

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA E ESCOLA DE ENGENHARIA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FÍSICA

Augusto Mognon Giani

**MINIATURIZAÇÃO DA INSTRUMENTAÇÃO FÍSICA PARA UM SISTEMA DE
MEDIDA DE RESSONÂNCIA DE PLÁSMON DE SUPERFÍCIE SOB MODULAÇÃO
ELETROQUÍMICA (RPS-ME) VISANDO À DETECÇÃO DE SARS-COV2.**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Porto Alegre

2022

Augusto Mognon Giani

**MINIATURIZAÇÃO DA INSTRUMENTAÇÃO FÍSICA PARA UM SISTEMA DE
MEDIDA DE RESSONÂNCIA DE PLÁSMON DE SUPERFÍCIE SOB MODULAÇÃO
ELETROQUÍMICA (RPS-ME) VISANDO À DETECÇÃO DE SARS-COV2.**

Trabalho de Conclusão de Curso submetido à
Universidade Federal do Rio Grande do Sul como
requisito parcial para obtenção de título de
Bacharel em Engenharia Física.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Barbalho Pereira

Porto Alegre

2022

Augusto Mognon Giani

Miniaturização da Instrumentação Física para um Sistema de Medida de Ressonância de Plásmon de Superfície sob Modulação Eletroquímica (RPS-ME) visando a detecção de SARS-CoV2. /

Augusto Mognon Giani. – Porto Alegre, 2022

47 p.: il.; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Barbalho Pereira

Trabalho de Diplomação Em Engenharia Física – Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) Instituto de Física, 2022.

I. Ressonância de Plásmons de Superfície com Modulação Eletroquímica. II. Instrumentação Física. III. Miniaturização de sistema de medida óptico IV. Eletrônica para medidas físicas V. Conversão Analógico-Digital.

AGRADECIMENTOS

É muito difícil seguir um caminho desconhecido, cheio de incertezas e longe da zona de conforto sem ter algumas pessoas que vão te fornecer o apoio que você precisa, independente do dia e da hora. Gostaria de agradecer as pessoas que me ajudaram, longe de casa, a seguir os meus planos e sonhos, à minha mãe Noilves e meu pai Moacir, que sempre estavam presentes em todos os momentos em que precisei de qualquer coisa, minhas irmãs em especial a minha irmã Milena que me ajudou na etapa desafiadora que foi ingressar na UFRGS e que sem essa ajuda talvez eu não estaria aqui hoje. Também gostaria de agradecer a minha tia Noeli que me acolheu não somente no primeiro ano de faculdade, mas ao longo destes anos como uma pessoa muito querida que eu pude contar sempre que precisei. serei eternamente grato por todos os aportes que recebi, buscando retribuir o máximo que eu conseguir.

Sou muito grato aos meus amigos e colegas veteranos do curso que contribuíram muito para o meu conhecimento ao longo da minha trajetória, especialmente aos caríssimos Jan Luc Tavares, Ricardo Razera, Filipe Tcacenco e Gabriel Onzi que me ajudaram com dúvidas pontuais sobre o tema do meu trabalho final.

Agradeço à Universidade Federal do Rio Grande do Sul, seu corpo docente, técnico-administrativo, em especial ao Leandro, pesquisador deste projeto que me ajudou na parte experimental. Agradeço a todos que trabalharam com empenho em providenciar uma formação de qualidade com senso crítico e com foco em pesquisas de ponta ao longo da minha graduação. Também agradeço imensamente a sua estrutura de atividades extracurriculares, onde tive excelentes experiências que me motivaram a escolher e conhecer temas de pesquisa de meu interesse.

Por último, um agradecimento especial ao meu orientador Marcelo Barbalho Pereira que forneceu o apoio e conhecimento necessário para desenvolver o tema aqui descrito. Obrigado Professor por esclarecer meus questionamentos e me ajudar com a escolha de um tema pertinente à situação social e que abrangesse diversas áreas do conhecimento em que um engenheiro físico pode atuar.

RESUMO

No contexto da pandemia devido ao vírus SARS-CoV2, que se iniciou no final de 2019 na China e se expandiu globalmente, a necessidade de testes rápidos e precisos para a detecção da doença se tornou algo essencial para o controle da pandemia. O método de detecção através da Ressonância de Plásmon de Superfície via Modulação Eletroquímica (RPS-ME) visa à detecção do patógeno de uma forma direta e precisa pela presença ou não do vírus SARS-CoV2 em uma amostra sob análise. A etapa de transportar esta tecnologia para fora de um laboratório e transformar um equipamento de bancada em um protótipo funcional, que pode ser levado a qualquer local remoto para a execução do teste, requer diversas etapas. Uma delas é a miniaturização do sistema de aquisição e processamento do sinal óptico que, através dele, se define o resultado do teste, se positivo ou negativo. Nesse sentido, este trabalho se refere ao desenvolvimento de uma parte da instrumentação física miniaturizada, formada pelos dispositivos eletrônicos e processamento do sinal, permitindo com isso, analisar os dados e fornecer informações sobre o teste.

PALAVRAS-CHAVE: Ressonância de Plásmon de Superfície com Modulação Eletroquímica. Instrumentação Física. Miniaturização de sistema de medida óptico. Eletrônica para medidas físicas. Conversão Analógico-Digital.

ABSTRACT

In the context of the pandemic due to SARS-CoV2, that started in late 2019 in China and got global proportions, the need for fast and accurate tests to detect the disease has become essential for the control of the pandemic. The detection method through Surface Plasmon Resonance with Electrochemical Modulation aims to detect the pathogen in a direct and accurate way, by the presence or not of the SARS-CoV2 virus in a sample under analysis. The step of transporting this technology out of a laboratory and transforming bench equipment into a functional prototype, which can be taken to any remote location to run the test, requires several steps. One of which is the miniaturization of the optical signal acquisition and processing system, which, through it, defines the result of the positive or negative test. Considering this, the present work refers to the development of the physical instrumentation miniature formed by electronics devices and signal processing to analyze the data and provide information's of the test.

KEYWORDS: Surface Plasmon Resonance with Electrochemical Modulation. Physical Instrumentation. Miniaturization of optical measurement system. Electronic for physic measurement. Analog-to-Digital Converter.

LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1. Configuração do método de detecção do biosensor.</i>	14
<i>Figura 2. Espectros de absorção do azul de metileno em seu estado oxidado e reduzido.</i>	15
<i>Figura 3. Esquemático do sistema de bancada. As cores são meramente ilustrativas, não representam nenhuma característica física dos equipamentos ou sinais coletados pelo do sistema.</i>	16
<i>Figura 4. Fonte de luz laser, conjunto de espelhos, polarizador e íris.</i>	17
<i>Figura 5. Fotomultiplicadora, conjunto de filtros e goniômetro com a célula eletroquímica, prisma e biosensor. A seringa é utilizada para a inserção das soluções contendo a amostra e o competidor.</i>	18
<i>Figura 6. Potenciostato e, ao lado esquerdo um amplificador do sinal de 20mV. Esse amplificador é usado para adequar o sinal do potenciostato com o nível mínimo de entrada aceito como sinal de chaveamento.</i>	19
<i>Figura 7. Amplificador Lock-in utilizado para aquisição de sinal.</i>	20
<i>Figura 8. Esquema inicial de dispositivos que compõem um ADC.</i>	21
<i>Figura 9. Configuração após a primeira iteração dos capacitores que compõem o ADC.</i>	21
<i>Figura 10. Exemplo de SAR de acordo com tempo de conversão versus resolução da medida.</i>	22
<i>Figura 11. Exemplo de SAR de acordo com tempo de conversão versus acurácia da medida.</i>	23
<i>Figura 12. Configuração dos dispositivos para realização das medidas.</i>	26
<i>Figura 13. Foto da solução proposta montada em sua caixa final.</i>	29
<i>Figura 14. Foto da solução proposta montada em sua caixa final.</i>	29
<i>Figura 15. Foto da solução proposta montada em sua caixa final. Em destaque a abertura para o botão de inicialização da rotina de medida.</i>	30
<i>Figura 16. Foto da placa de aquisição dentro da caixa.</i>	31
<i>Figura 17. Outline do funcionamento do algoritmo implementado no firmware do STM32.</i>	32
<i>Figura 18. Outline do funcionamento do algoritmo implementado em Python para captação das medidas do STM32.</i>	33
<i>Figura 19. Medida sem célula eletroquímica, visualização com pontos (LabView) e linha (STM32).</i>	35
<i>Figura 20. Nesta versão, mesma medida, um offset foi feito apenas para fins de comparação.</i>	36
<i>Figura 21. Medida sem célula eletroquímica, visualização com pontos (LabView) e linha (STM32).</i>	36
<i>Figura 22. Medida sem célula eletroquímica, visualização com pontos (LabView) e linha (STM32) AA de 3 pontos.</i>	37
<i>Figura 23. Outra medida sem célula eletroquímica, visualização com pontos (LabView) e linha (STM32) AA de 7 pontos.</i>	37
<i>Figura 24. Medida sem célula eletroquímica, visualização com pontos (LabView) e linha (STM32) AA de 5 pontos.</i>	38
<i>Figura 25. Outra medida sem célula eletroquímica, visualização com pontos (LabView) e linha (STM32) AA de 4 pontos.</i>	38
<i>Figura 26. Medida com célula eletroquímica, visualização com pontos (LabView) e linha (STM32) AA de 21 pontos.</i>	39
<i>Figura 27. Medida de 3 ciclos de CV com célula eletroquímica, visualização com pontos (LabView) e linha (STM32) AA de 25 pontos.</i>	40

<i>Figura 28. Mesma medida de 3 ciclos de CV com célula eletroquímica, visualização com pontos (LabView) e linha (STM32) AA de 35 pontos.</i>	40
<i>Figura 29. Medida de 7 ciclos de CV com célula eletroquímica, visualização com pontos (LabView) e linha (STM32) AA de 15 pontos.</i>	41
<i>Figura 30. Medida de 7 ciclos de CV com célula eletroquímica, visualização com pontos (LabView) e linha (STM32) AA de 28 pontos.</i>	41
<i>Figura 31. Medida de 7 ciclos de CV com célula eletroquímica, visualização com pontos (LabView) e linha (STM32) AA de 35 pontos.</i>	42
<i>Figura 32. Medida de 7 ciclos de CV com célula eletroquímica, visualização com pontos (LabView) e linha (STM32) AA de 41 pontos.</i>	42
<i>Figura 33. Medida de 7 ciclos de CV com célula eletroquímica, visualização com pontos (LabView) e linha (STM32) AA de 80 pontos.</i>	43

LISTA DE ABREVIATURAS

RPS-ME – Ressonância de Plásmon de Superfície com Modulação Eletroquímica

UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

SNR – *Signal Noise Ratio* (Relação Sinal Ruído)

DC – *Direct Current* (Corrente Contínua)

AC – *Alternated Current* (Corrente Alternada)

AM – Azul de Metileno

PMT – *Photomultiplier Tube* (tubo fotomultiplicador)

Au – Ouro

IDE – *Integrated Development Environment* (Ambiente de Desenvolvimento Integrado)

SAR – *Successive Approximation Register* (Registrador de Aproximações Sucessivas)

ADC – *Analog-to-Digital Conversion/Converter* (Conversão Analógica-Digital)

POC – *Proof of Concept* (Prova de Conceito)

SUMÁRIO

Agradecimentos	4
Resumo	5
Abstract.....	6
Lista de Figuras	7
Lista de Abreviaturas.....	9
1. Introdução.....	11
2. Motivação	11
3. Objetivo	12
3.1 Objetivos Específicos	12
4. Fundamentação Teórica.....	13
4.1 Método de Detecção de SARS-CoV2: Ressonância de plásmon de superfície sob modulação eletroquímica (RPS-ME).....	13
4.2 Equipamento de Bancada.....	16
4.3 Instrumentação Física	20
4.3.1 Conversão Analógica Digital	20
4.3.2 Fontes de Ruído e Imprecisão de Medidas.....	23
4.3.3 Amplificador <i>Lock-in</i> :.....	24
4.4 Especificações Técnica da Placa de desenvolvimento NUCLEO-F302R8.....	25
5. Metodologia.....	25
5.1 Medida de RPS-ME Utilizando Equipamento de Bancada e o STM32 em Paralelo	25
5.2 Instrumentação Física do Sistema de Medição Utilizando uma Placa de Desenvolvimento NUCLEO-F302R8.....	28
5.3 Algoritmos de Aquisição e Análise de Dados	31
6. Resultados.....	35
7. Conclusão	44
8. Considerações Finais	45
9. Referências	46

1. INTRODUÇÃO

A pandemia devido ao vírus SARS-CoV2, que se iniciou no final do ano de 2019, impactou globalmente diversas economias e trouxe consigo um número elevado de mortes, além de sequelas duradouras na saúde de muitas pessoas. Este vírus possui um potencial de contágio elevado e de grande poder de mutação, como evidenciado pelo surgimento de diversas novas cepas. Em virtude disso, a necessidade de testes para diagnosticar a presença do vírus se tornou cada vez mais importante à medida que picos de contágio atingiram praticamente todos os locais do globo.

Uma forma inovadora de se medir a presença de patógenos virais foi apresentada pelo Prof. Sérgio Mendes em seu trabalho sobre o vírus Influenza utilizando medidas de Ressonância de Plásmon de Superfície com Modulação Eletroquímica (RPS-ME). Esse mesmo princípio físico é o utilizado no sistema de medição deste trabalho, e os dispositivos empregados foram dispostos em uma configuração de bancada, mais propício para os testes de prova e melhorias no método. Entretanto, visando o uso do método de detecção numa situação real (medida em campo), faz-se necessário que o dispositivo seja portátil e prático para a fabricação em série de réplicas.

Nesse sentido, este trabalho é voltado à miniaturização de uma parte da instrumentação física responsável pela aquisição de sinal óptico, processamento e análise do sinal sem perda de qualidade (precisão e acurácia) na medida. Foi desenvolvido um protótipo capaz de realizar medidas de sinal analógico proveniente de um sensor óptico. Como parte desse desenvolvimento, também foi elaborado um sistema de aquisição de dados que consiste no *firmware* implementado na placa de desenvolvimento da *STMicroelectronics* e em um *script* em *Python* responsável por receber, tratar e exportar os dados das medidas possibilitando a análise dos resultados.

2. MOTIVAÇÃO

O Curso de Engenharia Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) possui um caráter generalista frente a outros cursos de engenharia da instituição (este conceito fica mais claro quando comparado a outras escolas de engenharia no exterior); isso, de certa forma, provoca os alunos a escolherem temas de pesquisa que os atraem mais de maneira mais pessoal.

Dentre as oportunidades que tive ao longo da graduação, destacam-se as experiências com engenharia e ciência dos materiais, programação e ciência da computação, física teórica e experimental, matemática e estatística, eletrônica básica digital e analógica e instrumentação física. Esta última, especialmente, chamou minha atenção nos tópicos em que tratavam de dispositivos de medição, transmissão, tratamento e aquisição de sinais.

A escolha do tema de pesquisa não foi só motivada pelo interesse em me aprofundar mais na área de instrumentação física e possivelmente investir numa pós-graduação nesse tema, mas também pelo contexto da pandemia devido ao SARS-CoV2, em que a sociedade anseia por métodos mais objetivos, confiáveis e rápidos para testagem de casos suspeitos da doença, capazes de serem realizados até em locais remotos.

3. OBJETIVO

Desenvolver uma instrumentação miniaturizada que não prejudique a interpretação dos dados devido à qualidade do sinal, consistindo em um sistema capaz de realizar a aquisição de dados de um detector óptico e o tratamento do sinal, a ser lido num computador, visando a construção de um futuro sistema de detecção portátil de SARS-CoV2 via RPS-ME.

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Aquisição de Dados e Associação com Interface de Usuário

Implementar uma solução de leitura e aquisição de dados providos de um sistema de detecção óptico por meio de um microcontrolador com entradas de usuário para configuração de parâmetros básicos, programado em uma interface da *STMicroelectronics*® em uma placa de desenvolvimento NUCLEO-F302R8, a qual é conectada a um simples laptop.

Avaliação dos Componentes que Influenciam na Precisão da Conversão Analógica Digital

Com a análise dos resultados e dos experimentos realizados, avaliar os possíveis fatores que influenciam na precisão de medidas analógicas convertidas digitalmente, tais como tempo de amostragem (*sampling time*), natureza do sinal, modo de conversão analógica-digital.

Automatizar a Aquisição de Dados a Fim da Miniaturização do Sistema de Medição

Desenvolver um dispositivo ligado a um algoritmo computacional capaz de medir e exportar dados e gráficos de forma automática, possível de ser modularizado, prototipado e utilizado em dispositivos de medição.

4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

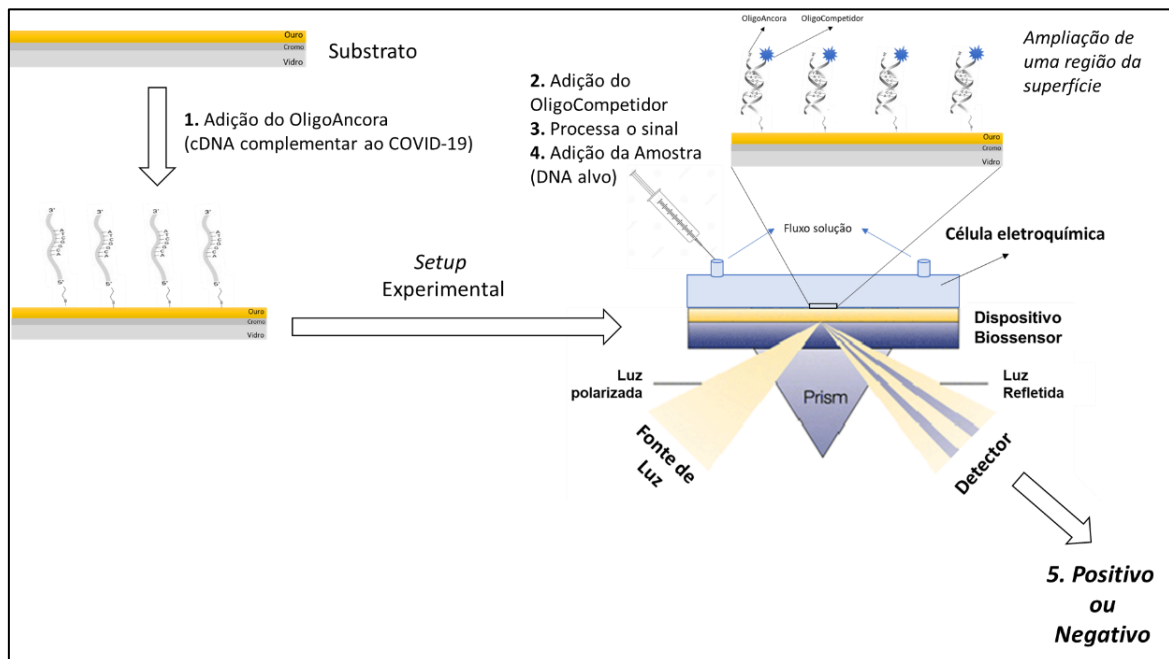
4.1 MÉTODO DE DETECÇÃO DE SARS-COV2: RESSONÂNCIA DE PLÁSMON DE SUPERFÍCIE SOB MODULAÇÃO ELETROQUÍMICA (RPS-ME)

O princípio de funcionamento do biosensor se baseia na modulação eletroquímica da amostra que contém as substâncias sob análise, sendo uma variante do método utilizado pelo Prof. Sergio Mendes [1] na detecção do vírus Influenza.

O biosensor é formado por uma superfície de ouro (filme fino de 50 nm de espessura sobre uma lâmina de vidro) que é modificada, sendo essa biofuncionalização feita através de um conjunto de ácidos nucleicos (oligonucleotídeos) sintéticos que são ligados a essa superfície. Para termos uma boa aderência entre o Au e o substrato de vidro, é necessário depositar previamente uma camada intermediária de cromo (filme fino de 0,5 nm de espessura). Esses oligonucleotídeos ligados à superfície (chamados de oligômeros âncora) são complementares ao cDNA viral, ou seja, há uma propensão de ligação química entre os dois.

Na célula eletroquímica, esse filme de ouro tem a função de eletrodo de trabalho (ET), enquanto outros dois eletrodos (pinos de platina) montados no corpo da célula têm a função de eletrodos de referência (ER) e contra-eletrodo (CE). Para a modulação eletroquímica, estes eletrodos são conectados a um potenciostato que aplica e controla o potencial elétrico modulado no eletrodo de trabalho.

Figura 1. Configuração do método de detecção do biosensor.



Fonte: [2].

O feixe de laser incide no prisma, sendo refratado até a interface vidro-filme de ouro onde a onda evanescente, gerada na reflexão interna total da luz nessa interface, cria uma oscilação ressonante nos elétrons de condução na superfície do filme de ouro (plásmon), sendo muito sensível a variações da constante dielétrica do meio ao redor dessa superfície, variando de intensidade e posição angular sob uma modulação cíclica e senoidal. Para fazer a aquisição do sinal modulado, um amplificador *Lock-in* é responsável por captar o sinal óptico na mesma frequência de oscilação em que o potenciostato modula o sinal no biosensor, fornecendo os respectivos sinais de magnitude e fase do sinal analítico.

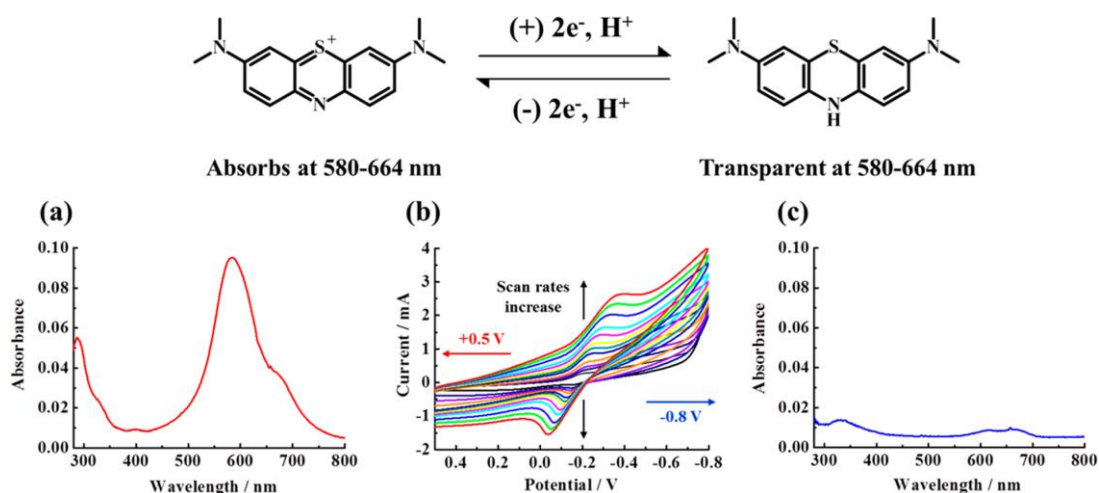
Segundo o que foi proposto para o escopo deste projeto [2], adaptado: *O RPS-ME se baseia em uma forte diferença de intensidade da resposta óptica entre os estados (oxidado e reduzido) de uma molécula de prova, o azul de metileno (AM), que é ligada a outro conjunto de ácidos nucleicos (oligonucleotídeos) sintéticos, chamados de oligo-competidor. O AM apresenta uma mudança reversível em sua absorção óptica com a variação dos estados de oxidação (ver Figura 2), se apresentando como uma sonda óptica única que pode ser controlada eletroquimicamente.*

Além disso, a RPS-ME possui uma alta relação sinal/ruído e menor tempo de transdução do sinal quando se trabalha a técnica na chamada voltametria de corrente alternada (AC), uma vez que ela está atrelada aos processos de transferência de elétrons durante os processos de redox na superfície do sensor. Para a modulação via voltametria AC,

primeiro é determinada experimentalmente a frequência de modulação, que é obtida aplicando-se uma modulação senoidal a um potencial fixo (potencial formal do AM) para diferentes valores de frequência e acompanhando a variação da intensidade do sinal óptico. A frequência que vier a fornecer o maior valor de variação de intensidade deste sinal será definida como a frequência de modulação para o sistema em estudo.

O método de detecção é realizado em duas etapas: primeiro é colocado a amostra a ser testada (em testes de bancada um oligo similar à parte do gene viral – *oligo-target*) e é realizada a medida RPS-ME com coleta do sinal óptico, após, a célula é lavada e o competidor é inserido e uma segunda medida é realizada. Na situação de uma amostra negativa, na qual os oligômeros ainda se encontram disponíveis para ligação, a primeira medida apresenta um sinal óptico constante. Quando inserido o oligômero competidor na célula, os oligômeros âncoras estarão disponíveis para ligação química. Como o AM, presente no oligômero competidor, fornece uma mudança robusta e reversível da constante dielétrica ao longo de um processo de redox, uma modulação eletroquímica estabelecerá um sinal óptico característico e totalmente distinto do sinal da primeira medida. Esse sinal de altíssima fidelidade indicará a situação de um caso negativo. Caso a amostra seja positiva, com a presença do SARS-CoV2 (*oligo-target*), não haverá ligações disponíveis para o oligômero competidor se ligar ao oligômero âncora e com isso não haverá modificação de sinal óptico sob modulação eletroquímica e, assim, a primeira medida e a medida com a adição do oligômero competidor terão respostas similares.

Figura 2. Espectros de absorção do azul de metileno em seu estado oxidado e reduzido.



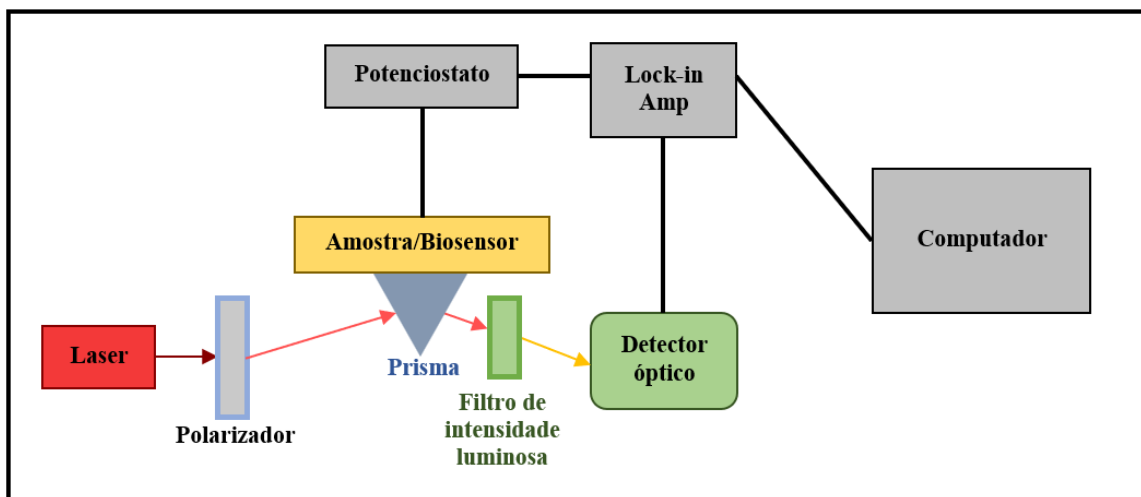
Fonte: K. Imai et al., Analytical Chemistry (2015).

4.2 EQUIPAMENTO DE BANCADA

O equipamento de bancada tem como objetivo realizar a aquisição de dados do experimento. Cada componente é individual e tem a sua função específica na realização das medidas.

Na Figura 3 pode-se observar o esquemático do equipamento na sua disposição de bancada.

Figura 3. Esquemático do sistema de bancada. As cores são meramente ilustrativas, não representam nenhuma característica física dos equipamentos ou sinais coletados pelo do sistema.



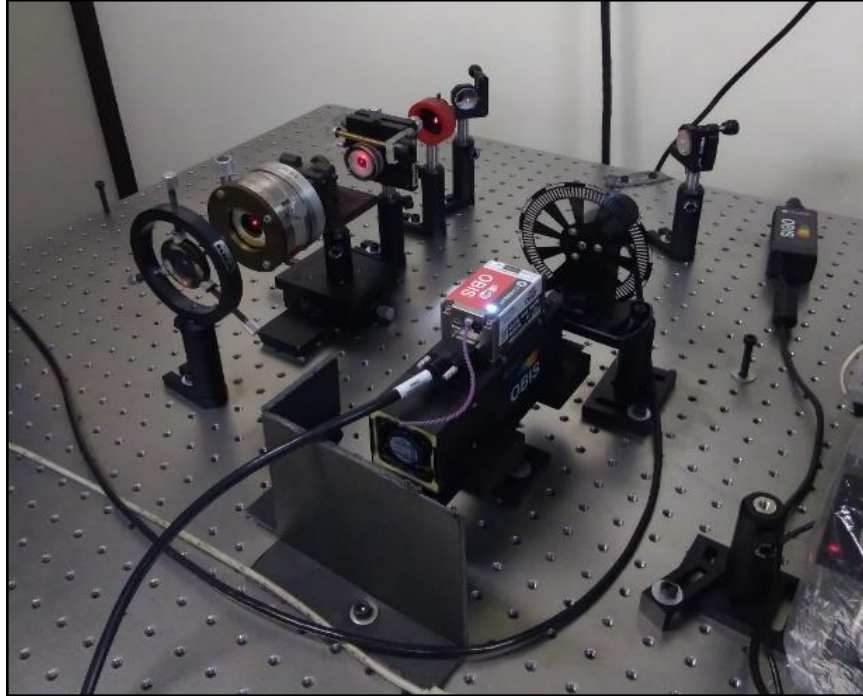
Fonte: Autor.

Cada dispositivo desempenha uma função essencial para a medição de RPS-ME, e suas ligações e funcionalidades estão descritas abaixo, respectivamente [3]:

Laser e Polarizador: Consiste em uma fonte de luz visível usada para excitação e criação do plásmom de superfície (laser com comprimento de onda de 640 nm).

O Laser é polarizado por um polarizador de cristal do tipo Glan-Thompson no modo TM (paralela ao plano de incidência da luz), para que o efeito plasmônico seja gerado na interface metal/dielétrica no filme de ouro.

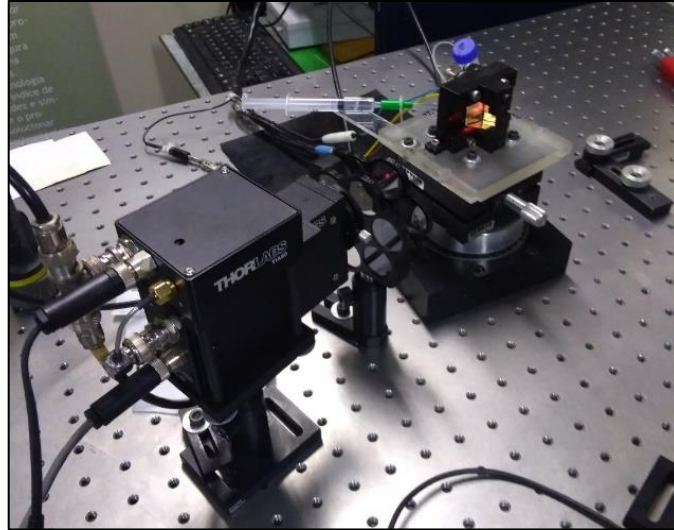
Figura 4. Fonte de luz laser, conjunto de espelhos, polarizador e íris.



Fonte: Fotografia de própria autoria.

Sensor: O sensor é composto por uma lâmina de vidro (bulk) onde são depositadas uma camada de cromo (0,5 nm) e uma camada de ouro (50 nm) modificada (presença do oligo-âncora ligado à superfície do filme de ouro) que funciona como um biosensor na presença do cDNA viral. Os elétrons do filme de ouro entram em ressonância com a luz do laser, que atravessa o prisma, via onda evanescente gerada pela reflexão interna total na interface vidro-filme de ouro. Essa ressonância de plásmon de superfície gerada que irá interagir com os espécimes na superfície do filme de ouro, modificando o sinal óptico detectado pelo sensor [1].

Figura 5. Fotomultiplicadora, conjunto de filtros e goniômetro com a célula eletroquímica, prisma e biosensor. A seringa é utilizada para a inserção das soluções contendo a amostra e o competidor.



Fonte: Fotografia de própria autoria.

Potenciostato: Controla o potencial elétrico que é aplicado na célula eletroquímica enquanto a refletância da luz é monitorada pelo detector.

Nas medidas de voltametria cíclica, um potencial triangular com período de 90 segundos (frequência de 0,011 Hz), com amplitude de 900 mV, é aplicado na célula eletroquímica, o que provoca os efeitos de oxidação e redução no marcador (azul de metileno) presente no oligo competidor quando este é ligado ao oligo-âncora, o que causa uma oscilação no sinal óptico detectado.

Figura 6. Potenciostato e, ao lado esquerdo um amplificador do sinal de 20mV. Esse amplificador é usado para adequar o sinal do potenciostato com o nível mínimo de entrada aceito como sinal de chaveamento.



Fonte: Fotografia de própria autoria.

O sinal que sai do potenciostato possui uma amplitude muito pequena, abaixo do patamar mínimo requerido para utilização do aparelho amplificador *Lock-in*. Em virtude disso, utiliza-se um amplificador externo para aumentar a amplitude do sinal de saída do potenciostato, antes que este sinal seja inserido no *Lock-In*.

Detector: Atualmente é utilizada uma fotomultiplicadora da THOR LABS (PMTSS com amplificador externo TIA60) para a detecção do sinal óptico através do efeito fotoelétrico no interior da fotomultiplicadora, que por efeito de elétrons secundários, gera um sinal elétrico de saída amplificado, o qual é capaz de ser detectado facilmente por algum componente que possua, além do tratamento de sinal analógico e filtro de ruídos, um conversor analógico-digital (Figura 5).

Algumas características da fotomultiplicadora atual:

Tabela: Características da PMTSS

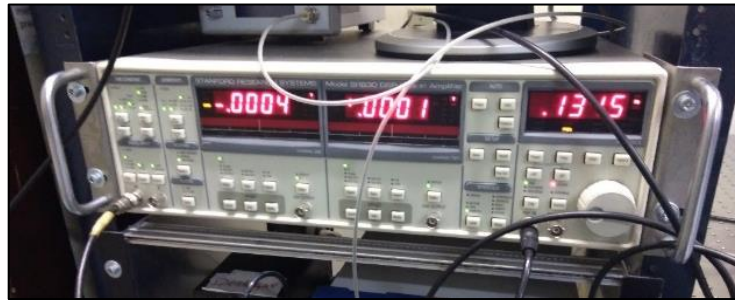
Característica	PMTSS
Responsividade	105 mA/W
Ganho máximo	$> 1 \times 10^7$
Voltagem PMT	250 – 1000 Volts
<i>Dark Current</i>	2 nA (Méd.), 10 nA (Máx.)
Tempo de resposta	1,4 ns

Fonte: [4].

Um filtro de densidade neutra é utilizado na frente da fotomultiplicadora para diminuir a intensidade do sinal óptico, evitando que haja uma saturação de resposta do sensor.

Amplificador Lock-in: Responsável pela amplificação e filtragem do sinal óptico. O equipamento de bancada disposto é um SRS SR830 que, além de realizar a comparação do sinal medido em fase com a modulação de referência (sinal do potenciostato) para extrair o sinal alvo, também é capaz de filtrar e não amplificar o ruído e qualquer outro sinal óptico que seja coletado pela PMT.

Figura 7. Amplificador Lock-in utilizado para aquisição de sinal.



Fonte: Fotografia de própria autoria.

O amplificador *Lock-in* recebe o sinal da fotomultiplicadora e após a conversão do sinal analógico para digital, envia os dados por um cabo USB para um computador onde serão analisados os dados da medida.

4.3 INSTRUMENTAÇÃO FÍSICA

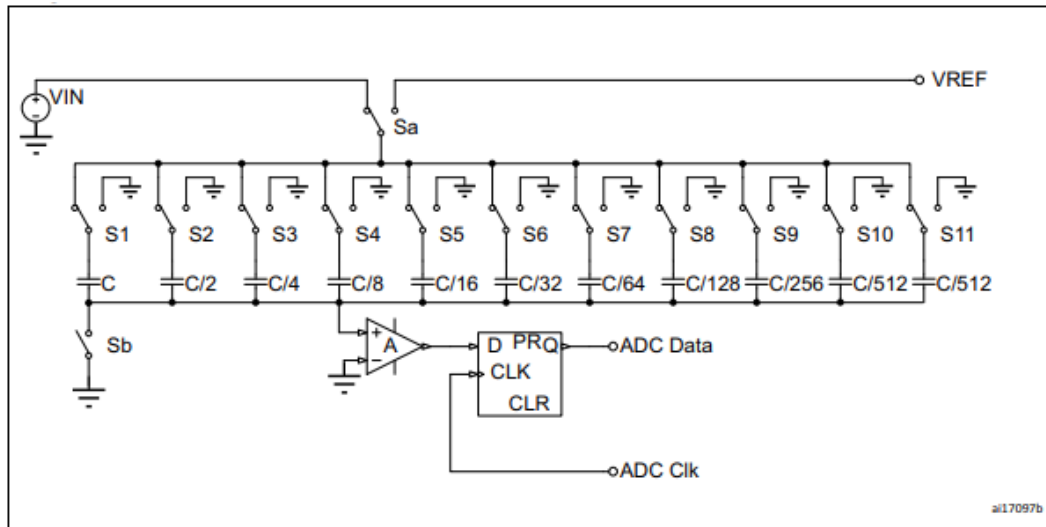
4.3.1 Conversão Analógica Digital

A conversão-analógica digital pode ser realizada através de diferentes métodos, conhecidos e consolidados no mercado, tais como o método delta-sigma, *dual-slope* e o método de aproximações sucessivas (*SAR – Successive Approximation Register*), que é o método implementado pelo dispositivo utilizado neste trabalho (Nucleo-M4 F302R8).

O método de conversão por SAR é um dos mais comuns utilizados por dispositivos digitais da atualidade, ele pode ser descrito brevemente como:

1. O sinal V_{in} entra no sistema e carrega os capacitores, conforme visto na Figura 8, cada um com valores de capacitância diferente:

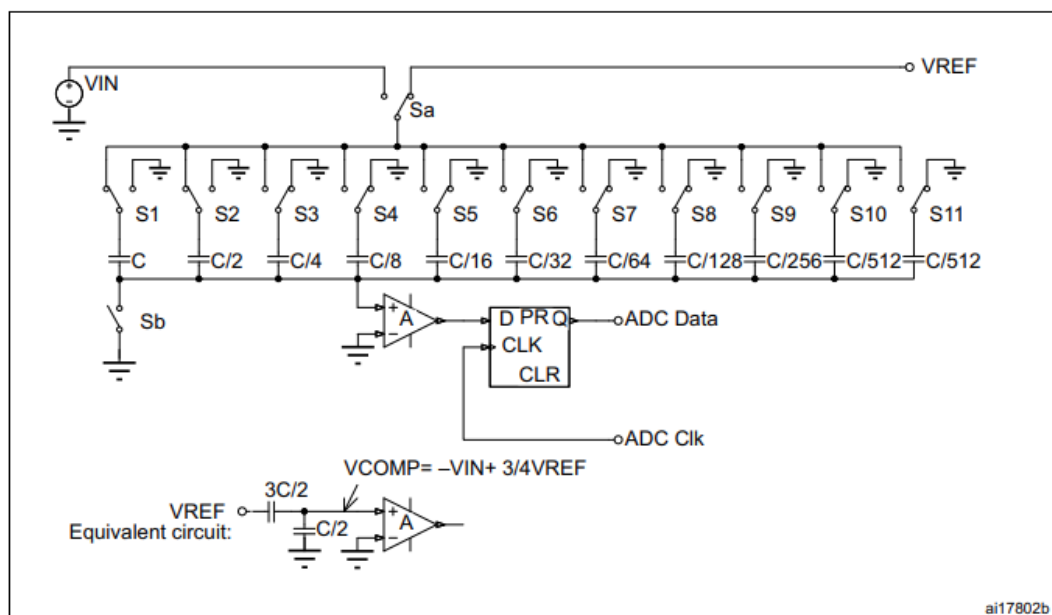
Figura 8. Esquema inicial de dispositivos que compõem um ADC.



Fonte: [5].

2. Assim que os capacitores são carregados, o *Switch* S_a é trocado para o valor V_{REF} interno, sendo que os capacitores ainda estão carregados.
3. Assim, é registrado um valor para a primeira comparação do potencial armazenado nos capacitores com V_{REF} , pelo *D-flip-flop*, e isto ocorre a cada ciclo de *clock*.
4. Em seguida, como mostra na figura abaixo:

Figura 9. Configuração após a primeira iteração dos capacitores que compõem o ADC.



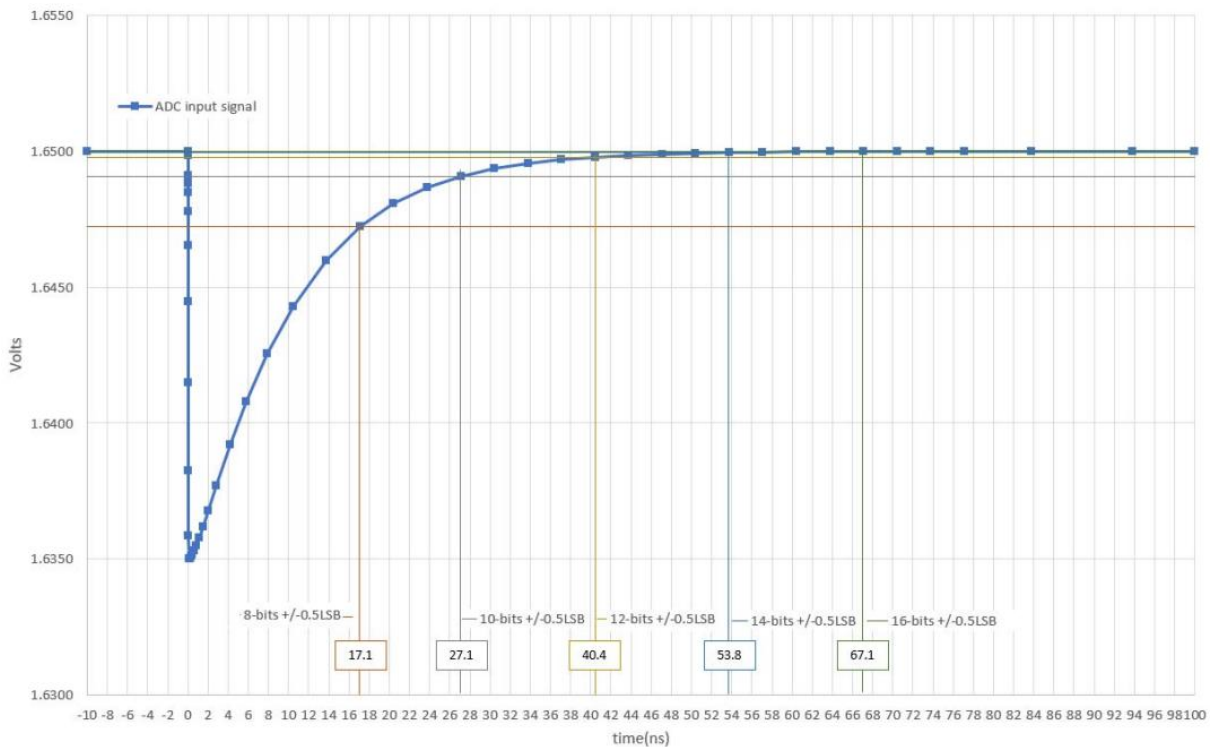
Fonte: [5].

O Valor de V_{REF} muda para um valor menor e assim é feita uma nova comparação, agora com uma combinação de capacitância diferente para uma nova comparação com V_{REF} . À medida que V_{REF} vai diminuindo iterativamente, as capacitâncias são combinadas de certa forma a distinguir o valor de resolução máxima do ADC (por exemplo, em um sistema com amplitude de leitura de 3,4 V, com 12 bits chega-se à resolução de 0,8 mV).

Deste modo, a conversão leva o tempo do número de ciclos de *clock*, o qual é proporcional à resolução do ADC, no caso de 12 bits de resolução, isto é equivalente à 12,5 ciclos, para 10 bits é 10,5 ciclos, e assim por diante. Este é um método que oferece um ótimo balanço entre resolução e velocidade de conversão, apresentando uma solução relativamente barata de implementação

Quanto ao tempo de conversão e melhoria da qualidade das medidas, de acordo com as especificações [5], *Sampling Time* é o tempo em que o capacitor do ADC é carregado e somado ao tempo de conversão analógica para um bit. A Figura 10 mostra a medição realizada pelo ADC em função do tempo de conversão, i.e., o tempo necessário para se alcançar uma resolução de $\pm 0,5$ LSB (40,4 ns).

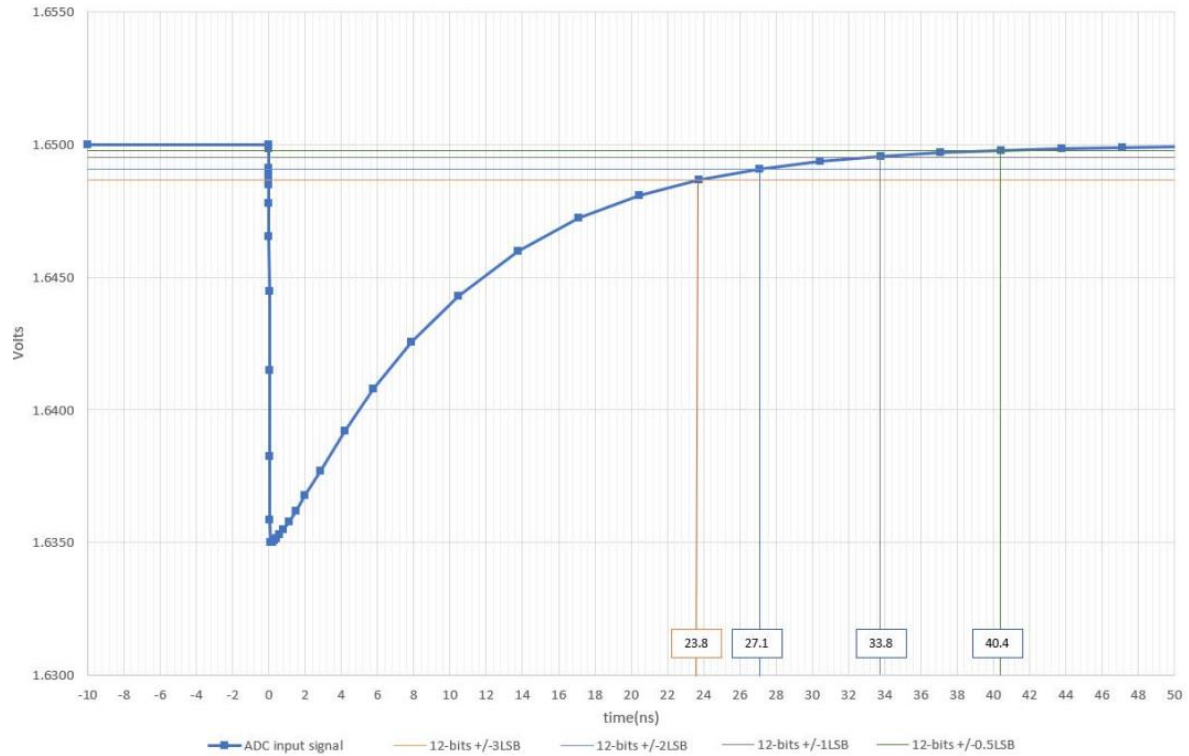
Figura 10. Exemplo de SAR de acordo com tempo de conversão versus resolução da medida.



Fonte: [5].

Quando se trata de acurácia da medição (o quão próximo do valor real a medição ficou) a Figura 11 é providenciada pelo fabricante:

Figura 11. Exemplo de SAR de acordo com tempo de conversão versus acurácia da medida.



Fonte: [5].

No gráfico acima, por exemplo, a partir de 33,8 ns de conversão se consegue atingir uma acurácia de ± 1 LSB.

Para a placa de desenvolvimento NUCLEO-F302R8, estas operações são configuradas de fábrica com o mínimo *Sampling time* necessário para atingir a máxima acurácia.

4.3.2 Fontes de Ruído e Imprecisão de Medidas

É comum a presença de ruídos quando se trata de sinais provenientes de equipamentos de medida instrumentados. Em casos de medida de sinais na ordem e amplitude de milivolts, que estão na mesma de medida de ruídos elétricos comuns, é importante ter conhecimento das suas origens para uma melhor compreensão da própria medida realizada e o que esperar dos resultados. Abaixo, são destacados alguns tipos de ruídos que podem ser encontrados nas medidas realizadas neste trabalho, como descrito na referência MORRIS, Alan S. 2001 [6], traduzido:

Ruído devido a múltiplos terras: *sempre que possível, os circuitos de sinais de medição estão isolados da terra. No entanto, podem existir caminhos de fuga entre os fios do circuito de medição e a terra, tanto na extremidade da fonte (sensor) do circuito como também na extremidade da carga (instrumento de medição). Isto não causa um problema desde que o potencial de terra em ambas as extremidades seja o mesmo. No entanto, é comum descobrir que algumas máquinas e equipamentos que transportam grandes correntes estão ligados ao mesmo plano de terra. Isto pode fazer com que o potencial varie entre diferentes pontos do plano terrestre. Esta situação, que é conhecida como múltiplos terras, pode causar uma tensão de ruído em modo série no circuito de medição.*

Shot Noise: *ocorre em transístores, circuitos integrados e outros dispositivos semicondutores. Consiste em flutuações aleatórias na taxa de transferência de portadores através de junções dentro de tais dispositivos.*

Potenciais Eletroquímicos: *estes são potenciais que surgem dentro dos sistemas de medição devido à ação eletroquímica.*

Todas estas fontes de ruído e outras podem existir em um sistema de medida de RPS-ME como o descrito neste trabalho, devido à ação eletroquímica na célula bioquímica e também devido à natureza dos equipamentos e dispositivos de medição (*Lock-in* digital, microcontrolador, PMT).

4.3.3 Amplificador *Lock-in*:

Para sinais modulados numa certa frequência, é comum a utilização de algum equipamento que realize a amplificação do sinal a uma frequência conhecida (a frequência de referência) para separação do sinal ruidoso do sinal que queremos medir.

A amplificação *Lock-in* não amplifica o ruído medido que esteja adicionado ao sinal, pois este amplificador não funciona como simplesmente um filtro passa-baixa, ele é fixado numa frequência de referência e somente esta é amplificada, separando assim o sinal do ruído.

É feita uma operação de multiplicação de sinais em um *Lock-in* pode ser realizada tanto com eletrônica digital quanto analógica. Como o sinal de saída de um *Lock-in* é um sinal DC, as componentes AC do sinal de saída de um PSD (*Phase Sensitive Detection*) são passadas por um filtro passa-baixa, portanto a operação realizada pelo circuito do *Lock-in* é [7]:

$$V_{PSD} = \frac{1}{2} V_{sig} V_{ref} \cos(\theta_{sig} - \theta_{ref})$$

Em que:

- V_{PSD} é o potencial na detecção sensível à fase, contínuo, proporcional à amplitude do sinal na frequência de referência.
- V_{sig} e θ_{sig} são, respectivamente, a amplitude e a fase do sinal que vêm do detector.
- V_{ref} e θ_{ref} são, respectivamente, a amplitude e a fase do sinal de referência.

A multiplicação do sinal, o filtro passa-baixa e outras operações internas de manipulação de sinal no funcionamento do amplificador *Lock-in* são responsáveis pela eliminação do ruído e separação do sinal na frequência de referência [7].

4.4 ESPECIFICAÇÕES TÉCNICA DA PLACA DE DESENVOLVIMENTO NUCLEO-F302R8.

O dispositivo chave para este trabalho foi escolhido seguindo o critério de custo-benefício e funcionalidades mínimas que poderiam proporcionar ótimos resultados seguindo a metodologia de POC (*Proof of Concept*) para um possível desenvolvimento de uma tecnologia portátil. As características principais da placa de desenvolvimento NUCLEO-F302R8 [8] que influenciam diretamente este trabalho [8]:

V_{DD} = 3,4 V. Alimentado via USB.

CPU: Arm® Cortex®-M4 32-bit.

Memória: 16 KBytes (RAM) e 64 Kbytes (Flash).

Limite de resolução do ADC: 12 bits entre 0 – 3,4 V de amplitude, podendo ter um *bias* configurável. o que resulta numa resolução máxima de 0,83mV.

Sampling time ADC mínimo: 19,5 ciclos de *clock*, o qual variou dependendo da medida a ser realizada.

Frequência de Clock (Core): 48 MHz.

5. METODOLOGIA

5.1 MEDIDA DE RPS-ME UTILIZANDO EQUIPAMENTO DE BANCADA E O STM32 EM PARALELO

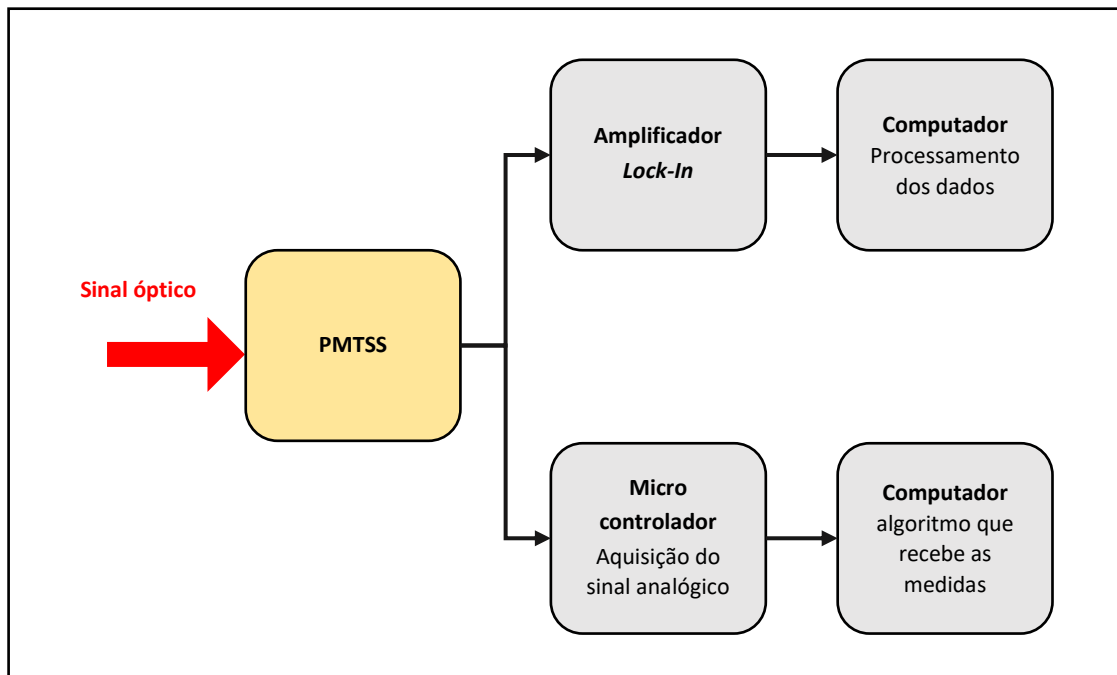
A configuração utilizada para medida e extração de resultados deste trabalho foi uma adaptação do aparato de bancada. Um dos objetivos deste trabalho é investigar a viabilidade da miniaturização da instrumentação deste sistema. Portanto, manteve-se o aparato de bancada e

sua coleta de dados para fins de comparação com o novo equipamento proposto, utilizando a placa de desenvolvimento NUCLEO-F302R8 da *STMicroelectronics*.

O laser e a célula eletroquímica com a detecção de sinal utilizando o sensor óptico PMTSS mantiveram-se inalterados. O sensor óptico PMTSS foi utilizado para aquisição de sinal deste trabalho.

Em paralelo à saída da PMTSS, utilizando um divisor de sinal (T com bornes do tipo BNC), foi conectado um cabo axial que levava o sinal até a placa da *STMicroelectronics*. O sinal era enviado tanto para o computador no seu *setup* de bancada padrão através de uma entrada auxiliar do amplificador *Lock-in*, como também para o a placa de aquisição de dados da *STMicroelectronics*, conforme o esquemático abaixo:

Figura 12. Configuração dos dispositivos para realização das medidas.



Fonte: Autor.

O equipamento *Lock-in* foi utilizado apenas como interface do sinal analógico e o computador via porta serial GPIB e placa conversora GPIB-USB para exportar os dados das medidas.

A placa de desenvolvimento utilizada para este sistema recebe o sinal pelo pino de conversão analógica-digital e também é ligada na Terra da bancada para se ter uma Terra comum.

Com a finalidade de testar as medições, simulações manuais com um polarizador e medidas de Voltametria Cíclica (CV) foram realizadas para aferir algumas características das medidas realizadas, tais como resolução e ruído.

Simulações para prova de conceito:

Foram realizados experimentos com as seguintes variações de **configurações de medida**, a fim de buscar o melhor modo para extrair os resultados:

- Medidas em modo *single-ended ADC*:
 - Provou-se mais eficaz devido à qualidade dos resultados. Neste modo, o ADC ocupa toda a amplitude da sua especificação técnica, é recomendado seu uso quando existe uma terra comum que, não necessariamente, é um potencial de referência que ofereceria um valor de comparação significativo para a medida, que é o caso deste trabalho [5].
- Mudança do *Sampling time*:
 - Foi investigado o uso de diferentes tempos de conversão AD, a fim de comparar a qualidade das medidas com aquelas extraídas pela configuração de bancada. O tempo de conversão utilizado foi igual ao da constante de tempo utilizada pelo software de aquisição de dados do equipamento de bancada (*LabView*).
- Possibilidade do uso de um OPAMP (*Operational Amplifier*):
 - Devido à pequena amplitude das variações de sinal, foi testado o uso de um amplificador operacional embutido na placa da *STMicroelectronics*. Porém, este não se mostrou eficaz à qualidade do sinal obtido e portanto, foi descartado.

As medidas realizadas seguiram duas configurações:

- Simulações nas mudanças de intensidade do sinal óptico utilizando um polarizador (sem a presença da célula eletroquímica):
 - Com a ajuda de um polarizador, foi feita simulações de alteração do nível de sinal óptico que o detector captava, na intenção de simular as variações de sinal do experimento real devido ao potencial aplicado na

célula eletroquímica. Esta etapa foi muito importante para consolidar as **configurações de medida** aplicadas no seu estado final.

- Medidas com a célula eletroquímica:
 - Modo de medida utilizado para verificar a resposta do azul de metileno, onde é aplicado um campo triangular (CV) na célula eletroquímica pelo potenciostato durante alguns ciclos. Essa medida tem o intuito de tirar informações sobre a resposta do AM no oligo-competidor, sendo uma etapa essencial para a finalidade das medidas de RPS-ME.

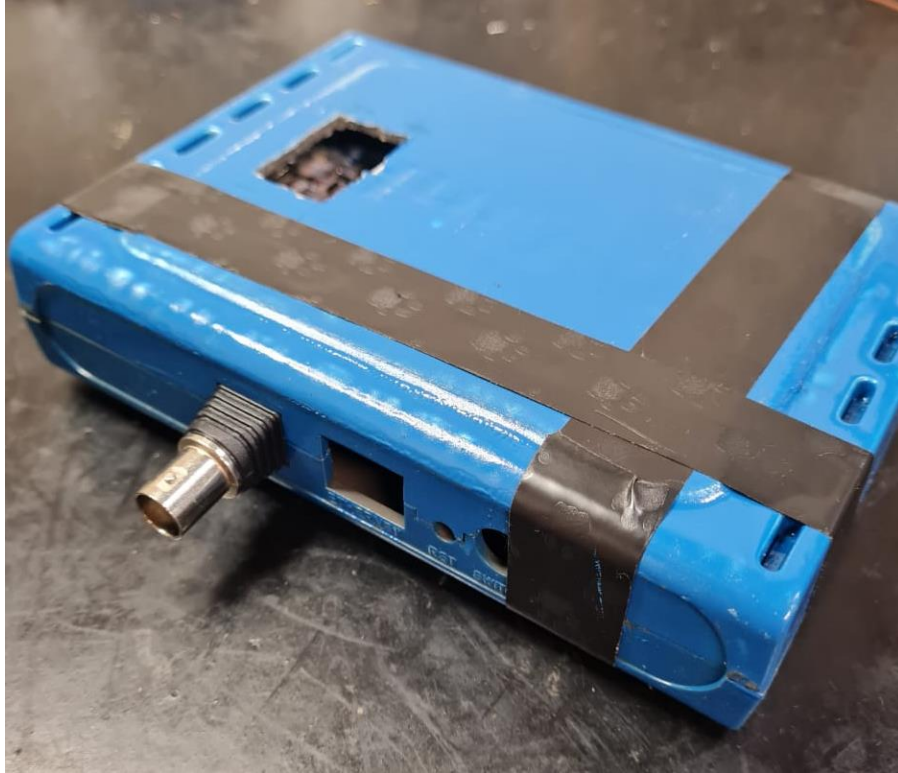
5.2 INSTRUMENTAÇÃO FÍSICA DO SISTEMA DE MEDIÇÃO UTILIZANDO UMA PLACA DE DESENVOLVIMENTO NUCLEO-F302R8.

A proposta de implementação gira em torno de receber o sinal óptico, fazer o tratamento deste sinal para que seja possível a interpretação dos dados através da comparação de medidas com a configuração de bancada. A solução proposta utiliza a placa NUCLEO-F302R8 da *STMicroelectronics* como receptor de sinal analógico, conversão digital e transmissor desse sinal para um computador.

Foi montado um protótipo com propósito de funcionalidade específica para este projeto. Seguem suas características:

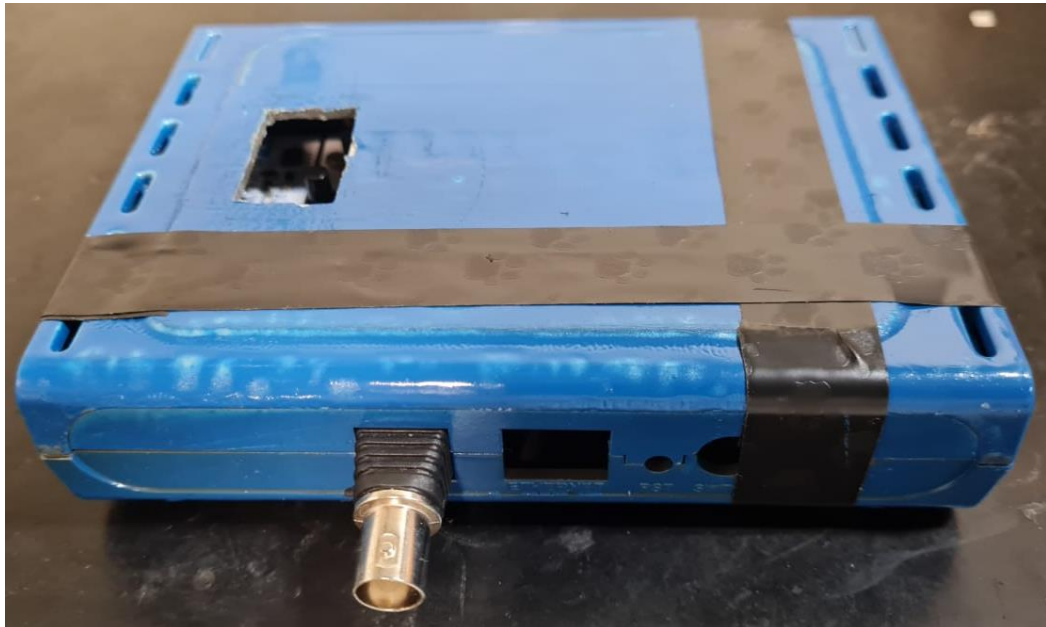
- Caixa externa construída no intuito de modularizar a instrumentação necessária para este sistema de medidas eletroquímicas. A caixa possibilita a interação com o usuário e a inserção futura de outros tipos de bornes/entradas para aquisição de sinal (como, por exemplo, pinos tipo PB-21, “banana”). Segue abaixo imagens da caixa montada:

Figura 13. Foto da solução proposta montada em sua caixa final.



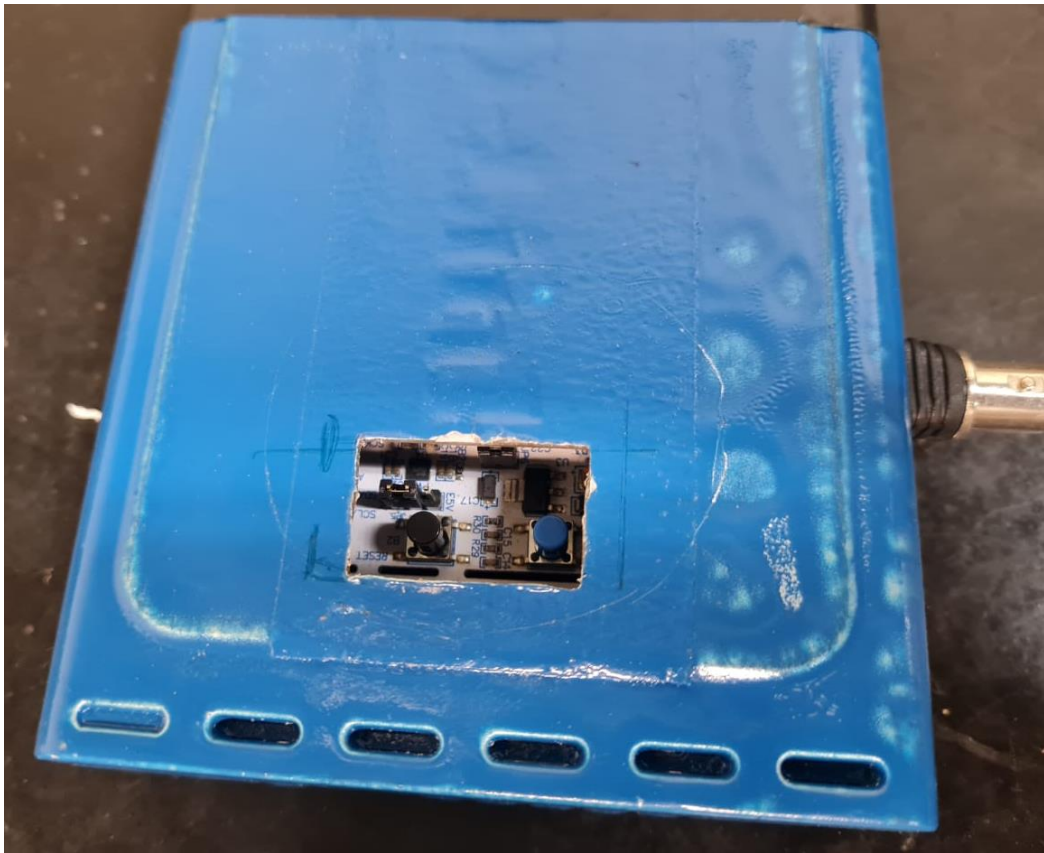
Fonte: Fotografia de própria autoria.

Figura 14. Foto da solução proposta montada em sua caixa final.



Fonte: Fotografia de própria autoria.

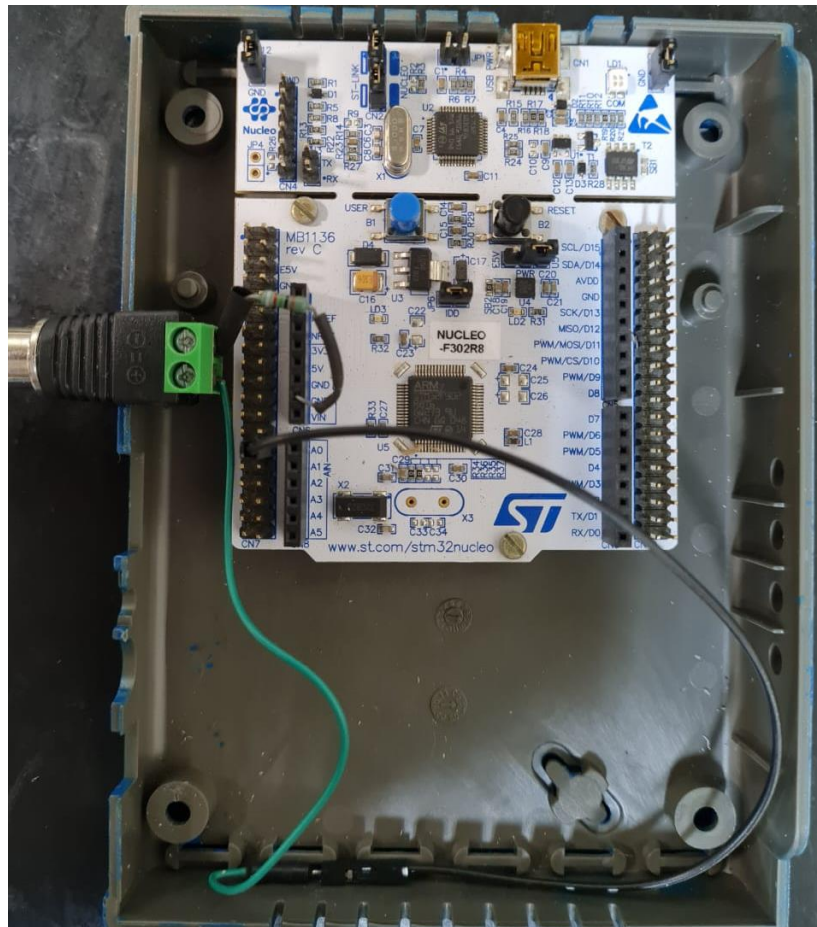
Figura 15. Foto da solução proposta montada em sua caixa final. Em destaque a abertura para o botão de inicialização da rotina de medida.



Fonte: Fotografia de própria autoria.

A seguir, a caixa aberta mostrando as ligações do sinal de entrada na placa pelos cabos preto e verde. A alimentação da placa é via USB e essa mesma porta é usada para o envio de dados para o computador acoplado.

Figura 16. Foto da placa de aquisição dentro da caixa.



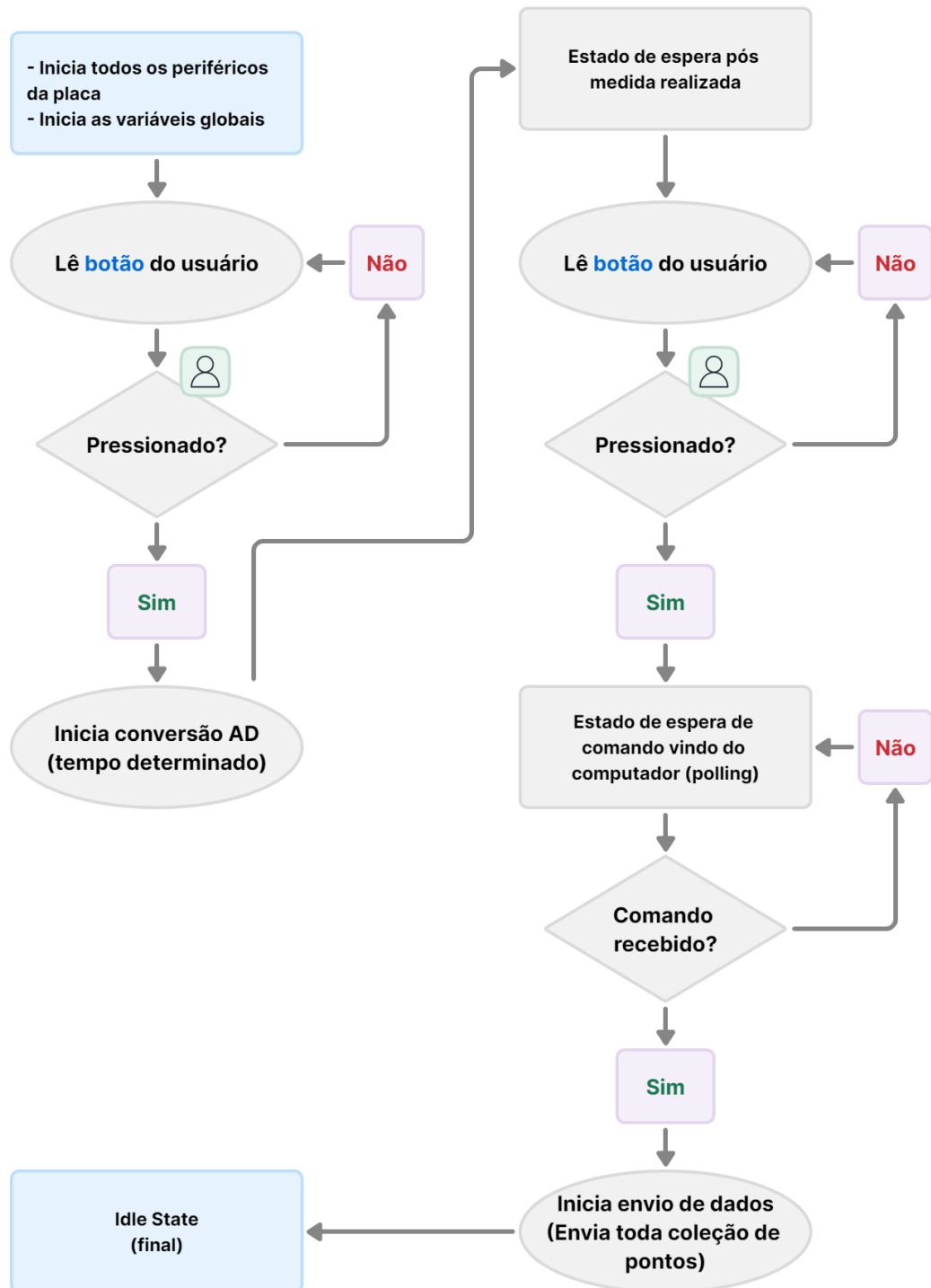
Fonte: Fotografia de própria autoria.

Ao enviar estes dados para o computador, foi realizado o tratamento dos dados com auxílio de *scripts* em Python e dos dados adquiridos (*LabView*), assim como a IDE do fabricante do microcontrolador.

5.3 ALGORITMOS DE AQUISIÇÃO E ANÁLISE DE DADOS

Foi criado um algoritmo de aquisição de dados que se comunica pelo método de *polling*, via um protocolo UART com a placa da *STMicroeletronics*. O *firmware* foi pensado para dar a possibilidade de o usuário iniciar a medição com tempo definido, como segue o esquemático a seguir:

Figura 17. *Outline* do funcionamento do algoritmo implementado no *firmware* do STM32.



Fonte: Fotografia de própria autoria.

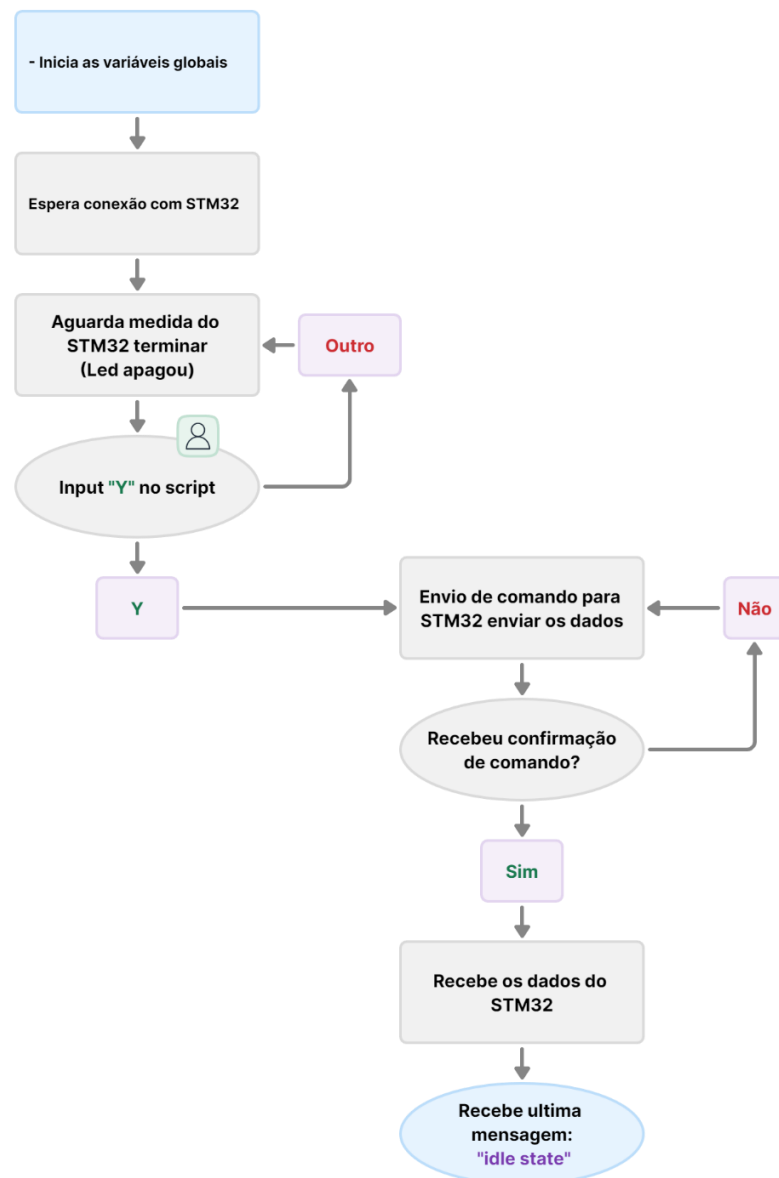
O microcontrolador fica em estado de espera antes do usuário habilitar a medida e também antes de habilitar o envio de dados para o computador. O **tempo de medida**, a **coleção de pontos** e o *sampling time* são as principais variáveis que o usuário precisa definir antes de

iniciar a medida. Caso nenhuma dessas variáveis seja setada pelo usuário previamente no *firmware*, via usb, a placa irá medir durante 60 segundos, 6000 pontos, com um *sampling time* ajustado para 10 ms.

Assim que a transmissão de dados seja habilitada, um algoritmo em *Python* recebe os dados, também com alguns *inputs* para possibilitar o usuário a terminar as medidas e depois habilitar manualmente a recepção de dados (tendo a confirmação visual e temporal).

A recepção de dados funciona da seguinte maneira:

Figura 18. *Outline* do funcionamento do algoritmo implementado em *Python* para captação das medidas do STM32.



Fonte: Autor.

A rotina de *polling* é executada no segundo *loop* da Figura 18, seguindo sequencialmente o *script* descrito abaixo:

1. Espera uma mensagem de confirmação do STM32 afirmando que a medida finalizou.
2. Ao receber a informação, envia um comando afirmando que o *script* pode começar a receber os dados.
3. O STM32, ao receber este comando, começa a enviar os dados e ao terminar, ele envia uma mensagem de término de envio “*final idle state*”.
4. O *script*, ao terminar de receber os dados, já realiza o tratamento deles e exporta as medidas em “.csv”.
5. De forma auxiliar, o *script* já cria alguns gráficos e salva em uma pasta no mesmo diretório do *script*.

Além da rotina principal, outros *scripts* auxiliares ajudaram a interpretar e gerar os resultados deste trabalho, utilizando *Python*.

O *LabView* conta com algoritmos que realizam uma suavização das medidas recebidas, tais como filtros passa baixa, *butter worth filter*, *Chebyshev*, *FIR filters*, entre outros, implementados em *software* [9].

Para uma visualização que permitisse uma melhor interpretação dos dados coletados, os dados brutos passaram por um tratamento matemático do tipo *Adjacent Averaging* para uma suavização dos gráficos e assim obter uma melhor compreensão dos resultados. Esse método funciona como uma média móvel em uma coleção de pontos:

Equação: Série que representa o método de *Adjacent Averaging*.

$$\bar{Y}_j = \left(\sum_{i=1}^N \frac{Y_{i+j}}{N} \right)$$

No qual \bar{Y}_j é a valor da média de N pontos na medida de índice j (sequência temporal).

A média não é aplicada nos primeiros e nos últimos N pontos.

6. RESULTADOS

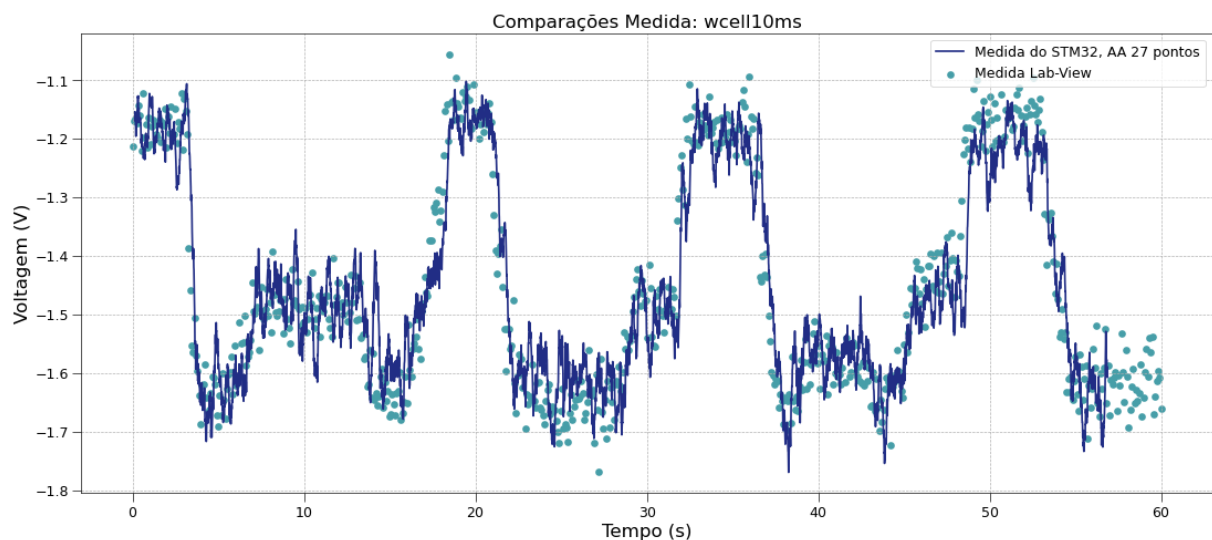
As medidas foram realizadas em duas etapas. Na primeira etapa com um polarizador, foram feitas simulações da variação de sinal óptico através da rotação do eixo de transmissão do polarizador. O output da PMTSS é proporcional à potência luminosa de entrada, como pode se observar nos gráficos a seguir.

Algumas observações:

- As medidas abaixo tiveram variações no tempo de conversão, o *Sampling time* foi mantido o mesmo em ambos os dispositivos de medida.
- Os pontos ou linhas em **azul claro** são os pontos medidos pelo *Lock-In* e transferidos para o computador de bancada onde o *LabView* fez a aquisição de dados.
- As curvas em **azul escuro** foram medidas pelo STM32 e, para serem plotadas, passaram pelo método de *Adjacent Averaging* (AA), com um número de pontos variável, buscando um melhor ajuste da curva medida em comparação com a medida feita pelo *LabView*.
- As variações no sinal foram realizadas rotacionando o eixo de transmissão do polarizador de maneira manual e aleatória.

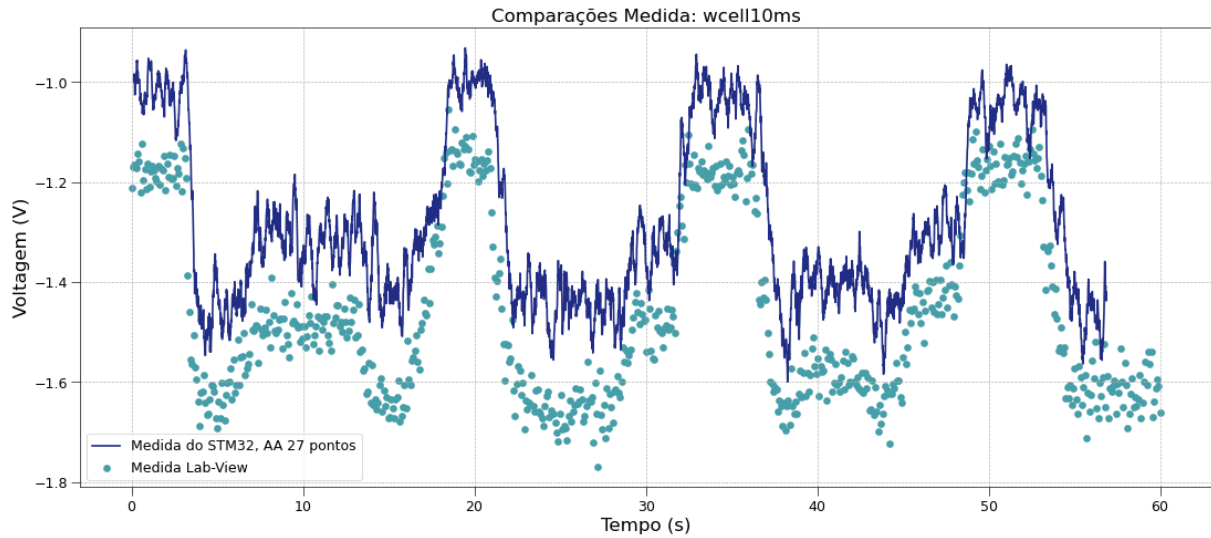
Medida sem célula | *Sampling time* = 10 ms | AA de 27 pontos:

Figura 19. Medida sem célula eletroquímica, visualização com pontos (*LabView*) e linha (STM32).



Fonte: Autor.

Figura 20. Nesta versão, mesma medida, um *offset* foi feito apenas para fins de comparação.

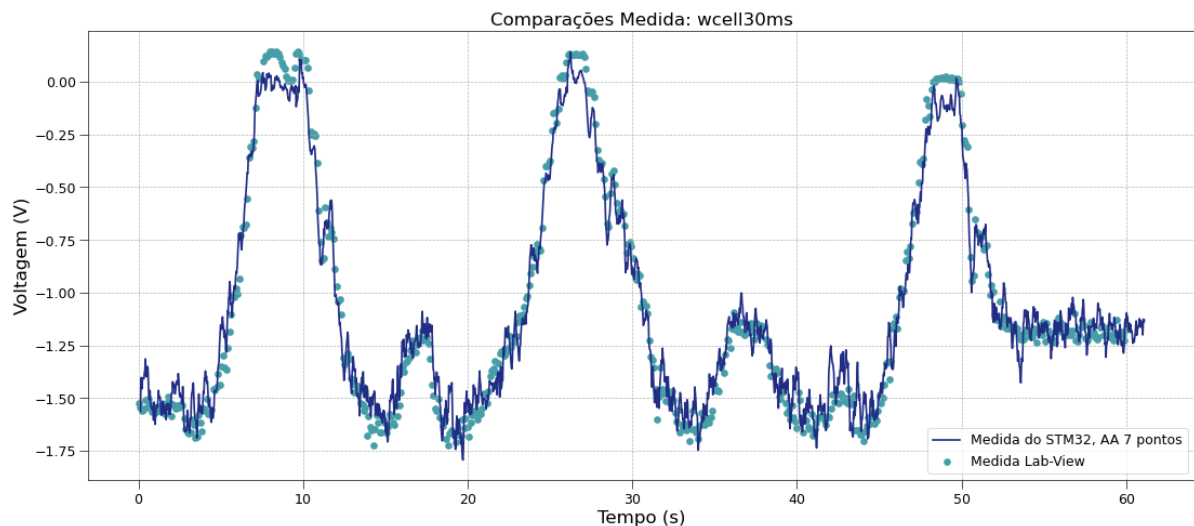


Fonte: Autor.

Observa-se na Figura 20, que ao se utilizar uma constante de tempo = 10ms, a presença de ruído na visualização pelo *LabView* é significativa, chegando a ser similar ao ruído apresentado pela medida do STM32.

Medida sem célula | *Sampling time* = 30 ms | AA de 7 pontos:

Figura 21. Medida sem célula eletroquímica, visualização com pontos (*LabView*) e linha (STM32).

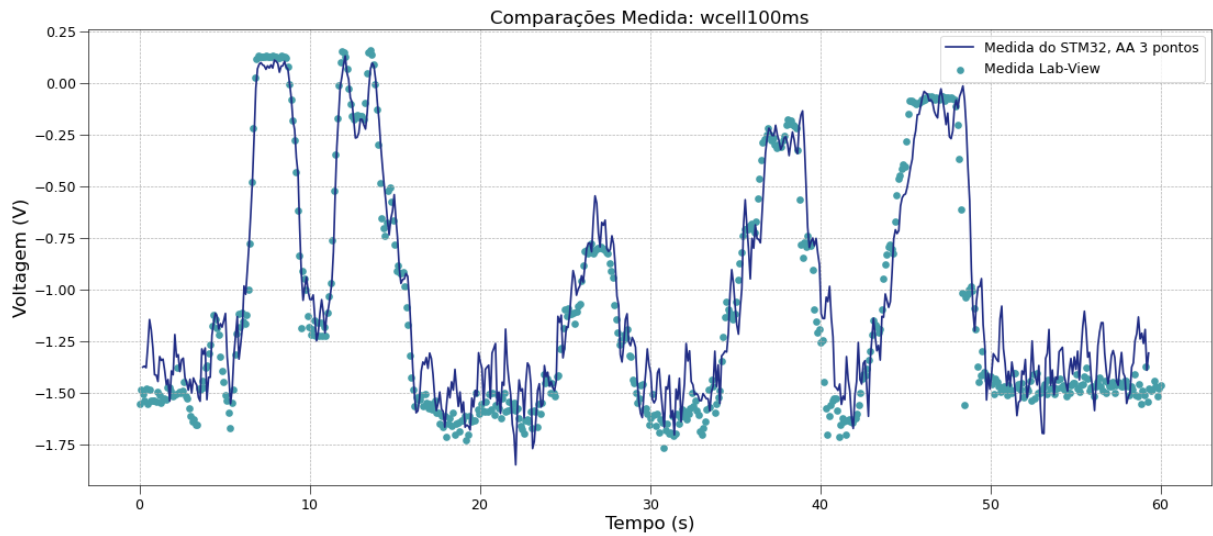


Fonte: Autor.

Observa-se nesta medida o mesmo comportamento da variação da intensidade do laser em função da rotação do eixo de transmissão do polarizador, em ambos os dispositivos de medida.

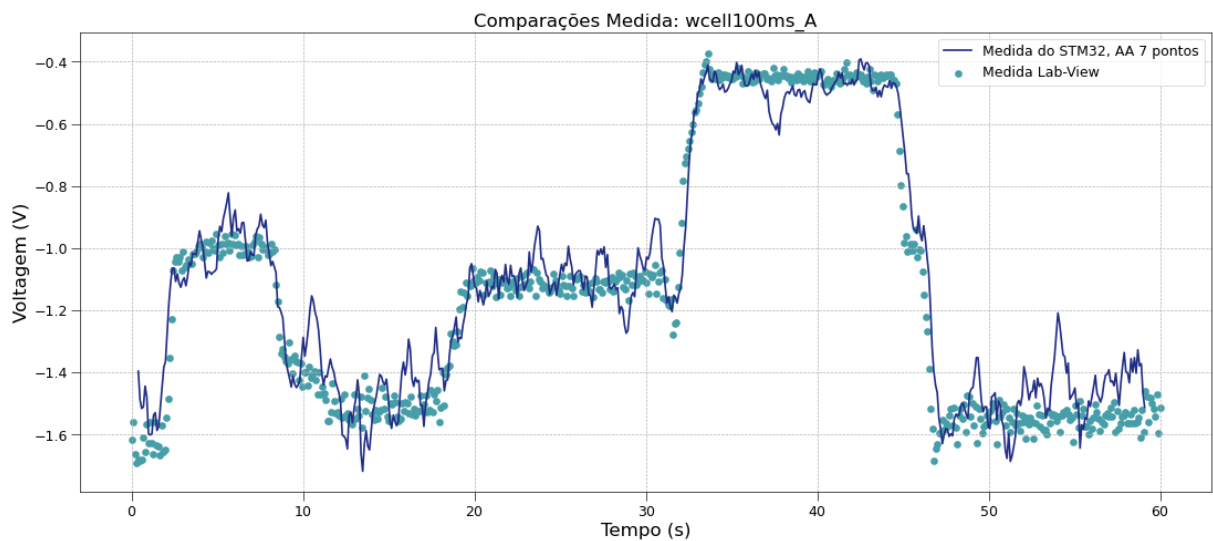
Medida sem célula | *Sampling time* = 100 ms:

Figura 22. Medida sem célula eletroquímica, visualização com pontos (*LabView*) e linha (STM32) | AA de 3 pontos.



Fonte: Autor.

Figura 23. Outra medida sem célula eletroquímica, visualização com pontos (*LabView*) e linha (STM32) | AA de 7 pontos.

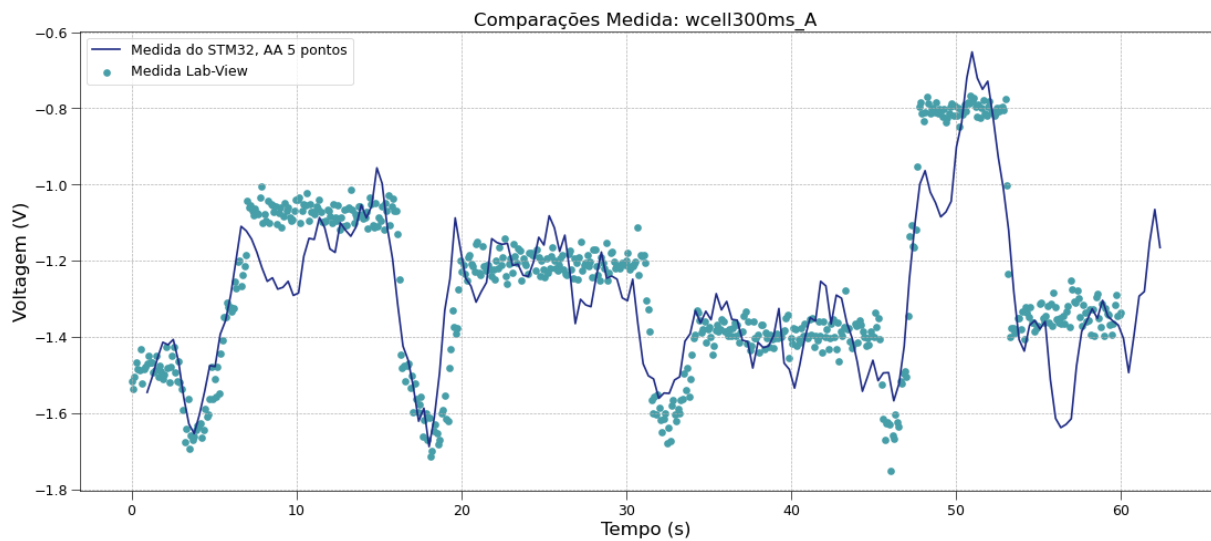


Fonte: Autor.

É possível observar aqui um número bem menor de pontos necessários para uma suavização adequada da medida. Porém, nesta simulação não foi possível aumentar o refinamento, pois a informação das variações do sinal começou a ser perdida com um AA de mais de 7 pontos.

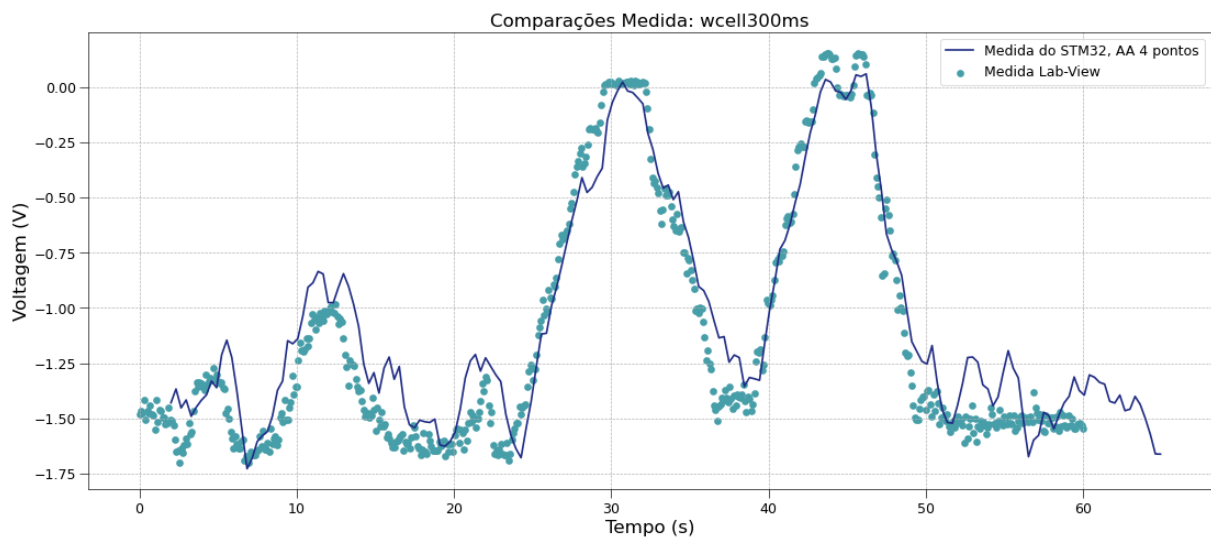
Medida sem célula | *Sampling time* = 300 ms:

Figura 24. Medida sem célula eletroquímica, visualização com pontos (*LabView*) e linha (STM32) | AA de 5 pontos.



Fonte: Autor.

Figura 25. Outra medida sem célula eletroquímica, visualização com pontos (*LabView*) e linha (STM32) | AA de 4 pontos.



Fonte: Autor.

Com este tempo de conversão, é possível visualizar que as medidas já destoam significativamente uma da outra, apesar de seguirem o mesmo comportamento, indicando que esse intervalo de tempo de 300 ms não é adequado para a coleta de dados.

Medida com célula eletroquímica

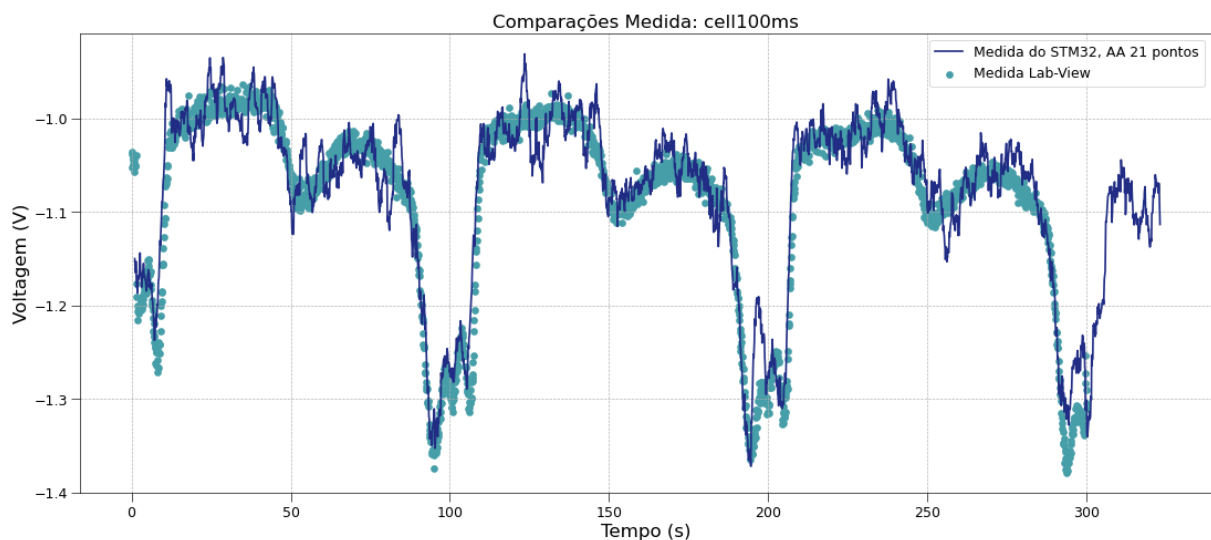
Após as simulações feitas com o polarizador, foram realizadas medidas com a célula eletroquímica, aplicando medidas eletroquímicas usando medidas de CV. Neste modo, uma solução de água com moléculas de azul de metileno (AM) foi injetada na célula eletroquímica. A molécula de AM apresenta reações de oxi-redução que geram deslocamentos angulares na ressonância de plásmon de superfície, modificando o sinal óptico detectado pela PMTSS.

Algumas características sobre estas medidas:

- Cada ciclo de onde triangular dura 90 segundos.
- O tempo de conversão foi padronizado para 100 ms em todas as medidas.
- A quantidade de pontos para a AA foi ajustada para uma melhor visualização e qualidade da suavização.

Medida com célula eletroquímica | 3 ciclos na modulação CV:

Figura 26. Medida com célula eletroquímica, visualização com pontos (*LabView*) e linha (STM32) | AA de 21 pontos.



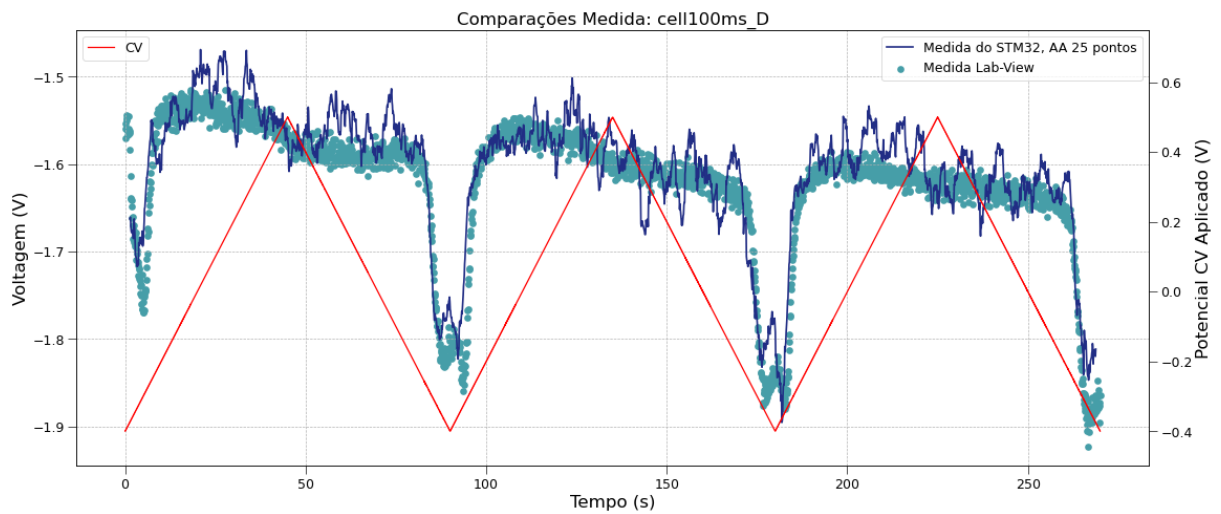
Fonte: Autor.

Na medida mostrada na Figura 26 é possível observar que, em ambos os dispositivos, a leitura seguiu o mesmo comportamento, apesar da medida no topo dos picos apresentar uma flutuação.

Nas medidas a seguir, foi superposto aos gráficos a curva de CV aplicado.

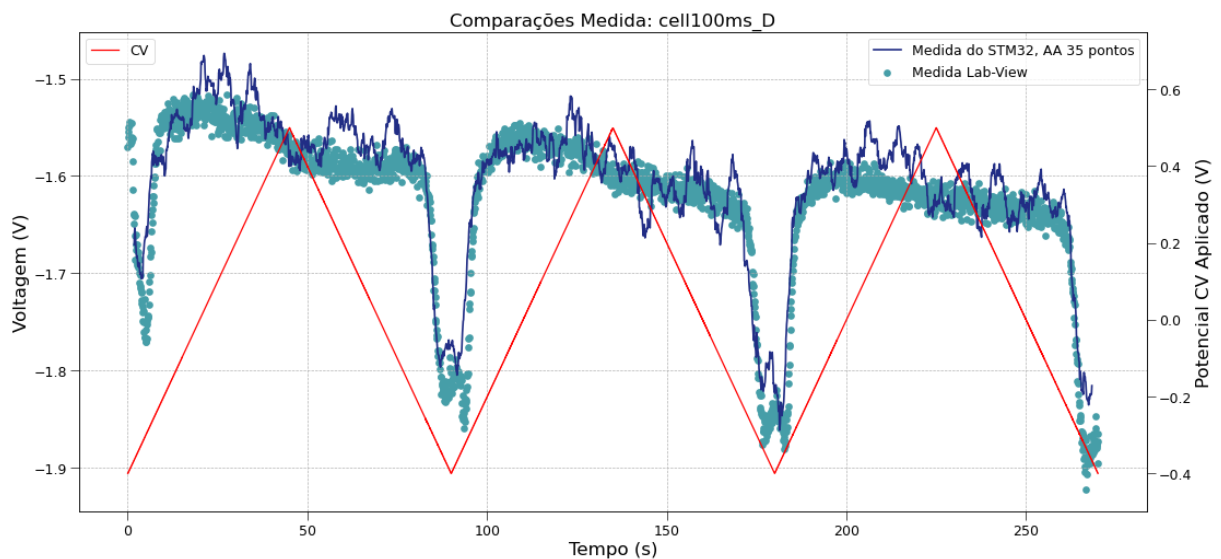
Medida com célula eletroquímica | 3 ciclos na modulação CV:

Figura 27. Medida de 3 ciclos de CV com célula eletroquímica, visualização com pontos (*LabView*) e linha (*STM32*) | AA de 25 pontos.



Fonte: Autor.

Figura 28. Mesma medida de 3 ciclos de CV com célula eletroquímica, visualização com pontos (*LabView*) e linha (*STM32*) | AA de 35 pontos.

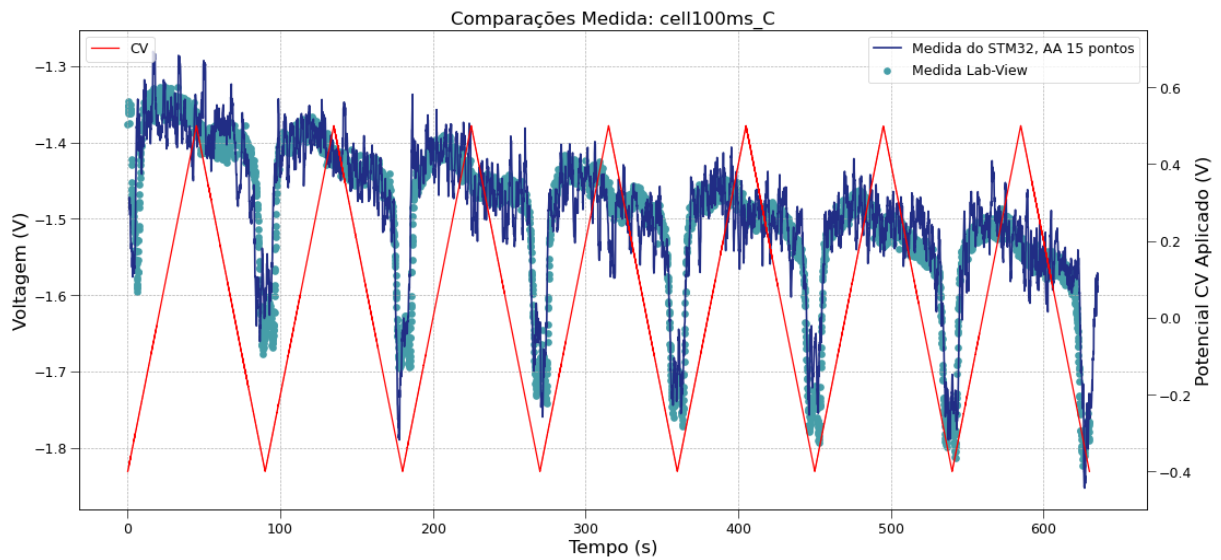


Fonte: Autor.

Verifica-se que da Figura 27 para a Figura 28, o aumento da quantidade de pontos para a média por adjacentes diminuiu levemente a amplitude da flutuação na região dos picos.

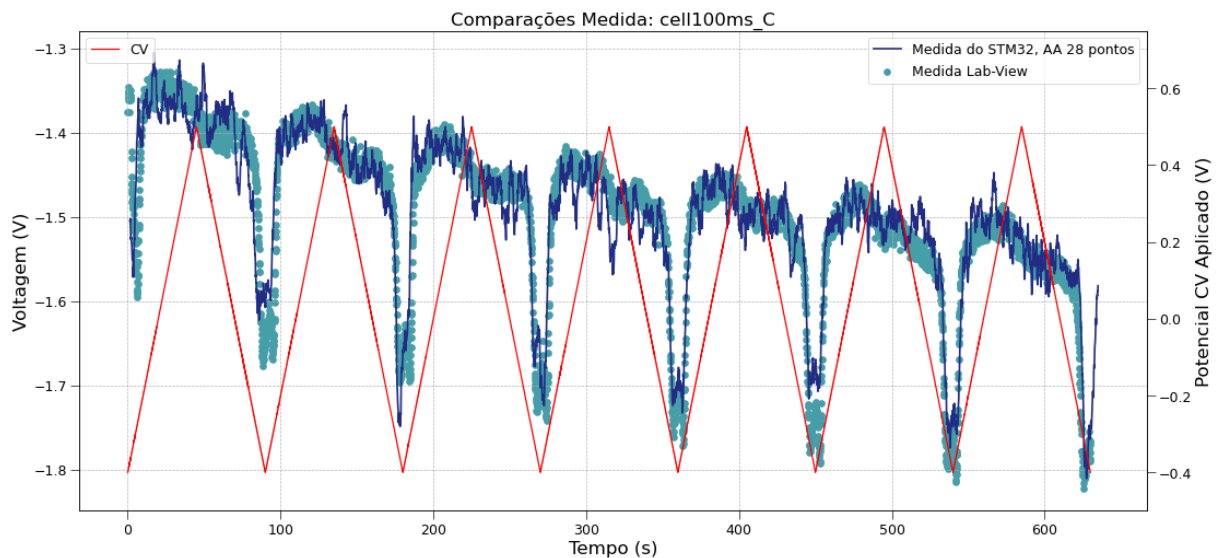
Medida com célula eletroquímica | 7 ciclos na modulação CV:

Figura 29. Medida de 7 ciclos de CV com célula eletroquímica, visualização com pontos (LabView) e linha (STM32) | AA de 15 pontos.



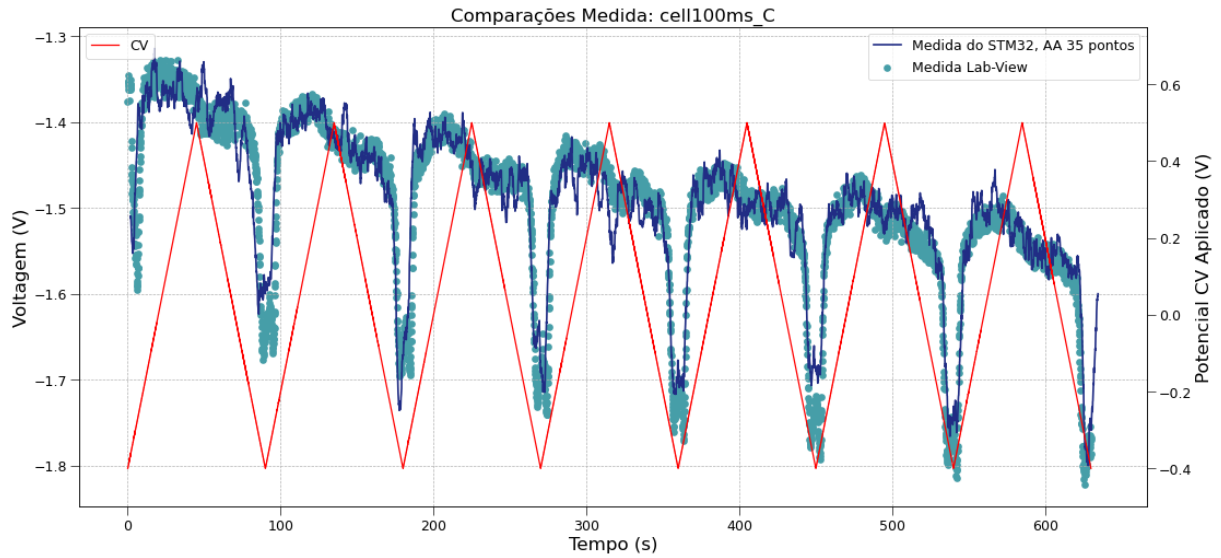
Fonte: Autor.

Figura 30. Medida de 7 ciclos de CV com célula eletroquímica, visualização com pontos (LabView) e linha (STM32) | AA de 28 pontos.



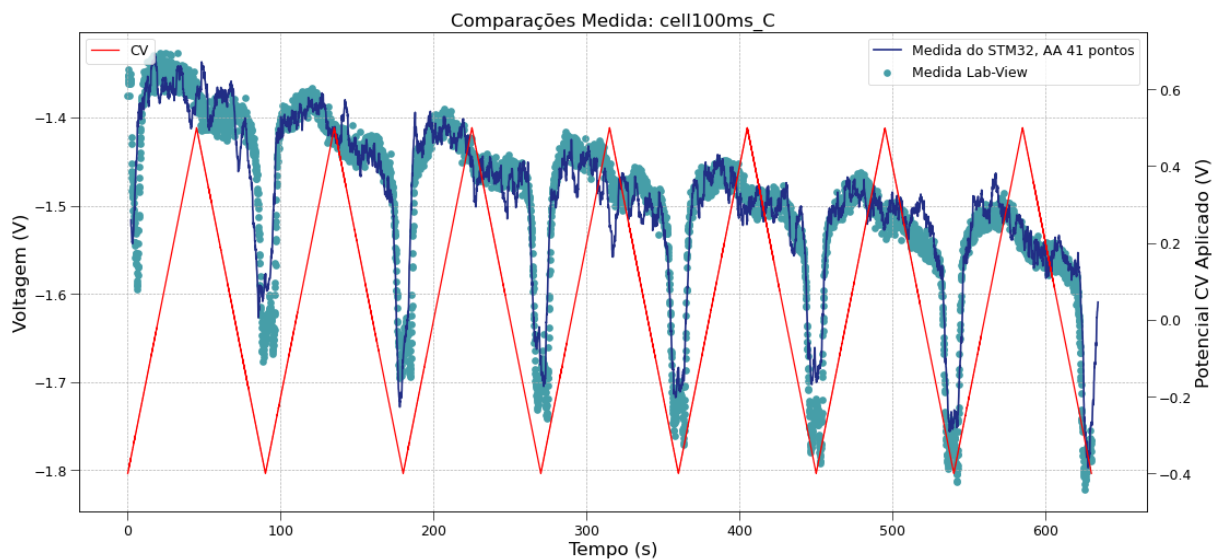
Fonte: Autor.

Figura 31. Medida de 7 ciclos de CV com célula eletroquímica, visualização com pontos (*LabView*) e linha (*STM32*) | AA de 35 pontos.



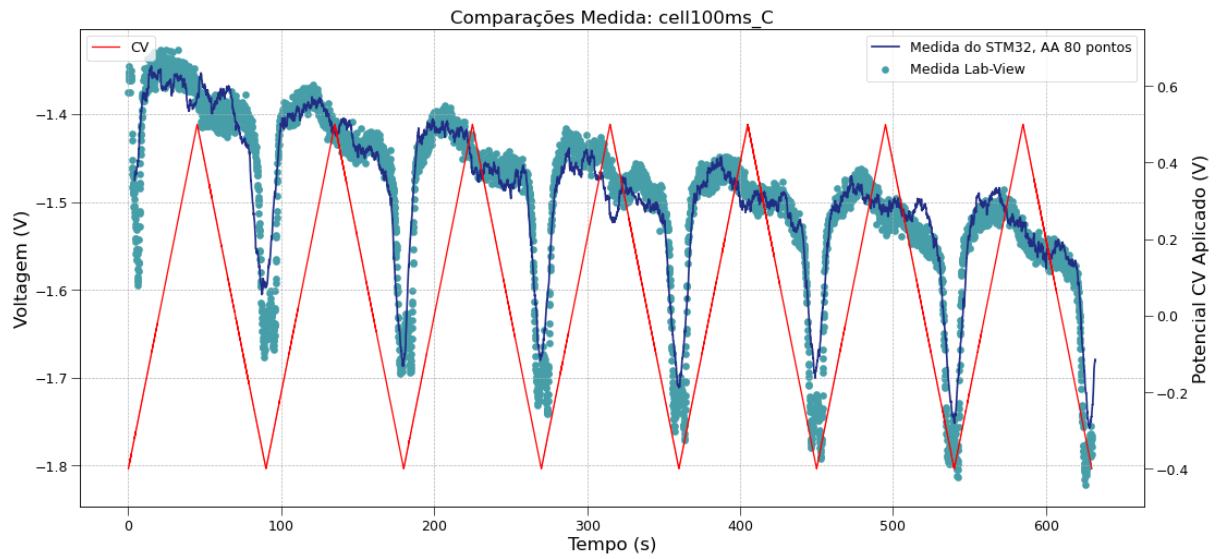
Fonte: Autor.

Figura 32. Medida de 7 ciclos de CV com célula eletroquímica, visualização com pontos (*LabView*) e linha (*STM32*) | AA de 41 pontos.



Fonte: Autor.

Figura 33. Medida de 7 ciclos de CV com célula eletroquímica, visualização com pontos (*LabView*) e linha (*STM32*) | AA de 80 pontos.



Fonte: Autor.

Novamente, verifica-se a redução significativa da amplitude do ruído de uma média móvel de 15 pontos para 80 pontos.

7. CONCLUSÃO

O objetivo principal foi concluído com êxito, pois os resultados mostram que a solução proposta implementada com dispositivo da *STMicroeletronics* foi capaz de medir com um bom desempenho as variações de potencial elétrico presentes nas amostragens. Mais especificamente, foi possível concluir:

- A funcionalidade de medição foi replicada com êxito, pois o conjunto de tecnologias propostas neste trabalho traz uma miniaturização e simplificação das configurações utilizadas em bancada.
- O aumento do tempo de conversão, notável entre as comparações entre os tempos de conversão de 10 ms para 100 ms, ajudou a melhorar a qualidade das medidas e a diminuição do ruído, de forma que facilitou a interpretação dos dados.
- A dependência do tempo de conversão é um fato conhecido em qualquer sistema de instrumentação e está na especificação técnica dos dispositivos da *STMicroeletronics* [5]. É possível ver entre as Figura 19 e Figura 25 a redução de ruído somente devido ao fato do aumento do tempo de conversão.
- Nas medidas com a célula eletroquímica, as variações nos topos dos picos possuem amplitude entre 0,05 e 0,10V. É possível observar que mesmo obtendo as medidas pelo *LabView*, existe uma coleção de pontos nestes topos, o que evidencia a presença de ruído. Como no STM32, a supressão de ruído é de fato mais simples, somado à grande presença de flutuações do sistema, com certeza o dispositivo chegou próximo do limite de hardware para estas pequenas variações. É possível inferir que se consegue captar as mudanças de ciclo (variações na ordem de 0,2 V) do Azul de Metileno, já que são variações mais significativas.

8. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O trabalho tinha como objetivo propor uma solução que viabilizasse a aquisição de dados de forma modularizada e demonstrar o conceito de um possível dispositivo portátil que fosse capaz de replicar a funcionalidade da instrumentação proposta em bancada neste projeto.

De forma a pontuar possíveis implementações e melhorias futuras, seguem as observações abaixo:

- Tendo em vista que parte da instrumentação do sistema de medida consiste também no detector de luz, foi utilizado uma fotomultiplicadora modelo PMTSS como detector de luz. Esse é um detector usado em bancada, mas o sistema de aquisição pode ser usado futuramente com detectores mais simples como, por exemplo, um fotodiodo, algo que pode ser explorado em projetos futuros. Assim como o uso do sistema em outros tipos de medidas que não envolvam experimentos de detecção óptica, mas na coleta de sinais elétricos.
- Possibilidade de implementação bem mais robusta, com tratamento de exceções inteligente e inclusão de outros cenários de medida, sem ter que atualizar o *firmware* (essa funcionalidade é devida a flexibilidade que existe ao implementar um código em um microcontrolador programável, típico de placas de desenvolvimento, não só da *STMicroelectronics*, mas *Arduíno* e outros).
- Possibilidade de acoplar outros tipos de entradas na placa, como os bornes PB-21 para outras configurações de medida analógica.
- Possibilidade da medição de outros sistemas de medidas analógicas, apenas com pequenas adaptações em *firmware*.

Com a robustez na rotina de medidas, é possível melhorar a precisão das medidas com diversos outros métodos e filtros de instrumentação, não somente em software, mas possivelmente em hardware também, complementares para obtenção de resultados mais refinados.

9. REFERÊNCIAS

- [1] Qatamin A. H., Ghithan J. H., Moreno M., Nunn B. M., Jones K. B., Zamborini F. P., Keynton R. S., O'toole M. G., Mendes. S. B., Detection of influenza virus by electrochemical surface plasmon resonance under potential modulation, 2019.
- [2] Pereira M. B., Souza K. S., Horowitz F., Mendes S. B., Desenvolvimento de Tecnologia Portátil para Testes Rápidos do SARS-CoV2 baseada em Ácidos Nucleicos e Ressonância de Plasmon de Superfície sob Modulação Eletroquímica., Porto Alegre.: Universidade Federal do Rio Grande do Sul., 2020.
- [3] Silva G. R. T., Geração De Uma Proposta Viável Para Versão Portátil Do Método De Biodeteção Via Ressonância De Plasmon De Superfície Sob Modulação Eletroquímica, Porto Alegre.: Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2021.
- [4] PMT Transimpedance Amplifier, Thor Labs Tutorials., site: https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=8862. Acessado em fev.-ago. 2021.
- [5] STMicroelectronics, “How to get the best ADC accuracy”.*AN2834 Application Note*.
- [6] MORRIS, Alan S. Measurement and instrumentation principles. 2001.
- [7] Manual do Lock-In SR830, SRS.
- [8] STMicroelectronics, “STM32F302xB/C/D/E and STM32F302x6/8 advanced Arm®-based 32-bit MCUs”.*RM0365 Reference Manual*.
- [9] “Referência LabView,” [Online]. Available: https://www.ni.com/docs/en-US/bundle/labview-digital-filter-design-toolkit-api-ref/page/lvdfdtconcepts/structure_coef_q.html. [Acesso em Outubro 2022].
- [10] RP Photonics Encyclopedia, site: www.rp-photonics.com/photodiodes.html, acessado de fev.-ago. 2021.
- [11] Professor Mauro, Redes de Computadores e suas aplicações na Educação UFRGS., site http://penta2.ufrgs.br/tp951/mauro_PINxAPD.html, domínio da Ufrgs.
- [12] ThorLabs tutorials, https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=285, acessado de fev.-ago. 2021.

- [13] K. Iizuka, Elements of Photonics, For Fiber and Integrated Optics, Vol. 2, Wiley-Interscience (2002).