obter um melhor resultado, pode ser necessário o recurso de se realizar algumas medições, para que uma resposta estatística seja apresentada (EREN, 2003).

Dada a resposta do tipo *sigmoidal* encontrada para os valores de absorção da PET/PANI (quando iluminada com um feixe de luz no comprimento de onda da cor amarela), foram propostos e avaliados três métodos para a calibração do instrumento eletrônico.

### 6.6.1 Segmento de Reta

O primeiro ajuste para a curva de calibração do instrumento se fez com uma única reta. A relação entre o pH e o valor de tensão (V) apresentou boa linearidade na faixa de pH investigada, com  $R^2=0,9002$ .

A Figura 30 descreve a equação obtida:  $V = ((0,09738 * \text{pH}) - 0,2249)$ ; podendo ser expressa também em termos do sinal de tensão medido:  $\text{pH} = ((V+0,2249)/0,09738)$ .

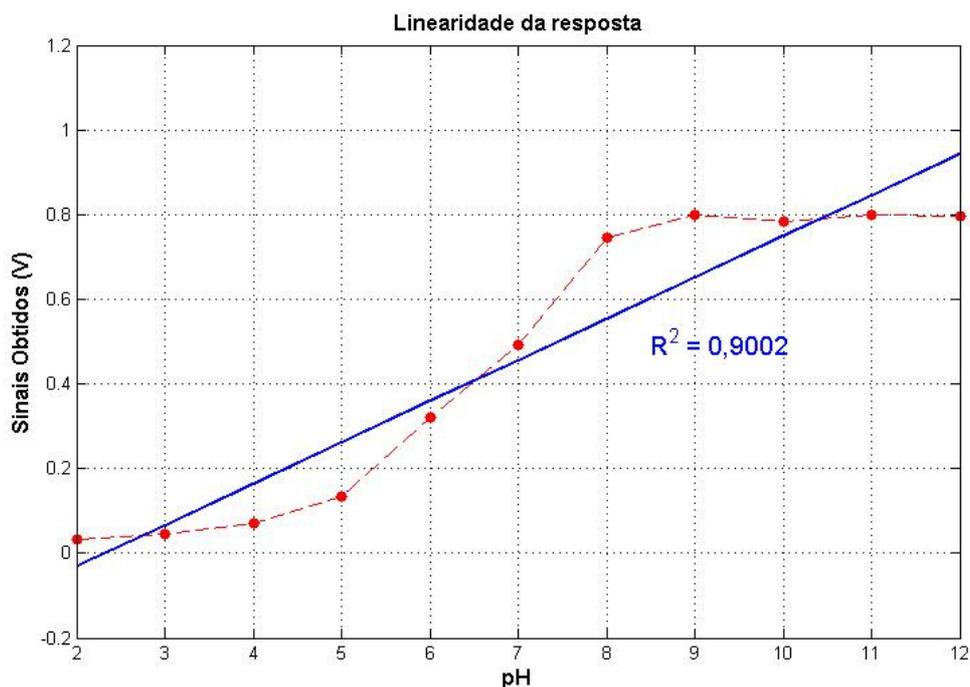


Figura 30 – Valores de absorção obtidos e relação linear entre os mesmos

Em uma análise prévia, apesar de o resultado mostrado acima ser satisfatório em relação ao parâmetro  $R^2$  avaliado, destaca-se que em termos práticos do processo de calibração, é necessário calibrar o equipamento com os valores de pH iguais a 2 e 12, para assim ser calculado internamente o coeficiente angular e os outros pontos da mesma. Sendo assim, não se pode garantir que este parâmetro se mantenha elevado.

### 6.6.2 Linearizações Parciais

Alguns trabalhos na literatura, os quais versam sobre diversos temas, apresentam como problemática a necessidade de calibração, dada uma curva padrão encontrada

experimentalmente. O trabalho de Yin et al. (2002) mostra um método para a determinação de alguns parâmetros pela curva de resposta sigmoidal encontrada.

Um método comumente utilizado consiste em várias linearizações parciais da curva de resposta. Este tipo de técnica é muito utilizado para linearização de uma curva de resposta de alguns sensores de temperatura (ARENLY; WEBSTER, 2001) e também pode ser utilizado em funções exponencial ou sigmoidal, apresentando-se em alguns casos como alternativa interessante de análise da curva obtida, como o apresentado por Li et al. (2012). Outros métodos, como a aplicação da função *logfit* na função sigmoidal, que consiste na função inversa, pode apresentar resultado satisfatório (VALLVEY et al., 2006), porém agrega cálculos matemáticos complexos, inclusive com retas tangentes à curva obtida, o que dificulta e impossibilita transpor os cálculos para um *firmware* interno de um microcontrolador.

Dessa forma, a Figura 31 apresenta uma aproximação da curva de resposta do instrumento através de três segmentos de retas.

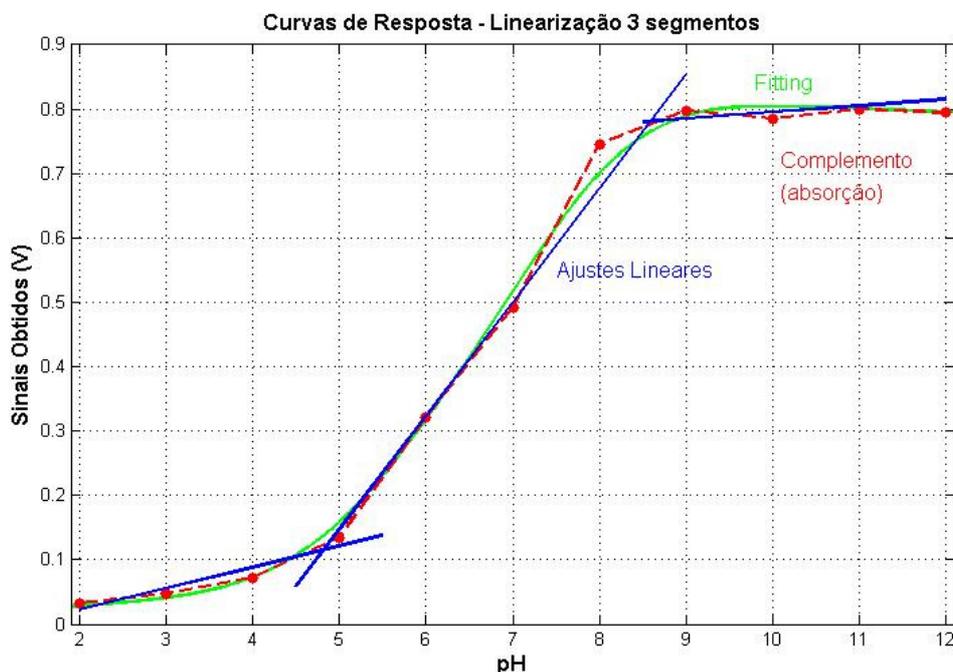


Figura 31 – Linearização em três segmentos de reta

Sendo assim, para a calibração do instrumento, realiza-se as medições com a fita PET/PANI nos pHs 2, 5, 8 e 12. Internamente no seu firmware, ao realizar uma leitura, o equipamento consegue, através da faixa de medição, selecionar o segmento de reta correspondente.

Os resultados obtidos com a aproximação de três retas lineares com o instrumento são mostrados na Tabela 8, comparando-os com os mesmos valores de referência da Tabela 1, medidos com o pHmetro modelo PHS-3B, com precisão de  $\pm 0,015\text{pH}$ .

Foram realizadas duas séries de medidas, com intervalo de 10 minutos para avaliar o grau de precisão do instrumento, ou seja, sua repetibilidade nas leituras, mantendo-se as mesmas fitas de sensor PET/PANI, cada uma na sua respectiva solução de pH a ser investigado. Os valores correspondentes de absorção do sinal, medido em V, são mostrados para o Teste 1 e Teste 2.

Tabela 8 – Valores teóricos e reais obtidos com o instrumento, no método de segmentos lineares.

pH de referência	Sinal de absorção ( $V_a$ ) Teste 1	pH indicado no instrumento Teste 1	pH indicado no instrumento Teste 2	Erro Absoluto Teste 1	Erro Absoluto Teste 2
Equação 1: $\text{pH} = (V_a + 0,035)/0,034$					
2,00	0,0330	2,00	2,01	0,00	0,01
3,01	0,0496	2,99	2,99	0,02	0,02
3,99	0,0976	3,90	3,90	0,09	0,09
5,01	0,1350	5,01	5,00	0,00	0,01
Equação 2: $\text{pH} = (V_a + 0,6935)/0,1657$					
6,01	0,3007	6,54	6,55	0,53	0,54
7,00	0,4880	7,13	7,14	0,13	0,14
8,01	0,7265	8,57	8,57	0,56	0,56
9,00	0,7994	9,01	9,00	0,01	0,00
Equação 2: $\text{pH} = (V_a - 0,807)/(-0,001)$					
10,01	0,7974	9,58	9,58	0,43	0,43
11,01	0,7963	10,71	10,72	0,30	0,29
12,01	0,7950	11,99	11,98	0,02	0,03

Diante dos resultados obtidos acima, conseguiu-se uma boa precisão do equipamento, tendo sua repetibilidade comprovada. Isso também valida o sistema eletrônico desenvolvido, pois o controle de corrente realizado com o *dot correction*, o que influencia diretamente na intensidade luminosa dos LEDs, se mantém eficiente.

Avaliando-se o grau de exatidão do instrumento, percebe-se um erro máximo na indicação do pH de 0,56, o que representa 4,67% do fundo de escala. O método de linearização em segmentos de reta, mostrado na Figura 31 se mostrou eficiente e prática, visto que é uma forma genérica de calibrar qualquer instrumento deste produzido.

Na Figura 32 é apresentada a correlação entre os valores de pH teórico e os do Teste 1, Tabela 8. Pelo ajuste linear obteve-se um valor de  $R^2$  de 0,988 o que comprova a eficiência dos dados obtidos pelo equipamento desenvolvido.

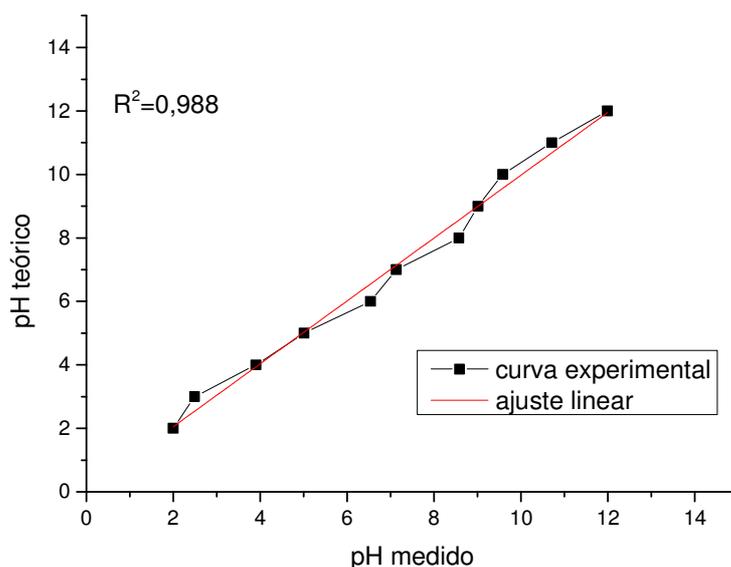


Figura 32-Gráfico da correlação entre os valores de pH teóricos e os medidos pelo equipamento.

### 6.6.3 Ajuste Polinomial

Com o ajuste em segmentos lineares, consegue-se uma forma prática e genérica para calibração do instrumento. Pode-se também utilizar um ajuste polinomial para a curva de resposta de cada instrumento, a fim de melhorar sua exatidão. A Figura 33 mostra uma possibilidade para o ajuste polinomial, de grau 7 e com  $R^2$  igual a 0,9931.

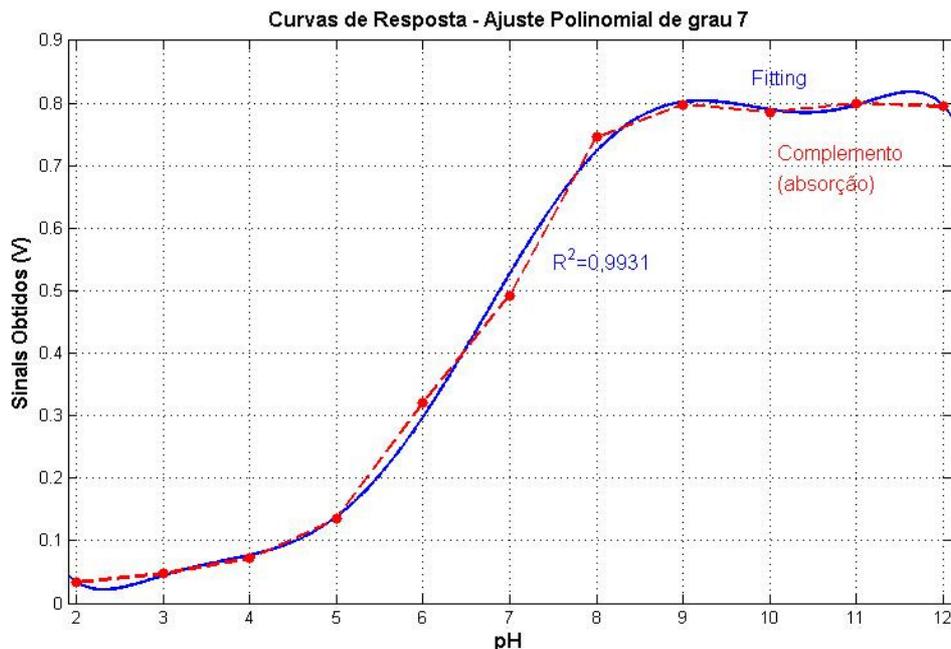


Figura 33 – Ajuste polinomial de grau 7, sendo o sinal de tensão medido pelo instrumento (V) em função do pH.

Nota-se pela Figura 33 que o polinômio obtido está em função do pH. Sendo assim, dado o valor do sinal de tensão medido pelo equipamento (eixo da ordenada), é necessário calcular o valor do pH correspondente (eixo da abscissa), o que torna o cálculo mais complexo de ser realizado matematicamente, diferente dos ajustes lineares.

Uma forma de resolução do problema é a implementação de um algoritmo em linguagem C no microcontrolador, para que, dado um valor de tensão lido no sensor de intensidade luminosa, seja realizado um método de busca ao longo da escala para ser encontrado o valor de pH correspondente.

Nota-se que o ajuste polinomial torna a resposta do instrumento precisa para medições de pH na faixa de 3 a 9. Nos extremos da escala, mais precisamente na faixa de pH entre 2 e 3 e entre 9 e 12, tem-se mais de um valor de pH correspondente para um mesmo valor de tensão medido, impossibilitando a implementação deste método dentro de toda faixa de pH considerada.

Neste tipo de ajuste, avaliou-se a relação direta entre os dados, com o polinômio em função do sinal lido pelo instrumento, ou seja, dado o valor de tensão (eixo da abscissa), calcula-se de forma direta o valor do pH (eixo da ordenada). A Figura 33 mostra uma possibilidade para o ajuste polinomial obtido, de grau 5 e com  $R^2$  igual a 0,8930.

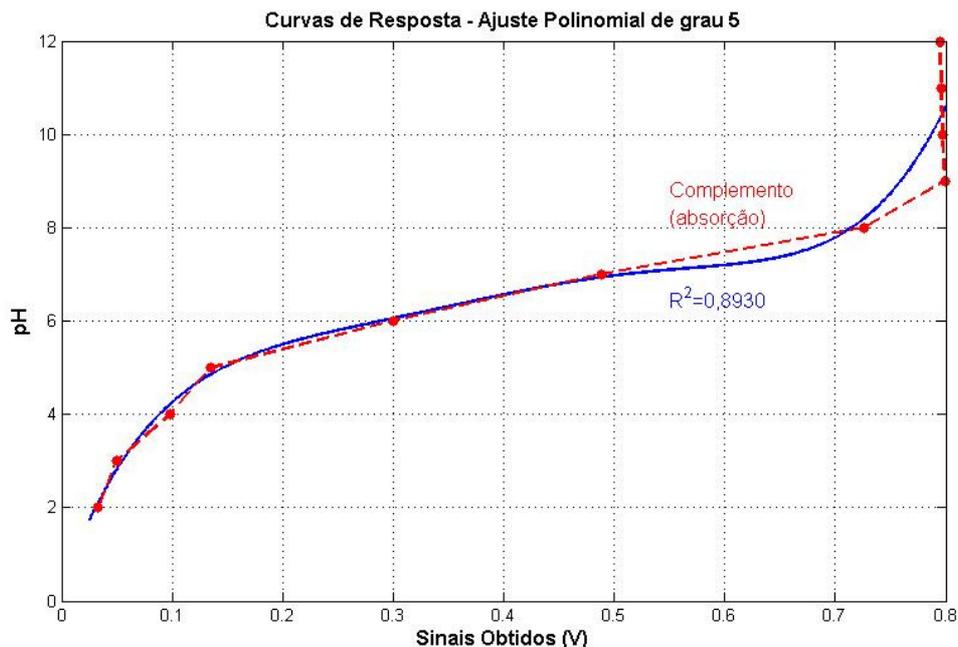


Figura 34 – Ajuste polinomial de grau 7, sendo o valor do pH em função do sinal de tensão medido pelo instrumento (V).

O polinômio obtido é do tipo:

$$F(x) = ax^5 + bx^4 + cx^3 + dx^2 + ex + f$$

Onde:

$$\begin{array}{l|l|l} a = 553,1 & c = 866,1 & e = 64,19 \\ b = -1119 & d = -324,3 & f = 0,3165 \end{array}$$

Os resultados obtidos com o ajuste polinomial da curva de resposta do instrumento são mostrados na Tabela 9, comparando-os com os valores teóricos. São utilizados os mesmos valores de absorção medidos e mostrados na Tabela 8. Novamente são realizados dois testes (Teste 1 e Teste 2).

Tabela 9 – Valores teóricos e reais obtidos com o instrumento, no método de ajuste polinomial.

pH de referência	Sinal de absorção ( $V_a$ ) Teste 1	pH indicado no instrumento Teste 1	pH indicado no instrumento Teste 2	Erro Absoluto Teste 1	Erro Absoluto Teste 2
2,00	0,0330	2,11	2,11	0,11	0,11
3,01	0,0496	2,80	2,81	0,21	0,20
3,99	0,0976	4,20	4,19	0,21	0,20
5,01	0,1350	4,86	4,86	0,15	0,15
6,01	0,3007	6,05	6,05	0,04	0,04
7,00	0,4880	6,91	6,92	0,09	0,08
8,01	0,7265	8,10	8,10	0,10	0,10
9,00	0,7994	10,43	10,44	1,43	1,44
10,01	0,7974	10,33	10,32	0,32	0,31
11,01	0,7963	10,28	10,28	0,73	0,73
12,01	0,7950	10,22	10,22	1,79	1,79

Avaliando-se o grau de exatidão do instrumento, percebe-se na faixa de 2 a 8, o erro máximo na indicação do pH foi de 0,21, o que representa 1,75% do fundo de escala. No entanto, a partir do pH 9, o erro máximo foi de 1,79, o que representa 14,92% do fundo de escala.

### 6.7 Outros Resultados de Desempenho

Os outros parâmetros de desempenho, dinâmicos, como a velocidade de resposta e tempo de estabilização do sinal analógico para leitura também foram avaliados. Os resultados obtidos foram em torno de 1,5 segundos para o acionamento do feixe luminoso, leitura do sinal, processamento de acordo com a curva de calibração e apresentação quantitativa no display do instrumento.

A duração da bateria do instrumento foi avaliada, sendo estimado um tempo de vida útil de até 12 horas de trabalho, quando o *firmware* do equipamento desliga automaticamente para evitar danos à mesma e indica a necessidade de recarregá-la.

## 7. CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

### **Quanto à caracterização do sensor PET/PANI:**

No que diz respeito aos sensores, estes foram adequadamente reproduzidos com a deposição de filme fino de PANI sobre o substrato PET, pelo método de polimerização *in-situ*. A análise do espectro dentro da faixa do UV-Vis confirmou seu potencial de resposta ao pH na faixa de 2 a 12.

### **Quanto ao instrumento portátil:**

A instrumentação eletrônica de baixo custo desenvolvida com LED RGB e um sensor de intensidade luminosa para a leitura do pH em um sensor óptico PET/PANI se apresentou estável e eficiente, com um ótimo grau de precisão e exatidão, representando um sistema eletrônico robusto.

A metodologia aplicada para a calibração do conjunto óptico obteve sucesso, a qual foi avaliada principalmente através do teste de repetibilidade, apresentando um desvio padrão médio de  $\pm 0,018$ .

Conclui-se que a calibração com três segmentos de retas foi a melhor encontrada em termos da facilidade de calibração realizada somente com 4 pontos de referência. Os resultados apresentados foram satisfatórios em toda a escala de resposta do sensor óptico. Foi possível medir valores de pH de 2 a 12 com intervalos de 1 unidade. Valores intermediários estão dentro da própria incerteza da medição, que foi de no máximo 0,57. Isso está diretamente relacionado com a forma escolhida para calibração do equipamento e do tratamento de forma linearizada dos dados, os quais se mostraram condizentes com as metodologias aplicadas, ponderando entre uma forma prática e eficaz de medição.

No que diz respeito ao menor erro absoluto apresentado, o ajuste polinomial apresentou melhor resultado, sendo melhor utilizado em aplicações que se exige precisão mais elevada, ficando restrito à faixa de pH de 3 a 9, limitando o uso do aparelho em conjunto com o sensor.

O tempo de vida útil estimado para a bateria do instrumento de até 12 horas ininterruptas de trabalho são suficientes para medições em campo.

Conclui-se também que o instrumento possui um diferencial tecnológico e de mercado, podendo ser alvo de registro como modelo de utilidade.

**Aplicações em biotecnologia:**

Com os resultados satisfatórios obtidos com o instrumento em conjunto com o sensor PET/PANI, tem-se aplicações biotecnológicas que necessitam da medição do pH de forma quantitativa e prática, como: monitoramento em atividades enzimáticas, diretamente relacionado com o metabolismo (LOCHER et al., 1992) e a avaliação da qualidade da água (Herrmann, 2011).

Outros potenciais podem ser avaliados, como a medição do pH do sangue, visto que estudos *in vitro* mostraram que a polianilina é não-tóxica e biocompatível (WANG et al., 2008). O valor de  $pK_a$  obtido para o sensor PET/PANI (aproximadamente 7,30) está dentro da faixa fisiológica e os valores de absorção apresentaram uma larga faixa de resposta na região de pH entre 5 e 8 (JIN et al., 2000).

Atualmente, equipamentos com eletrodos de vidro são utilizados nos laticínios, porém são frágeis e necessitam de limpeza constante, o que é uma grande preocupação para medições *on line*, abrindo possibilidades para a utilização de sensores à base de polímeros condutores. É promissor, portanto, a utilização do instrumento na medição do pH no processo de fabricação de leite e queijo, na faixa de 4,5 a 7,0 (UPRETI et al., 2004).

**Sugestões para trabalhos futuros:**

Como sugestão de trabalhos futuros, pode-se agregar ao *menu* do equipamento a opção de escolha por um dos dois processos de cálculo: segmentos lineares, possibilitando a medição de 2 a 12; e ajuste polinomial, possibilitando melhores resultados restrito na faixa de 3 a 9.

Outros métodos matemáticos podem ser pesquisados para que se possa melhorar a curva de calibração do instrumento, aproximando-a de uma função sigmóide e, conseqüentemente, melhorando sua exatidão em toda a faixa.

Com a função disponibilizada no equipamento de comunicação USB, tanto em *hardware* como no *firmware*, é possível desenvolver um aplicativo para computador a fim de descarregar as medidas realizadas com o instrumento, possibilitando a análise através de gráficos, por exemplo.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARENY, R. P.; WEBSTER, J. G. **Sensors and Signals Conditioning**. 2. ed. New York: Wiley-Interscience, 2001. 608 p.

ATKINS, P.; LORETTA, J. **Princípios de Química: Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 2. ed. Porto Alegre: Bookman, 2001. 1048 p.

BLOOR, D.; MONKMAN, A. Spectroscopic Studies of Polyaniline. **Synthetic Metals**, v. 21, p. 175-179, 1987.

CANEVAROLO, S. V. Jr. **Ciência dos Polímeros: Um Texto Básico para Técnicos e Engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2002. 280 p.

CARMODY, W.R. An Easy Prepared Wide Range Buffer series. **Journal of Chemical Education**, v. 38, n. 11, p. 558-560, 1961.

CHIACCHIO, R. S. Montagem e caracterização de um dispositivo eletrônico usando polímero condutor. 2004. 84 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

CLComercial. Tutorial LCDs. Informativo Técnico. n. 6. 2006. Disponível em: <[www.clcomercial.com.br](http://www.clcomercial.com.br)>. Acesso em: 12/07/2013.

DASGUPTA, P.K.; EOM, I.Y.; MORRIS, K.J.; LI, J. Light emitting diode-based detectors Absorbance, fluorescence and spectroelectrochemical measurements in a planar flow-through cell. **Analytica Chimica Acta**, v. 500, n. 1-2, p. 337-364, 2003.

EREN, H. **Electronic Portable Instruments: Design and Applications**. New York: Taylor & Francis, 2003. 424 p.

FAEZ, R.; MARTINS, C. R.; FREITAS, P. S.; KOSIMA, O.; K.; RUGGERI, G.; PAOLI, M. A. Polímeros Condutores. **Química Nova Escola**, n. 11, p. 13-18, 2000.

FARIA, R. M. Eletrônica Orgânica em Direção ao Chip Orgânico – A importância da Eletrônica Orgânica para o Desenvolvimento do Brasil. In: XXIII Fórum Nacional - Visão de Brasil Desenvolvido para Participar da Competição do Século (China, Índia e Brasil). Estudos e Pesquisas, n. 393. **Anais...** Rio de Janeiro, 2011.

FELIX, J. Dispositivo nanoestruturado evita a queima de aparelhos eletrônicos. Pesquisas, Universidade Federal de Pernambuco, Março 2011. Disponível em: <[http://www.ufpe.br/agencia/index.php?option=com\\_content&view=article&id=39500:dispositivo-nanoestruturado-evita-a-queima-de-aparelhos-eletronicos&catid=505&Itemid=77](http://www.ufpe.br/agencia/index.php?option=com_content&view=article&id=39500:dispositivo-nanoestruturado-evita-a-queima-de-aparelhos-eletronicos&catid=505&Itemid=77)>. Acesso em 12/07/2011.

FERREIRA, J.; GIROTTO, E. M. Optical pH sensitive material based on bromophenol blue-doped polypyrrole. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 137, n. 2, p. 426-431, 2009.

FIRJAN - Federação das Indústrias do Estado do Rio de Janeiro. Mercado brasileiro de nanotecnologia tem grande potencial. Revista Exame, fevereiro 2011. Disponível em: <<http://exame.abril.com.br/tecnologia/noticias/mercado-brasileiro-de-nanotecnologia-tem-grande-potencial>>. Acesso em: 19/07/2011.

GIORGIANNI, E., J.; MADDEN, T. E. **Digital Color management: Encoding Solutions**. 2. ed. New Delhi: Wiley, 2009. 432 p.

GIRO, R. Estudo da Estrutura Eletrônica de Copolímeros de polianilina. 2000. 142 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Instituto de Física Gleb Wataghim, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

GRUMMT, A.; PRON, M.; ZAGORSKA, S. LEFRANT. Polyaniline based optical pH sensor. **Analytica Chimica Acta**, v. 357, n. 3, p. 253-259, 1997.

HELENO, C. M. N. Preparação e Caracterização de Sensores de Amônia Baseados em Filmes Ultrafinos de Polianilina e Polianilina-Ftalocianinas. 2007. 78 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Microeletrônica, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

HELFRICK, A. D.; COOPER, W. D. **Instrumentação Eletrônica Moderna e Técnicas de Medição**. Rio de Janeiro: Prentice-Hall do Brasil, 1994. 324 p.

HERRMANN, P. S. de P. Jr.; BRUM, J. A. Developing world advances nanotech for clean water. SciDevNet, 06 maio 2009. Disponível em: <<http://www.scidev.net/en/opinions/developing-world-advances-nanotech-for-clean-water.html>>. Acesso em: 26/07/2011.

HERRMANN JR. P.S.P. Nanosensor Applied to Water Quality - Developing Low Cost pH Sensor to Natural Water, and Application of other Techniques. **International Journal of Nuclear Desalination**, v. 4, n. 3, p. 218-229, 2011.

IBRAHIM, D. **Advanced PIC Microcontroller Projects in C: Basic to Advanced**. U.S.A: Elsevier, 2008. 660 p.

IZUMI, C., M., S. Caracterização Espectroscópica da Polianilina em Diferentes Ambientes Químicos. 2006. 128 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

JIN, Z.; SU, Y.; DUAN, Y. An Improved Optical pH Sensor Based on Polyaniline. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 71, n. 1-2, p. 118-122, 2000.

LEHNINGER, A.; NELSON, D.; COX, M. M. **Principles of Biochemistry**. 4. ed. New York: W. H. Freeman, 2001. 1100 p.

LI, K.; CHEN, P.; WANG, S. An Intelligent Diagnosis Method for Rotating Machinery Using Least Squares Mapping and a Fuzzy neural Network. **Sensors**, v. 12, n. 12, p. 5919-5939, 2012.

LIN, D. D.; ZHANG, Z. J.; ZHAO B. Y.; CHEN, L. S.; HU, K. Rapid synthesis of porous polyaniline and its application in electrorheological fluid. **Smart materials and Structures**, v. 15, n. 6, p. 1641-1645, 2006.

LOCHER, G.; SONNLEITNER, B.; FIECHTER, A. On-line measurement in biotechnology: techniques. **Journal of Biotechnology**, v. 25, n. 1-2, p. 23-53, 1992.

LOPES, G. A. Preparação e caracterização de compósitos condutores de PVDF/PANI. 2004. 53 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Departamento de Física e Química, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira.

MACDIARMID, A. G. “Sythetic Metals”: A Novel Role for Organic Polymers (Nobel Lecture). **Angrew. Chem. Int. Ed.**, v. 40, n. 14, p. 2581-2590, 2001.

MANTOVANI, S. C. A; OKI, N. Sensores e Transdutores. Departamento de Engenharia Elétrica, Universidade Estadual Paulista, agosto 2009. Disponível em: <[http://www.dee.feis.unesp.br/graduacao/disciplinas/ele1186/aula1\\_introd.pdf](http://www.dee.feis.unesp.br/graduacao/disciplinas/ele1186/aula1_introd.pdf)>. Acesso em: 26/07/2011.

MANZOLI, A.; STEFFENS, C.; PASCHOALIN, R. T.; CORREA, A., A.; ALVEZ, W. F.; LEITE, F. L.; HERRMANN, P. S. P. Low-cost gas sensor produced by the graphite Line-Patterning Technique Applied to Monitoring Banana Ripeness. **Sensors**, v. 11, n. 4, p. 6425-6434, 2011.

MATOSO, L. H. C.; FERREIRA, M.; OLIVEIRA, O. N. Filmes Langmuir-Blodgett de Polímeros Condutores. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, 1994.

MATOSO, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, v. 18, n. 4, p. 388-397, 1995.

MEDEIROS, E. S.; OLIVEIRA, J. E.; FILHO, N. C.; PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C. Uso de Polímeros Condutores em Sensores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 7, n. 2, p. 62-77, 2012.

MIHAI, I.; ADDIEGO, F.; RUCH, D.; BALL, VINCENT. Composite and free standing PANI-PVA membranes as flexible and stable optical pH sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 192, n. 1, p. 769-775, 2014.

MIYADAIRA, A. N. **Microcontroladores PIC – Aprenda e Programe em Linguagem C**. 1. ed. São Paulo: Editora Érica, 2009. 400 p.

MORENO, I.; CONTRERAS, U. Color distribution from multicolor LED arrays. **Optics Express**, v. 15, n. 6, p. 3607-3618, 2007.

MOTTA, V. T. **Bioquímica Básica**. 2. ed. Rio de Janeiro: MedBook, 2011. 488 p.

PALMA, A. J.; GONZÁLEZ, J., L.; ASENSIO, L. J.; RAMOS, M., D., F.; VALLVEY, L. F. C. Microcontroller-based portable instrument for stabilised optical oxygen sensor. **ScienceDirect: Sensors and Actuators B**, v. 121, n. 2, p. 629-638, 2007.

PASCHIALON, R. T.; STEFFENS, C.; MANZOLI, A.; CRESTANA, S.; MELO, W. L. B.; HERRMANN, P. S. DE P. Desenvolvimento de sensor óptico de baixo custo para o monitoramento do pH baseado em filmes finos de polianilina. *Circular Técnica*, n. 50, Embrapa, São Carlos, 2009.

PRINGSHEIM, E; TERPETSCHNIG, E.; WOLFBEIS, O.S. Optical sensing of pH using thin films of substituted polyanilines. **Analytica Chimica Acta**, v. 357, n. 3, p. 247-252, 1997.

RIUL, A.; MACDIARMID, A. G.; MATTOSO, L. H. C. The Potential Application of Conducting Polymer Sensors in Agribusiness. In: CRUVINEL, P. E.; MASCARENHAS, S. **Advanced Studies in Agricultural Instrumentation**. 1 ed. São Carlos: Rima Editora, 2002. Cap. 1, p. 1-20.

RIUL, A. J. Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett de Polianilina Processada com Ácidos Funcionalizados. 1995. 149 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Carlos.

RODRIGUES, P. C.; LISBOA-FILHO, P. N.; MANGRISH, A. S.; AKCELRUD, L. Polyaniline/poliurethane networks. II. A spectroscopic study. **Polymer**, v. 46, n. 7, p. 2285-2296, 2005.

SANTOS, F. A.; TEIXEIRA, F. P.; CONÇALVES, G. E.; BIANCHI, A. G. C.; BIANCHI, R. F. Caracterização elétrica de filmes ultrafinos de PANI/PVS: Material potencial para detecção de amônia em galpões de criação avícola. **Polímeros**, v. 20, n. 2, p. 107-111, 2010.

SILVA, A. I.; FILHO, H. da C. A. Testes de desempenho de eletrodos: eletrodos de referência. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 512-517, 2000.

STA Eletrônica. Manual das baterias Recarregáveis, pilhas e carregadores. 2013. Disponível em: < <http://www.sta-eletronica.com.br/resources/downloads/manual.pdf> >. Acesso em 12/07/2014.

TAOS Inc. TLS250 – Light Sensor. 2007. Disponível em: < <http://ams.com/eng/Products/Light-Sensors> >. Acesso em: 10/07/2013.

Texas Instruments. TLC5940 – 16-channel LED driver with eeprom DOT correction & grayscale PWM control. 2007. Disponível em: < <http://www.ti.com/product/tlc5940> >. Acesso em 10/07/2013.

Tyco Electronics. Comparison of NiCd, NiMH, and Li-Ion Batteries. Disponível em: < [http://www.portal.state.pa.us/portal/server.pt/directory/technical\\_publications/6121?DirMode=1](http://www.portal.state.pa.us/portal/server.pt/directory/technical_publications/6121?DirMode=1) >. Acesso em: 12/07/2014.

UPETRI, P.; METZGER, L. E.; BUHLMANN, P. Glass and polymeric membrane electrodes for the measurement of pH in milk and cheese. **Talanta**, v. 63, n. 1, p. 139-148, 2004.

VALLVEY, L. F. C.; GUERRERO, E. A.; RAMOS, M. D. F.; RODRIGUEZ, L. C. Logit linearization of analytical response curves in optical disposable sensors based on coextraction for monovalent anions. **Analytica Chimica Acta**, v. 561, n. 2, p. 156-163, 2006.

VENANCIO, EC; MATTOSO, LHC; HERRMANN, PSD ; MACDIARMID, AG . Line patterning of graphite and the fabrication of cheap, inexpensive, "throw-away" sensors. **Sensors and Actuators B**, v. 130, n. 2, p. 723-729, 2008.

VICENTE, J. A. Materiais plásticos de engenharia e suas aplicações (poliamida e poliacetal). 2009. 47 f. Monografia (Tecnólogo em Processos de Produção) – Faculdade de Tecnologia da Zona Leste, Centro Paula Souza, São Paulo.

WANG, H. J.; JI, L.W.; LI, D. F.; WANG, J. Y. Characterization of Nanostructure and Cell Compatibility of Polyaniline Films with Different Dopant Acids. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 9, p. 2671-2677, 2009.

YIN, X.; GOUDRIAAN, J.; LANTIGA, E. A.; VOS, J.; SPIERTZ, H. J. A Flexible Sigmoid Function to Determinate Growth. **Annals of Botany**, v. 91, n. 3, p. 361-371, 2003.