

# Mestrado Integrado em Engenharia Química

## *Desenvolvimento de sensores de condutividade iónica para aplicação em processos biotecnológicos*

### Dissertação de Mestrado

de

Felipe Raphaeli Afonso

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

realizado em

CeNTI - Centre of Nanotechnology and Smart Materials



Orientador na FEUP: Prof. Manuel Fernando Ribeiro Pereira

Coordenador no CeNTI: Eng. Ana Lúcia Poças e Eng. Ricardo Carvalho



Departamento de Engenharia Química

fevereiro de 2020



## Agradecimentos

Agradeço aos Engenheiros Ana Lúcia Poças e Ricardo Carvalho, orientadores do CeNTI, pelo acompanhamento e apoio durante a realização do trabalho.

À Doutora Joana Fonseca, também do CeNTI, pelo aconselhamento em partes mais teóricas do trabalho relacionados à eletroquímica e ajuda na revisão do presente texto.

Ao resto da equipe do CeNTI, tanto pelo apoio prático no trabalho laboratorial, como pelo acolhimento em um ambiente de trabalho muito agradável e produtivo.

Ao Professor Manuel Fernando R. Pereira, orientador desta dissertação, membro integrado do Laboratório Associado LSRE-LCM financiado por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC): Financiamento Base UIDB/50020/2020; pela supervisão ao longo do trabalho.

Por fim, agradeço este trabalho aos meus pais, minha irmã, amigos e familiares próximos, por todo incentivo e apoio emocional não só durante a realização deste trabalho, como também durante todo o decorrer do curso na universidade.

---



## Resumo

O presente trabalho consistiu no desenvolvimento de um sensor de condutividade iónica, impresso e flexível para ser utilizado em processos de separação de produtos biotecnológicos, de forma a permitir a automatização destes.

Foram estudados os avanços mais recentes para este tipo de sensor, incluindo os diferentes mecanismos de deteção e diferentes tipos de *designs*. Para além disso, foram estudadas as técnicas mais comuns de eletrónica impressa, com ênfase na serigrafia (*screen-printing*); os materiais mais utilizados como substrato, revestimentos e tintas condutoras; e as soluções padrão utilizadas para calibrar este tipo de equipamento.

No desenvolvimento deste sensor, aplicaram-se e analisaram-se duas abordagens: sensores do tipo capacitivo (sem contacto direto com a solução) e sensores do tipo resistivo (em contacto com a solução). A primeira abordagem recaiu na medição da capacidade obtida para cada solução. No entanto, os sensores não foram sensíveis o suficiente relativamente à condutividade das soluções testadas e, portanto, não cumpriram os requisitos mínimos necessários para este tipo de medição. A outra abordagem consistiu na medição da resistência elétrica do sistema eletrodo-solução e, embora tenha apresentado sensibilidade o suficiente para a aplicação desejada, os eletrodos tiveram de ser otimizados a nível de *design*, área de contato com a solução e composição.

O trabalho culminou na produção de um sensor resistivo, com 2 eletrodos de carbono e pistas condutoras de prata impressas e encapsuladas em PET. Este cumpriu as especificações desejadas, tendo sido possível calibrar e determinar a condutividade iónica num intervalo de 0 a  $100 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  com uma resolução de  $0,1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Contudo, o sensor apresenta limitações características do *design* utilizado, apresentando uma calibração linear apenas para valores de condutividade iónica mais baixos (até aproximadamente  $10 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).

**Palavras Chave:** condutividade, serigrafia, eletrónica impressa, *downstream*



## Abstract

The present work consisted in the development of a flexible printed ionic conductivity sensor, to be used in the automation of biotechnological processes.

Recent developments for this kind of sensor, including different detection mechanisms and designs, were studied alongside the most common electronic printing techniques (mainly screen-printing), the most commonly used materials for substrates, coatings, conductive inks and the standard solutions used to calibrate this kind of equipment.

Two different detection principles were tested during the development: measurement of electric capacity (without direct contact between sensor and solution) and measurement of electrical resistance (with direct contact between sensor and solution). The capacity sensors weren't sensitive enough to detect conductivity differences between different standard solutions, so, not fulfilling the requirements for this application, were then abandoned. The resistance sensors, while sensitive enough to conductivity variations, had to be optimized in several parameters, including design, contact area and electrode composition.

This led to the creation of a resistance sensor, with 2 carbon electrodes and conductive silver lines, printed and encapsulated in PET. This sensor met the desired specifications and was able to be calibrated in order to measure the ionic conductivity in the range between 0 and  $100 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ , with a resolution of  $0,1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ . However, the sensor had some limitations, result of the design used, such as having a linear calibration only for low conductivity values (until around  $10 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).

**Keywords:** conductivity, screen-printing, printed electronics, downstream

---



## Declaração

Declaro, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.



Felipe Raphaeli Afonso  
27 de Fevereiro de 2020



# Índice

<b>1</b>	<b>Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1	Enquadramento e Apresentação do Projeto .....	1
1.2	Apresentação da Empresa .....	2
1.3	Contributos do autor para o Trabalho.....	2
1.4	Organização da Tese .....	3
<b>2</b>	<b>Contexto e Estado da Arte .....</b>	<b>5</b>
2.1	Separação cromatográfica.....	5
2.2	Sensorização .....	6
2.3	Técnicas de impressão de sensores .....	9
2.4	<i>Design</i> dos eléctrodos .....	11
<b>3</b>	<b>Materiais e Métodos .....</b>	<b>13</b>
3.1	<b>Materiais .....</b>	<b>13</b>
3.1.1	Substratos .....	13
3.1.2	Tintas Condutoras.....	13
3.1.3	Encapsulantes.....	13
3.1.4	Soluções analisadas .....	13
3.2	<b>Equipamentos.....</b>	<b>14</b>
3.2.1	Desenvolvimento dos sensores.....	14
3.2.2	Caracterização dos sensores .....	14
3.3	<b>Procedimento experimental .....</b>	<b>15</b>
3.3.1	Sensores capacitivos.....	15
3.3.2	Sensores resistivos .....	16
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussão.....</b>	<b>21</b>
4.1	<b>Sensores capacitivos.....</b>	<b>21</b>
4.2	<b>Sensores resistivos.....</b>	<b>23</b>
4.2.1	Sensores interdigitados .....	23
4.2.2	Primeira abordagem - sensores de prata ou carbono.....	26

---

4.2.3	Segunda abordagem - sensores híbridos de carbono sobre prata.....	30
4.2.4	Terceira abordagem - sensores híbridos de aros de prata sobre carbono.....	36
<b>5</b>	<b>Conclusões .....</b>	<b>41</b>
<b>6</b>	<b>Avaliação do trabalho realizado.....</b>	<b>43</b>
6.1	Objetivos Realizados .....	43
6.2	Perspetivas e trabalhos futuros .....	43
6.3	Outros Trabalhos Realizados.....	43
6.4	Apreciação Final .....	43
<b>7</b>	<b>Referências .....</b>	<b>45</b>
<b>Apêndice A - Materiais e métodos .....</b>		<b>49</b>
A.1	Equipamentos.....	49
A.1.1	Desenvolvimento de sensores.....	49
A.1.2	Caracterização de sensores .....	51
A.2	Processo de impressão manual .....	53
A.3	Processo de impressão no equipamento de <i>screen-printing</i> .....	54
A.4	<i>Setup</i> experimental.....	55
A.5	Sensores desenvolvidos ao longo do trabalho .....	57
A.5.1	Sensores capacitivos - primeira abordagem (impressão manual).....	57
A.5.2	Sensores capacitivos - segunda abordagem (impressão por <i>screen-printing</i> ) .....	58
A.5.3	Sensores Resistivos.....	59
<b>Apêndice B - Resultados e Discussão .....</b>		<b>63</b>
B.1	Sensores Capacitivos .....	63
B.1.1	Cálculos para os primeiros sensores capacitivos.....	63
B.1.2	Cálculos para os segundos sensores capacitivos .....	65
B.1.3	Esquema de funcionamento dos sensores capacitivos .....	68
B.2	Sensores resistivos.....	68
B.2.1	Sensor interdigitado de prata - observação ao microscópio.....	68
B.2.2	Sensor interdigitado de prata - soluções de NaCl .....	70
B.2.3	Sensor de impresso de carbono ou prata - gráficos para o LCR.....	70

B.2.4	Sensor impresso híbrido de carbono impresso sobre prata - gráficos para o LCR .....	71
B.2.5	Elétrodo de carbono para uso como padrão no potenciômetro .....	72
B.2.6	Sensor impresso híbrido de carbono impresso sobre prata - gráficos do potenciômetro ....	73
B.2.7	Sensor de aros de prata impressos sobre carbono - gráficos do potenciômetro .....	75
B.2.8	Sensor de aros de prata impressos sobre carbono.....	76
B.2.9	Sensor de aros de prata impressos sobre carbono - cálculo de medida da condutividade de 3 soluções tampão de fosfato.....	77



## Lista de Figuras

<i>Figura 1.1.1 - Crescimento do mercado de produtos de tecnologia de ADN recombinante[2].</i>	1
<i>Figura 2.1.1 - Princípio de atuação de diferentes tipos de cromatografia[adaptada de 11].</i>	6
<i>Figura 2.2.1 - Sensores industriais a) indutivo; b) de 2 elétrodos; c) laboratorial de 4 elétrodos.</i>	8
<i>Figura 2.3.1 - Impressão Roll-to-roll na máquina microFLEX™, instalada no CeNTI.</i>	9
<i>Figura 2.4.1 - Esquema simplificado de funcionamento de sensores a) de contacto; b) indutivo[adaptado de 57].</i>	11
<i>Figura 2.4.2 - Sensor de condutividade sem contacto[adaptado de 37].</i>	12
<i>Figura 3.3.1 - Esquema de impressão na máquina[editado de 11].</i>	16
<i>Figura 3.3.2 - Esquema de construção do segundo design de sensores resistivos.</i>	17
<i>Figura 3.3.3 - Esquema de construção dos sensores híbridos de prata e carbono.</i>	18
<i>Figura 3.3.4 - Esquema de construção do terceiro design dos sensores resistivos a) cobertos com dielétrico; b) encapsulados com PET.</i>	19
<i>Figura 4.1.1 - Resultados de capacidade para os primeiros sensores a) 5 ml; b) 10ml.</i>	21
<i>Figura 4.1.2 - Volumetria com incrementos de 10ml.</i>	22
<i>Figura 4.1.3 - Resultados de capacidade para os segundos sensores a) 5 ml; b) 10ml.</i>	22
<i>Figura 4.2.1 - Degradação do crimp metálico.</i>	24
<i>Figura 4.2.2 - Resultados dos sensores de prata para KCl.</i>	25
<i>Figura 4.2.3 - Sensor de prata escurecido.</i>	25
<i>Figura 4.2.4 - Inversão do escurecimento da prata.</i>	26
<i>Figura 4.2.5 - Design dos sensores resistivos a) carbono; b) prata.</i>	26
<i>Figura 4.2.6 - Gráfico da variação de frequência para o sensor de carbono.</i>	28
<i>Figura 4.2.7 - Variação da resposta do sensor de carbono para a) diferentes frequências; b) diferenças de potencial elétrico.</i>	29
<i>Figura 4.2.8 - Variação da resposta do sensor de prata a) diferentes frequências; b) diferenças de potencial elétrico.</i>	29
<i>Figura 4.2.9 - Design dos sensores resistivos prata/carbono a) com menor área de contacto; b) com maior área de contacto.</i>	30
<i>Figura 4.2.10 - Variação da resposta do sensor de menor área para a) diferentes frequências; b) diferenças de potencial elétrico.</i>	31

<i>Figura 4.2.11 - Variação da resposta do sensor de maior área para a) diferentes frequências; b) diferenças de potencial elétrico.</i>	32
<i>Figura 4.2.12 - Sensores híbridos após uso no LCR a) menor área de contacto; b) maior área de contacto.</i>	32
<i>Figura 4.2.13 - Gráfico de voltametria para o sensor de prata.</i>	33
<i>Figura 4.2.14 - Gráfico de voltametria para o eletrodo de carbono (-2 V a 2 V).</i>	34
<i>Figura 4.2.15 - Gráfico de voltametria para o eletrodo de carbono (-0,2 V a 0,2 V).</i>	34
<i>Figura 4.2.16 - Gráfico de voltametria para o eletrodo de prata/carbono a) novo; b) usado.</i>	35
<i>Figura 4.2.17 - Sensor mais estável de impressão mecânica da prata.</i>	36
<i>Figura 4.2.18 - Design dos eletrodos de prata sobre carbono a) com aros mais espessos; b) com aros mais estreitos.</i>	36
<i>Figura 4.2.19 - Sensor encapsulado com PET.</i>	37
<i>Figura 4.2.20 - Eletrodo com camada de dielétrico.</i>	37
<i>Figura 4.2.21 - Gráfico da condutância medida pelo sensor de prata sobre carbono com aros mais espessos (mS) pela condutividade medida pelo condutímetro comercial (<math>mS \cdot cm^{-1}</math>).</i>	38
<i>Figura 4.2.22 - Gráfico da condutância medida pelo sensor de carbono sobre prata com menor área (mS) pela condutividade medida pelo condutímetro comercial (<math>mS \cdot cm^{-1}</math>).</i>	38
<i>Figura 4.2.23 - Gráfico da curva de calibração para soluções com diferentes valores de condutividade.</i>	39
<i>Figura A.1.1 - Impressora de vinil.</i>	49
<i>Figura A.1.2 - Máquina de corte a laser.</i>	49
<i>Figura A.1.3 - Máquina de screen-printing em leito plano.</i>	50
<i>Figura A.1.4 - Estufa para cura de tintas.</i>	50
<i>Figura A.1.5 - Forno UV.</i>	50
<i>Figura A.1.6 - Picoamperímetro.</i>	51
<i>Figura A.1.7 - Aparelho LCR.</i>	51
<i>Figura A.1.8 - Microscópio ótico.</i>	51
<i>Figura A.1.9 - Potencióstato.</i>	52
<i>Figura A.1.10 - Condutímetro comercial.</i>	52
<i>Figura A.2.1 - Esquema do processo de impressão manual.</i>	53
<i>Figura A.3.1 - Esquema do processo de screen-printing.</i>	54
<i>Figura A.4.1 - Setup de medição para os sensores capacitivos.</i>	55

<i>Figura A.4.2 - Setup de medição para os sensores interdigitados resistivos. ....</i>	<i>55</i>
<i>Figura A.4.3 - Setup de medição para os sensores resistivos utilizando o LCR. ....</i>	<i>56</i>
<i>Figura B.1.1 - Esquema de funcionamento dos sensores capacitivos. ....</i>	<i>68</i>
<i>Figura B.2.1 - Eléctrodo de prata interdigitado a) não usado; b) usado (primeira abordagem, com mancha verde). ....</i>	<i>68</i>
<i>Figura B.2.2 - Crimp degradado após testar o sensor resistivo interdigitado (que apresentou a mancha verde depois). ....</i>	<i>68</i>
<i>Figura B.2.3 - Crimp metálico a) antes do overnight na solução de KCl 3 M; b) depois do overnight na solução de KCl 3 M. ....</i>	<i>69</i>
<i>Figura B.2.4- Eléctrodo de prata resistivo interdigitado a) antes dos testes com multímetro; b) depois dos testes com multímetro. ....</i>	<i>69</i>
<i>Figura B.2.5 - Crimp metálico após teste do sensor de prata resistivo interdigitado. ....</i>	<i>69</i>
<i>Figura B.2.6 - Resultados dos sensores de prata para NaCl.....</i>	<i>70</i>
<i>Figura B.2.7 - Gráfico da resistência do circuito solução-sensor de carbono para diferentes valores de diferença de potencial eléctrico. ....</i>	<i>70</i>
<i>Figura B.2.8 - Gráfico da resistência do circuito solução-sensor de prata para diferentes frequências. ....</i>	<i>70</i>
<i>Figura B.2.9 - Gráfico da resistência do circuito solução-sensor de prata para diferentes valores de diferença de potencial eléctrico. ....</i>	<i>71</i>
<i>Figura B.2.10 - Gráfico da resistência da solução para diferentes frequências para o sensor de prata/carbono com menor área.....</i>	<i>71</i>
<i>Figura B.2.11 - Gráfico da resistência da solução para diferentes valores de diferença de potencial eléctrico para o sensor de prata/carbono com menor área. ....</i>	<i>71</i>
<i>Figura B.2.12 - Gráfico da resistência da solução para diferentes frequências para o sensor de prata/carbono com maior área. ....</i>	<i>72</i>
<i>Figura B.2.13 - Gráfico da resistência da solução para diferentes valores de diferença de potencial eléctrico para o sensor de prata/carbono com maior área. ....</i>	<i>72</i>
<i>Figura B.2.14 - Eléctrodo de carbono usado como padrão no potencióstato ....</i>	<i>72</i>
<i>Figura B.2.15- Gráfico de voltametria para o sensor de carbono impresso manualmente de maior área e curado a 90 °C.....</i>	<i>73</i>
<i>Figura B.2.16 - Gráfico de voltametria para o sensor de carbono impresso mecanicamente de maior área e curado a 90 °C. ....</i>	<i>73</i>
<i>Figura B.2.17 - Gráfico de voltametria para o sensor de carbono impresso mecanicamente de menor área e curado a 90 °C. ....</i>	<i>73</i>

---

<i>Figura B.2.18 - Gráfico de voltametria para o sensor de carbono impresso manualmente de maior área e curado a temperatura ambiente. ....</i>	<i>74</i>
<i>Figura B.2.19 - Gráfico de voltametria para o sensor de carbono impresso mecanicamente de maior área e curado a temperatura ambiente. ....</i>	<i>74</i>
<i>Figura B.2.20 - Gráfico de voltametria para o sensor de carbono impresso manualmente de menor área e curado a temperatura ambiente. ....</i>	<i>74</i>
<i>Figura B.2.21 - Gráfico de voltametria para o sensor de carbono impresso mecanicamente de menor área e curado a temperatura ambiente. ....</i>	<i>75</i>
<i>Figura B.2.22 - Gráfico de voltametria para o sensor com aros mais espessos encapsulado com PET... </i>	<i>75</i>
<i>Figura B.2.23 - Gráfico de voltametria para o sensor com aros mais finos encapsulado com PET. ....</i>	<i>75</i>
<i>Figura B.2.24 - Gráfico de voltametria para o sensor com aros mais espessos coberto com dielétrico. </i>	<i>76</i>
<i>Figura B.2.25 - Gráfico de voltametria para o sensor com aros mais finos coberto com dielétrico. ....</i>	<i>76</i>
<i>Figura B.2.26 - Comparação do trajeto de cargas através da camada de carbono a) da abordagem 2; b) da abordagem 3. ....</i>	<i>76</i>

## Lista de Tabelas

<i>Tabela 1 - Exemplos de sensores disponíveis comercialmente.....</i>	<i>7</i>
<i>Tabela 2 - Exemplos de sensores desenvolvidos em escala laboratorial. ....</i>	<i>8</i>
<i>Tabela 3 - Valores de resistência medidos para o sensor de carbono.....</i>	<i>28</i>
<i>Tabela 4 - Parâmetros da curva de calibração da Figura 4.2.23.....</i>	<i>39</i>
<i>Tabela 5 - Comparação entre a condutividade medida pelo sensor comercial e pelo sensor desenvolvido.....</i>	<i>40</i>
<i>Tabela 6 - Designs da primeira abordagem dos sensores capacitivos. ....</i>	<i>57</i>
<i>Tabela 7 - Desenhos da segunda abordagem dos sensores capacitivos. Impressão por screen-printing. ....</i>	<i>58</i>
<i>Tabela 8 - Abordagens testadas para os sensores resistivos. Impressão manual. ....</i>	<i>59</i>
<i>Tabela 9 - Abordagens testadas para os sensores resistivos. Impressão por screen-printing.....</i>	<i>60</i>
<i>Tabela 10 - Abordagens testadas para os sensores resistivos. Impressão por screen-printing (continuação).....</i>	<i>61</i>
<i>Tabela 11 - Média das medições do sensor de Design A para 5 ml de solução.....</i>	<i>63</i>
<i>Tabela 12 - Resultados da Anova para o Design A para 5 ml de solução.....</i>	<i>63</i>
<i>Tabela 13 - Média das medições do sensor de Design B para 5 ml de solução.....</i>	<i>64</i>
<i>Tabela 14 - Resultados da Anova para o Design B para 5 ml de solução.....</i>	<i>64</i>
<i>Tabela 15 - Média das medições do sensor de Design C para 5 ml de solução.....</i>	<i>64</i>
<i>Tabela 16 - Resultados da Anova para o Design C para 5 ml de solução.....</i>	<i>64</i>
<i>Tabela 17 - Média das medições do sensor de Design A para 10 ml de solução.....</i>	<i>64</i>
<i>Tabela 18 - Resultados da Anova para o Design A para 10 ml de solução.....</i>	<i>64</i>
<i>Tabela 19 - Média das medições do sensor de Design B para 10 ml de solução.....</i>	<i>65</i>
<i>Tabela 20 - Resultados da Anova para o Design B para 10 ml de solução.....</i>	<i>65</i>
<i>Tabela 21 - Média das medições do sensor de Design C para 10 ml de solução.....</i>	<i>65</i>
<i>Tabela 22 - Resultados da Anova para o Design C para 10 ml de solução.....</i>	<i>65</i>
<i>Tabela 23 - Média das medições do sensor de Design 1 para 5 ml de solução.....</i>	<i>65</i>
<i>Tabela 24 - Resultados da Anova para o Design 1 para 5 ml de solução.....</i>	<i>65</i>
<i>Tabela 25 - Média das medições do sensor de Design 2 para 5 ml de solução.....</i>	<i>66</i>
<i>Tabela 26 - Resultados da Anova para o Design 2 para 5 ml de solução.....</i>	<i>66</i>
<i>Tabela 27 - Média das medições do sensor de Design 3 para 5 ml de solução.....</i>	<i>66</i>

---

<i>Tabela 28 - Resultados da Anova para o Design 3 para 5 ml de solução .....</i>	<i>66</i>
<i>Tabela 29 - Média das medições do sensor de Design 4 para 5 ml de solução .....</i>	<i>66</i>
<i>Tabela 30 - Resultados da Anova para o Design 4 para 5 ml de solução .....</i>	<i>66</i>
<i>Tabela 31 - Média das medições do sensor de Design 1 para 10 ml de solução.....</i>	<i>66</i>
<i>Tabela 32 - Resultados da Anova para o Design 1 para 10 ml de solução .....</i>	<i>67</i>
<i>Tabela 33 - Média das medições do sensor de Design 2 para 10 ml de solução.....</i>	<i>67</i>
<i>Tabela 34 - Resultados da Anova para o Design 2 para 10 ml de solução .....</i>	<i>67</i>
<i>Tabela 35 - Média das medições do sensor de Design 3 para 10 ml de solução.....</i>	<i>67</i>
<i>Tabela 36 - Resultados da Anova para o Design 3 para 10 ml de solução .....</i>	<i>67</i>
<i>Tabela 37 - Média das medições do sensor de Design 4 para 10 ml de solução.....</i>	<i>67</i>
<i>Tabela 38 - Resultados da Anova para o Design 4 para 10 ml de solução .....</i>	<i>67</i>
<i>Tabela 39 - Valores médios medidos pelo LCR para as soluções tampão de pH, utilizando o sensor de aros de prata impressos sobre carbono.....</i>	<i>77</i>
<i>Tabela 40 - Condutividade medida pelo condutímetro e pelo sensor desenvolvido. ....</i>	<i>77</i>

## Notação e Glossário

$A$	Área do condutor	$m^2$
$L$	Comprimento do condutor	$m$
$R$	Resistência elétrica	$\Omega$
$G$	Condutância elétrica	$S$
$K_{cell}$	Constante de célula do sensor	$m^{-1}$
$V$	Diferença de potencial elétrico	$V$

### Letras gregas

$\sigma$	Condutividade elétrica
$\rho$	Resistividade elétrica
$\Omega$	Ohm (unidade de medida de resistência elétrica)

### Lista de Siglas

ADN	Ácido desoxirribonucleico
SS 316L	Aço inoxidável tipo 316L ( <i>Stainless steel Type 316L</i> )
HA-C22	<i>Hastelloy C22</i>
Ref.	Referências
PET	Polietileno tereftalato
KCl	Cloreto de Potássio
NaCl	Cloreto de Sódio
PEEK	Poliéter éter cetona ( <i>polyether ether ketone</i> )
PFA	Perfluoroalcoxi alceno ( <i>perfluoroalkoxy alkane</i> )
CAD	Desenho assistido por computador ( <i>Computer aided drawing</i> )
UV	Ultravioleta
M	Molar (unidade de medida de concentração molecular; número de mols por litro)



# 1 Introdução

## 1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto

Nas últimas décadas, os processos biotecnológicos conquistaram espaço no contexto da indústria química, devido tanto à variedade de produtos que podem ser formados a partir de uma matriz biológica, como enzimas e as suas inúmeras e específicas funções, como devido às condições de produção, consideravelmente menos extremas do que as de um reator químico tradicional. Quando comparados aos processos tradicionais da indústria, também são bastante mais sustentáveis, tendo um impacto ambiental menor do ponto de vista processual, justamente por se tratar de adaptações de reações e mecanismos naturais. Por melhores que sejam as perspectivas, há ainda vários desafios a serem ultrapassados, como os baixos rendimentos e custos relativamente elevados de produção.

Dos produtos que podem ser produzidos somente por via biológica, os anticorpos monoclonais constituem uma grande oportunidade de investimento tecnológico, pelo uso no tratamento de diferentes variedades de cancro e desenvolvimento de novos medicamentos para outras doenças crónicas. Atualmente já constituem uma indústria bilionária, com previsões que excedem os 100 mil milhões de dólares em 2020[1]. Um dos produtos obtidos por via biotecnológica, Bevacizumab ou Avastin[2], agente que reduz o efeito de um fator de crescimento de vasos sanguíneos e, portanto, retarda o crescimento de tumores[3]; teve, por exemplo, vendas superiores a 6 mil milhões de dólares em 2013, como apresentado na Figura 1.1.1.

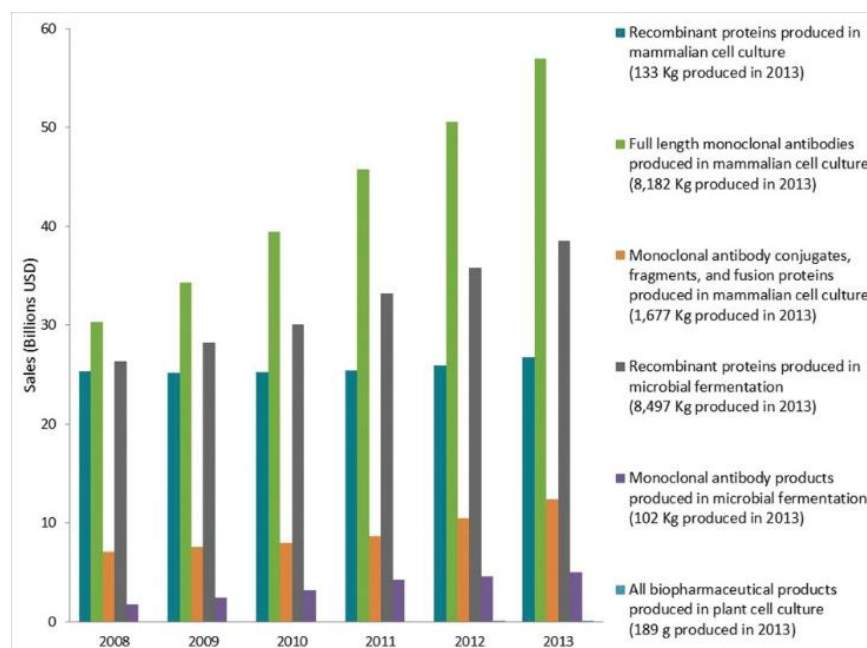


Figura 1.1.1 - Crescimento do mercado de produtos de tecnologia de ADN recombinante[2].

A função específica e o tipo de aplicação, como medicamentos para doenças graves, exige que este tipo de molécula seja submetida a um processo de *downstreaming* bastante complexo e dispendioso, envolvendo diálises, filtrações antivírus e, especialmente, cromatografias, sendo este um dos processos mais específicos, com resoluções muito elevadas[4].

Neste contexto, o presente trabalho insere-se dentro de um projeto de automatização deste tipo de processo de produção, mais especificamente no desenvolvimento de um sensor de condutividade iónica para monitorização das correntes de entrada e saída de uma série de cromatografias. Havendo interesse em minimizar os custos de produção e de material, optou-se pelo fabrico de sensores através de tecnologias de eletrónica impressa, mais concretamente, pela técnica de serigrafia (*screen-printing*). As especificações do sensor incluem a medição numa gama de valores de 0 a 100 mS·cm<sup>-1</sup> e com uma resolução de 0,1 mS·cm<sup>-1</sup>. Também deve ser adequado para utilização em tubos *Falcon* de 50 ml e em temperatura controlada (21 °C).

## 1.2 Apresentação da Empresa

O trabalho foi realizado no CeNTI - Centro de Nanotecnologia e Materiais Técnicos, Funcionais e Inteligentes, localizado em Vila Nova de Famalicão e fundado em 2006 pela parceria da Universidade do Porto, da Universidade do Minho, da Universidade de Aveiro, do CITEVE (Centro Tecnológico das Indústrias Têxtil e do Vestuário de Portugal), doCTIC (Centro Tecnológico das Indústrias do Couro) e do CEIIA (Centro para a Excelência e Inovação na Indústria Automóvel). É um instituto de Investigação e Desenvolvimento Tecnológico (I&DT) privado sem fins lucrativos, com principal objetivo o desenvolvimento de novos produtos de alto valor acrescentado e a implementação de novas tecnologias em produtos mais tradicionais.

Sua área de atuação principal é o desenvolvimento de novos materiais e tecnologias inteligentes, desde as fases de teste até o apoio ao *scale-up*, com especial foco para eletrónica impressa, materiais funcionais e polímeros. Está envolvido em diversos projetos tanto a nível nacional e internacional de desenvolvimento e integração tecnológica até mesmo à escala industrial.

## 1.3 Contributos do autor para o Trabalho

Como contributos para o trabalho, pesquisei sobre os princípios de funcionamento de um sensor de condutividade e, ao comparar com o que era conhecido dos disponíveis comercialmente, ajudei a projetar um circuito impresso que realizasse função semelhante. A impressão manual dos sensores e todos os testes apresentados neste documento foram

realizados por mim, com eventual auxílio dos orientadores e responsáveis pelos equipamentos da empresa.

## 1.4 Organização da Tese

O presente documento encontra-se dividido em sete capítulos, estes organizados em subsecções.

O atual capítulo de **Introdução** serve para apresentar e contextualizar o trabalho realizado, bem como a empresa onde este decorreu, destacando-se os contributos dos envolvidos.

Imediatamente a seguir, o **Estado da arte** serve para compilar o que se encontra atualmente documentado sobre o tema e os avanços nesta área, com especial destaque para os produtos disponíveis no mercado e como o sensor desenvolvido neste trabalho se distingue dos demais.

O capítulo seguinte, **Materiais e Métodos** encontra-se dividido na secção de Materiais, na qual são apresentados os substratos, tintas, encapsulantes e soluções químicas utilizados no decorrer do projeto; na secção de Equipamentos, que agrupa aqueles usados tanto na construção dos sensores, como na sua caracterização e também de outros materiais; e na secção de Procedimento experimental, onde é explicado em detalhe o trabalho prático realizado.

No capítulo de **Resultados e Discussão**, são expostos os dados recolhidos durante o projeto, contextualizando-os com a atividade laboratorial e relacionando-os com o conhecimento teórico e expectativas.

O quinto capítulo, **Conclusões**, trata de concluir a discussão apresentada e fazer o veredito final sobre a viabilidade do sensor desenvolvido, bem como descrever o melhor *design* dos que foram idealizados.

Na **Avaliação do trabalho realizado**, são apontados os objetivos do projeto que foram atingidos, além de serem brevemente descritas as perspetivas futuras para a continuação do trabalho, refletindo-se também sobre a qualidade deste.

Por fim, o capítulo de **Referências**, compila a bibliografia utilizada como base teórica para o desenvolvimento e avaliação do sensor.



## 2 Contexto e Estado da Arte

### 2.1 Separação cromatográfica

A aplicação do sensor desenvolvido foi direcionada para o controle de processos de separação de produtos biotecnológicos. Tendo em conta que a maioria desses são proteínas, o processo de produção deve ser apropriado para evitar a desnaturação destas moléculas, especialmente sensíveis. Considerando também o baixo rendimento das reações biológicas e o valor elevado do produto final, é de vital importância que os processos de purificação implementados sejam eficientes nas condições específicas em que estas moléculas não desnaturam. O consenso para tais necessidades é o uso de uma série de diferentes tipos de cromatografia[5], [6].

No caso da cromatografia de afinidade, é a coluna que realiza a maior parte da purificação, através do princípio de ligação enzima-substrato, no qual uma matriz de resina com um agente ligante, geralmente uma proteína ou parte dela, fixa o produto de interesse quando este atravessa a coluna. Devido à interação específica com a molécula desejada, boa parte desta fica retida e pode ser retirada depois por meio de uma solução eluente, que entra em competição com a proteína de interesse ou altera as propriedades do ligante[7]. Uma das principais formas de aplicação prática é o método da proteína A[8], no qual se utiliza como agente específico uma proteína da parede celular de *Staphylococcus aureus*, que se liga à Imunoglobulina G, um tipo de anticorpo[9], [10].

Além do produto de interesse, apenas partes do material ligante, vestígios de material genético e algumas impurezas passam para a próxima etapa, uma cromatografia de permuta aniônica. Esta implica o recurso a uma matriz eletricamente carregada a determinado pH, à qual se liga o produto, que tem carga nessas condições[11]. Em seguida, diferentes soluções salinas atravessam a coluna para libertar o que estiver retido, de forma semelhante ao eluente da cromatografia de afinidade, diferenciando-se apenas no princípio teórico aplicado: neste caso, a força da ligação iônica ao invés da força de interação intermolecular, que possibilita a separação[12]. Neste processo a solução resultante contém apenas o anticorpo de interesse, a solução salina, material parcialmente degradado e, possivelmente, vestígios virais. A purificação é finalizada com uma separação por diferença de tamanho molecular[4] numa coluna de matriz porosa que permite apenas a passagem dessas pequenas moléculas, retendo a molécula de interesse em solução aquosa[13].

Os princípios de funcionamento de tais equipamentos são ilustrados de forma simplificada na Figura 2.1.1, juntamente com os da separação por interação hidrofóbica e por fase reversa. Ambas fazem uso da maior afinidade entre a molécula de interesse e a matriz sólida hidrofóbica, e na progressiva diminuição de tal afinidade pela passagem de um eluente, até

este arrastar o produto consigo. A diferença entre estes dois processos é que a cromatografia de fase reversa requer uso de solventes orgânicos para reverter as interações mais fortes, o que pode causar desnaturação proteica. Portanto, este processo de separação não é utilizado industrialmente, sendo limitado ao uso em análises laboratoriais[14].



Figura 2.1.1 - Princípio de atuação de diferentes tipos de cromatografia[adaptada de 11].

## 2.2 Sensorização

Devido à sensibilidade do produto e às condições de funcionamento dos processos de separação, principalmente o de troca iônica, tem de existir especial cuidado com os valores de pH e atividade do meio. De forma a controlar e monitorizar tais processos, torna-se necessário o uso de equipamentos de sensorização com elevada sensibilidade. Historicamente, os iões são detetados por condutividade utilizando-se um supressor iônico para colunas de permuta iônica[16], que se baseia no uso de uma segunda coluna carregada com os iões de carga oposta, de forma a neutralizar a carga do eluente e, assim, reduzir o ruído de fundo para uma medida mais precisa[17]. Porém, tal tratamento, além de aumentar ainda mais o tempo processual e implicar o uso de outro equipamento, pode também comprometer a estrutura dos produtos biotecnológicos pela mudança brusca na atividade do meio.

Outra forma de deteção que tem ganho popularidade é o uso de sensores baseados no princípio de afinidade de proteínas adsorvidas na superfície detetora e na geração de um sinal provocado pela mudança nas suas propriedades eletromecânicas[18][19]. Ou seja, utilizam enzimas específicas ou anticorpos monoclonais sintetizados e purificados para ligarem exclusivamente ao tipo de produto de interesse[20][21]. Para contornar os problemas de adesão e custos mais elevados de produção, foi estudado o uso de polímeros sintetizados com sítios de ligação que se comportam como o modelo chave-fechadura das enzimas. O desenvolvimento deste tipo de material traz também vantagens na própria produção e aplicação, como melhores propriedades térmicas e mecânicas e condições processuais menos exigentes e, por isso, melhor toleradas por proteínas. Também foi reportada a impressão, em sílica, de ligantes para grupos funcionais aromáticos[22].

Tendo em consideração que não há necessidade de detecção molecular específica para o presente trabalho, tal tipo de sensor não pode ser usado para comparação. Contudo, os métodos de produção e os materiais publicados são úteis como referências futuras para o trabalho desenvolvido. Com isto, dirige-se novamente a atenção para o desenvolvimento de um sensor de condutividade iônica, para aplicação direta nas soluções de processos biotecnológicos, sem utilizar procedimentos de supressão iônica. Sensores de impedância, por exemplo, têm potencial de serem aplicados para a determinação de uma grande variedade de parâmetros de suspensões celulares[23]. Também tem sido estudada a sua aplicação para incorporação no próprio equipamento de cromatografia iônica [24], embora numa escala muito menor do que a do atual projeto. As Tabelas 1 e 2 apresentam, respetivamente, alguns dos modelos disponíveis comercialmente e avanços no desenvolvimento de futuros dispositivos de detecção.

Tabela 1 - Exemplos de sensores disponíveis comercialmente.

Tipo de sensor	Geometria do sensor	Material do eletrodo	Resolução	Sensibilidade	Aplicação	Ref.
Indutivo	“Anel indutivo”	Cobre protegido por PEEK,PFA ou vidro	0-2000 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	5% valor medido $\pm 25 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	Processos químicos industriais com condições mais agressivas	[25]
2 eletrodos	Célula com eletrodos paralelos	Titânio ou SS 316L	0-10000 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$	1% valor medido	Água pura e ultrapura	[26]
4 eletrodos	Célula com eletrodos paralelos	SS 316L ou HA-C22	0-650 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	1% valor medido	Água pura, ultrapura e processos químicos sensíveis	[26]
4 eletrodos	Célula com eletrodos paralelos	Grafite	10 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ -200 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	0,5% do valor medido $\pm 1$ dígito[27]	Análise laboratorial de soluções aquosas	[28]

Dos modelos disponíveis comercialmente, sejam para uso industrial ou laboratorial, a maior parte consiste em módulos cilíndricos com um eletrodo na ponta que, ao ser mergulhado na solução, regista um sinal que é tratado por um equipamento associado, o qual fornece o valor de condutividade. Como exemplo de aparelhos utilizados em processos industriais, foram apresentados as séries de modelos indutivos InPro 7250 *Conductivity Sensor* e de 2 eletrodos InPro 7000 *Conductivity Sensor* (Figura 2.2.1), bem como a série InPro 7100 *Conductivity Sensor*, com 4 eletrodos; todos da Mettler Toledo[29]. Para aplicações laboratoriais, o equipamento Orion Star A212, da Thermo Scientific[27] (Figura 2.2.1), é avaliado a partir de 1340 €, contabilizando a sonda de detecção. Tendo estes sensores aproximadamente 30 mm de

comprimento e 12 mm de diâmetro, além de cabos de suporte com mais de 75 mm de comprimento, torna-se limitada sua aplicação para volumes mais elevados. A instalação de tais peças rígidas pode complicar o desenvolvimento de um dispositivo automático de análise laboratorial.



Figura 2.2.1 - Sensores industriais a) indutivo; b) de 2 elétrodos; c) laboratorial de 4 elétrodos.

Tabela 2 - Exemplos de sensores desenvolvidos em escala laboratorial.

Tipo de sensor	Geometria do sensor	Material do elétrodo	Tecnologia	Resolução	Aplicação	Ref.
Não indutivo	Interdigitado	Platina	Screen-printing	0 - 15 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	Monitorização de crescimento celular	[30]
Não indutivo	Interdigitado	Platina	Screen-printing	2 - 20 mS	Monitorização de crescimento celular	[31]
4 elétrodos	4 elétrodos paralelos em um plano	Platina	Micro fabrico	0,35 - 12,00 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	Avaliação de soluções aquosas, como vinho	[32] [33] [34]
4 elétrodos	Círculos concêntricos em um plano	Ouro e platina	Micro fabrico	0 - 0,015 S	Avaliação de água em ambientes marinhos	[35]
Indutivo	Anéis indutivos	SS316 L	Outro	0 - 200 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	Avaliação de fluidos em tubagens industriais	[36]
Não indutivo	Interdigitado	Platina	Deposição	20 $\mu\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ - 2,5 $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$	Avaliação de soluções de baixa condutividade	[37]
2 elétrodos	Interdigitado	Prata	Inkjet-printing	0 - 2401 $\Omega$	Determinação de amônia na respiração humana	[38]

Embora a tecnologia de sensores de condutividade seja muito conhecida e aplicada, há relativamente pouco desenvolvimento recente reportado na literatura, especialmente sobre sensores de condutividade produzidos por processos de impressão. Os sensores de moléculas ou iões específicos constituem grande parte do que é atualmente estudado e publicado[39].

Além disso, os estudos em escala laboratorial centraram-se no uso de materiais consideravelmente valiosos, como tintas de ouro e platina, o que impossibilita a sua produção em larga escala, e limita a sua aplicação. Também foi verificado que a maior parte desses circuitos utilizava substratos cerâmicos como suporte, ou seja, apresentavam menor flexibilidade do que se fosse utilizado uma base polimérica.

Para a aplicação desejada, tanto os sensores comerciais como os que estão em desenvolvimento por grupos de investigação não cumprem todos os requisitos necessários. Nomeadamente a flexibilidade e dimensões reduzidas para a instalação em sistemas robóticos, leitura em volumes reduzidos, o uso de materiais menos dispendiosos e que possam ser melhor inseridos num ciclo de reutilização e reciclagem, e a resolução desejada para as leituras a serem realizadas, 0 - 100 mS·cm<sup>-1</sup> com resolução de 0,1 mS·cm<sup>-1</sup>.

### 2.3 Técnicas de impressão de sensores

Tendo também em vista a integração nos próprios processos e equipamentos, investiu-se em sensores descartáveis e flexíveis, associados a técnicas de eletrónica impressa, já bastante estudada para a aplicação em inúmeras áreas, como a medicina, informática e sistemas de comunicação[40]. No entanto, ainda há vários desafios a ultrapassar antes desta tecnologia se tornar o padrão para a produção de circuitos eletrónicos, principalmente na mudança de escala laboratorial para um protótipo e, eventualmente, para indústria. Para tal, têm de se adaptar as técnicas aplicadas em laboratório para o processo “*Roll-to-Roll*”, o qual consiste na impressão sobre um filme flexível contínuo utilizando-se um rolo de suporte e outro que aplica a tinta condutora[41], [42] (Figura 2.3.1). Embora atualmente as técnicas de impressão por contacto direto sejam as mais apropriadas para o processo em contínuo[43], há maior interesse em estudar impressão por jatos de tinta (*inkjet printing*) ou por tela (serigrafia ou *screen-printing*), pela familiaridade de aplicação e poupança de material.



Figura 2.3.1 - Impressão Roll-to-roll na máquina microFLEX™, instalada no CeNTI.

A técnica de *inkjet printing* consiste na dispersão de um jato de tinta sobre uma determinada superfície, controlado por um pulso eletromagnético, piezoelétrico ou térmico. Ajustando-se digitalmente a intensidade e frequência desse pulso, é possível obter espessuras muito reduzidas e padrões bastante precisos. Para além disso, esta tecnologia é versátil na medida em que permite mudar facilmente o *design* do circuito, sendo apenas necessário programar o novo desenho. Tais características provaram ser atrativas para o *design* de sensores e protótipos, quando há necessidade de produzir sensores com geometrias diferentes num curto intervalo de tempo e com o menor gasto de material possível [44]. Contudo, há alguns problemas a ter em consideração, como as temperaturas elevadas de cura das tintas mais comumente utilizadas, que inviabilizam o uso de Polietileno tereftalato (PET), como substrato para os circuitos impressos [45], as baixas velocidades de dispersão e a possibilidade de haver um entupimento do jato de tinta, o que impediria um processo em contínuo[46].

O *screen-printing* é uma técnica na qual se desenha os *designs* dos elétrodos numa tela permeável à tinta condutora. É possível controlar a porosidade da malha da tela (*mesh*) a fim de se adaptar o processo para diferentes espessuras de tintas. A impressão inicia-se com a passagem de uma racla para pressurizar a tinta, esta fica impressa sobre a superfície desejada. O processo é bastante simples, pouco dispendioso e de alta reprodutibilidade[47], uma vez que, após a produção de uma tela com o desenho otimizado, este pode ser usado inúmeras vezes, sofrendo pouco desgaste, como também é possível testar padrões diferentes num mesmo molde e outros tipos de tintas[48]. Por estas razões, é uma das técnicas mais utilizadas para escala de protótipos e até mesmo já em nível industrial, embora ainda maioritariamente por partidas (*batches*) do mesmo molde. A adaptação para *Roll-to-Roll* é possível, porém a limpeza e reaproveitamento da tinta são complicados devido à dificuldade em se manipular o interior do rolo comparativamente com a tela[49].

Considerando a aplicação para sensorização, é uma tecnologia com bastante utilização em escala laboratorial, principalmente no desenvolvimento e produção de biosensores, pela facilidade em depositar camadas de diferentes materiais a um custo reduzido. Nos últimos anos, vários estudos têm sido realizados de forma a testar uma diversidade de substratos, tintas, configurações e geometria de elétrodos, de forma a projetar sensores cada vez melhores e mais adequados a determinadas aplicações[50]. Empresas como a Metrohms[51] e Zimmer&Peacock[52] disponibilizam vastos catálogos de sensores impressos em substratos de cerâmica (alumina) para aplicação laboratorial para diferentes fins, desde servir como base para adsorção enzimática como para determinar a própria condutividade do meio como sensores resistivos. Os sensores mais simples da Zimmer&Peacock custam a partir de 45 €, todos têm dimensões de 30 mm x 10 mm x 0,635 mm.

## 2.4 Design dos elétrodos

Os sensores de condutividade, em particular, podem apresentar uma variedade de *designs* e configurações, dependendo da função pretendida, da sensibilidade necessária e das limitações geométricas do sistema em que estão instalados. Há duas formas de medir a condutividade elétrica: sensores de contacto e sensores indutivos ou toroidais[53]. Os primeiros aplicam diretamente uma determinada diferença de potencial eléctrico na solução a ser analisada, de forma a criar uma corrente eléctrica por movimentação dos iões dissolvidos e usam esta medida para calcular a resistência do meio. Podem ser constituídos por 2 elétrodos, duas barras paralelas com um amperímetro que regista a corrente gerada na solução, ou por 4 elétrodos. Nesta configuração é adicionado um par de elétrodos entre os que geram a movimentação iónica, para medir a tensão eléctrica, pouco afetada pelo efeito de repulsão de iões com mesma carga. Assim, estes sensores calculam indiretamente a resistência daquela secção[54].

Os sensores indutivos, embora não tenham a mesma sensibilidade e precisão, não precisam de estar em contacto com o meio, o que pode mostrar-se vantajoso nos casos em que o meio seja corrosivo para o circuito, ou quando se pretende analisar um fluido em movimento e não é possível impedir ou dividir o fluxo, como no caso de sensores para canais de microfluidos. Para isto, é gerada uma corrente eléctrica alternada numa bobina ou num eléctrodo, a qual produz um campo eletromagnético no fluido em questão, induzindo neste uma corrente eléctrica. Esta, por sua vez, gera outro campo eletromagnético que irá induzir numa segunda bobina outra corrente eléctrica. Se a frequência da corrente for suficientemente elevada, a resistência das paredes do recipiente, que funcionam como um condensador, torna-se baixa o suficiente para poder ser desprezada e a corrente eléctrica medida é considerada exclusivamente função direta da resistência do fluido[55].

A diferença entre ambos os tipos de sensores de condutividade é ilustrada na Figura 2.4.1, enquanto o circuito equivalente de um sensor indutivo projetado para veios com escoamento de fluidos é apresentado na Figura 2.4.2.

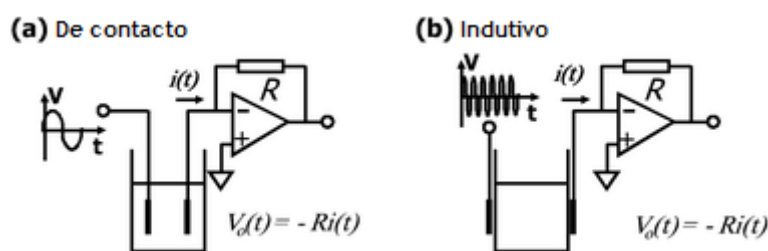


Figura 2.4.1 - Esquema simplificado de funcionamento de sensores a) de contacto; b) indutivo[adaptado de 57].

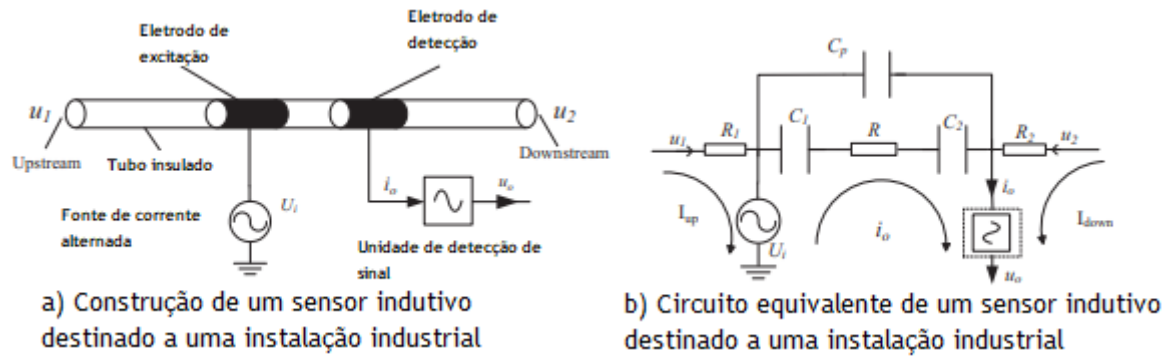


Figura 2.4.2 - Sensor de condutividade sem contacto [adaptado de 37].

Outras configurações baseadas nestes dois tipos de sensores podem apresentar vantagens em relação aos *designs* mais comuns. Por exemplo, os sensores interdigitados, sejam capacitivos ou resistivos, são notoriamente sensíveis pela maior área dos eletrodos numa dimensão reduzida, o que os torna mais indicados para aplicações em que o tamanho é uma variável crítica. As próprias dimensões dos eletrodos e o seu espaçamento afetam o comportamento do sensor, podendo ser usados para determinar a região de valores que se pretende estudar, alterando assim a constante de célula [37], [57].

Considerando o que foi compilado nas Tabelas 1 e 2, a maior parte dos sensores comerciais possuem 2 ou 4 eletrodos, o que foi suportado pelos artigos estudados. Este *design* é consideravelmente simples e fácil de otimizar, por ter apenas dois principais parâmetros geométricos que afetam o valor medido: a área dos eletrodos e a distância entre eles. Devido a esta simplicidade, também pode ser fabricado sem muita preocupação com a precisão da impressão, o que facilita o processo de fabrico do sensor. Por essas razões, este *design* mostra-se adequado para o objetivo do projeto de desenvolver um sensor a baixo custo.

## 3 Materiais e Métodos

### 3.1 Materiais

#### 3.1.1 Substratos

Historicamente a impressão de circuitos eletrônicos é realizada sobre substratos cerâmicos, como o óxido de alumínio[58][59]. O crescente interesse no fabrico e implementação de circuitos flexíveis, desencadeou a necessidade de estudar outros substratos, como diferentes polímeros e até mesmo papel[60]. Neste contexto, o PET foi escolhido como substrato a ser utilizado devido à sua elevada flexibilidade e resistência mecânica, espessura reduzida [61], [62], compatibilidade com diferentes tipos de tintas, como ouro (Au)[63], carbono (C) e prata (Ag)[64], e também devido ao seu baixo custo de produção.

#### 3.1.2 Tintas Condutoras

Tendo como objetivo a obtenção de um circuito com boas propriedades elétricas, nomeadamente condutividade, mas havendo preferência por um material de menor custo que ouro e platina, o sensor foi impresso utilizando-se uma tinta de prata[65]. Para garantir a estabilidade eletroquímica dos elétrodos, foi posteriormente depositada uma tinta de carbono, própria para este tipo de aplicação[66], [67].

#### 3.1.3 Encapsulantes

Pelos mesmos motivos pelos quais foi escolhido como substrato, o PET também foi utilizado como encapsulante do sensor, sendo recortado à mão ou a laser no formato desejado para ser alinhado ao circuito impresso. Tal encapsulamento foi realizado de forma a prevenir o contacto da prata com a solução e com o próprio ar atmosférico, devido à sua facilidade de oxidação e elevada reatividade eletroquímica. Para alguns sensores resistivos, foram desenhadas aberturas circulares para possibilitar o contacto elétrico entre o sensor (camada de carbono) e a solução e, assim, fechar o circuito elétrico, tendo o cuidado de garantir que as linhas de prata estivessem protegidas. Os sensores capacitivos, para além do encapsulante, receberam uma camada adicional de folha adesiva 3M de dupla face, para serem fixados na parede externa dos *Falcons*.

#### 3.1.4 Soluções analisadas

Sendo o KCl o padrão mais utilizado para o estudo e desenvolvimento de novos sensores de condutividade, assim como para a calibração dos disponíveis comercialmente, decidiu-se utilizar soluções de diferentes concentrações, 0,01 M ( $1,413 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), 0,1 M ( $12,9 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) e 1 M ( $111,9 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), para os testes de condutividade. Além das concentrações definidas para esta aplicação, também foram preparadas soluções mais concentradas para garantir

condutividade elétrica, 2,5 M (aproximadamente 250 mS·cm<sup>-1</sup>); e soluções menos concentradas, 0,001 M (aproximadamente 200 mS·cm<sup>-1</sup>), 0,002 M (aproximadamente 300 mS·cm<sup>-1</sup>), 0,003 M (aproximadamente 460 mS·cm<sup>-1</sup>) e 0,004 M (aproximadamente 730 μS·cm<sup>-1</sup>); necessárias para alcançar os valores de condutividade desejados para o projeto no qual estes trabalhos se inserem (0 - 100 mS·cm<sup>-1</sup>, com sensibilidade de 0,1 mS·cm<sup>-1</sup>). Como garantia de que o sensor é sensível especificamente à condutividade e não somente a concentração salina, testaram-se também soluções de NaCl nas concentrações de 0,01 M (1,1 mS·cm<sup>-1</sup>), 0,1 M (9,6 mS·cm<sup>-1</sup>) e 1 M (77,6 mS·cm<sup>-1</sup>)[68]. O sensor, depois de calibrado, foi testado com três soluções tampão fosfato, de pH5 (1,88 mS·cm<sup>-1</sup>), pH7 (3,19 mS·cm<sup>-1</sup>) e pH8 (3,92 mS·cm<sup>-1</sup>), utilizadas no processo para o qual o sensor será instalado.

## 3.2 Equipamentos

### 3.2.1 Desenvolvimento dos sensores

O desenvolvimento de sensores implicou o recurso a máscaras de vinil para impressão manual destes, elaboradas num programa de desenho assistido por computador (CAD), o *CorelDraw X6*. O recorte destas máscaras foi realizado com a cortadora Roland Camm-1 Pro GX-300 (Figura A.1.1 dos Apêndices).

O encapsulante também foi desenhado com este *software* e, como referido anteriormente, foi recortado com uma cortadora a laser, do modelo *Spirit LS*, da *Portlaser* (Figura A.1.2 dos Apêndices).

A máquina de *screen-printing* em leito plano (*flat bed*) (Figura A.1.3 dos Apêndices), foi utilizada para obtenção de padrões de impressão mais detalhados e uniformes, contribuindo para uma redução de possíveis fatores de ruído no sinal gerado pelo sensor. Os circuitos impressos foram todos curados em estufas (Figura A.1.4 dos Apêndices) e os que foram cobertos com dielétrico também foram curados em um forno de radiação ultravioleta (UV) (Figura A.1.5 dos Apêndices).

### 3.2.2 Caracterização dos sensores

Para avaliar o funcionamento dos sensores capacitivos, utilizou-se uma placa de aquisição de dados e o programa *Sensing Solutions EVM GUI*, ambos da *Texas Inc*. Os sensores resistivos, porém, foram inicialmente testados com multímetros de bancada *Keysight U1282A*, tendo-se usado o programa *Keysight Handheld Meter Logger*. Também foi utilizado um picoamperímetro (Figura A.1.6 dos Apêndices) e um programa desenvolvido internamente pelo CeNTI, de forma a obter leituras mais precisas para avaliar o comportamento do sensor em corrente contínua. Quando foi necessário aplicar corrente alternada, foi utilizado um aparelho de LCR (indutor-condutor-resistência) *WayneKerr 6440* (Figura A.1.7 dos Apêndices) como fonte e também como leitor do sinal de resistência.

O aspecto físico dos sensores foi analisado recorrendo ao microscópio ótico (A.1.8 dos Apêndices). A estabilidade eletroquímica dos diferentes materiais foi examinada através de uma voltametria com um potenciostato *Autolab*, da Metrohm (Figura A.1.9 dos Apêndices), e o programa *Nova 1.6* para programação dos procedimentos e análise de dados.

Para comparação e calibração dos sensores desenvolvidos, prepararam-se soluções padrão com o auxílio de balanças de bancada e, posteriormente, caracterizaram-se as mesmas com um condutímetro comercial *Orion 4-Star* (Figura A.1.10 dos Apêndices) e uma célula de condutividade *DuraProbe 013605MD*, ambos da *Thermo Scientific*.

### 3.3 Procedimento experimental

#### 3.3.1 Sensores capacitivos

Numa primeira abordagem estudou-se o princípio de funcionamento capacitivo. Para isso foram produzidos sensores capacitivos constituídos por eléctrodos de *design* interdigitado, cujo comprimento era metade do perímetro dos tubos *Falcon* utilizados, e altura igual à altura correspondente à altura de 10 mililitros de líquido, volume este que se pretendia avaliar, de forma a garantir que a área do sensor cobria a totalidade do líquido. A largura dos eléctrodos foi definida tendo em conta a espessura da parede do *Falcon*, de forma a garantir que o campo eléctrico gerado pelos eléctrodos chegasse à solução. Os *designs* concebidos diferem entre si no espaçamento entre eléctrodos (1,5, 1,0 e 2,5 milímetros, respetivamente) que, por sua vez, determinou o número de pares destes, 8, 9 e 6 (Tabela 6 do Apêndice A). Posteriormente, os sensores foram crimpados e soldados.

Estes *designs* foram impressos em vinil e em triplicado, para serem utilizados também como primeira abordagem dos sensores resistivos. As máscaras foram recortadas e, com o auxílio de um adesivo de transferência, coladas cuidadosamente em PET. Depois, retirou-se o adesivo deixando apenas o desenho do circuito, onde foi aplicada a tinta condutora de prata.

Esta foi espalhada com uma espátula, de forma a preencher completamente todo o desenho, tentando manter a espessura o mais uniforme possível. Posteriormente, de acordo com as especificações da tinta, efetuou-se a cura numa estufa a 110 °C durante 10 min e, após esta etapa, as máscaras de vinil foram retiradas. Seguiu-se o encapsulamento com PET adesivo e a aplicação de *crimps* com uma prensa manual e recortados. Por fim, colou-se o adesivo 3M de dupla face para os fixar no exterior do *Falcon*.

Após esta etapa, o sensor foi conectado à placa de aquisição de dados e esta, ao computador. Cada ensaio foi realizado com um volume inicial de 5 e 10 ml. Quando o sinal estabilizou, adicionou-se a quantidade correspondente ao volume inicial e registou-se o valor de capacidade obtido. Este procedimento foi repetido para as restantes soluções, com os mesmos volumes iniciais (Figura A.4.1 dos Apêndices).

Tratando-se de sensores capacitivos, avaliou-se ainda a influência da variação do volume na determinação do sinal gerado pelo sensor. Para isso, realizaram-se adições sucessivas de 5 ou 10 ml de forma semelhante à anterior, até ser atingido o volume máximo de 50 ml.

De forma a minimizar a influência da variação de volume e obter sensores mais sensíveis às variações de concentração, foram desenvolvidos novos *designs*. Das alterações realizadas, destaca-se o aumento do comprimento do sensor para igualar o perímetro do *Falcon* e a redução da sua altura para metade. Além disso, foi reduzida a distância entre elétrodos, para aumentar o número destes e maximizar a sua sensibilidade. Para garantir maior uniformidade, os sensores foram impressos no equipamento de *screen-printing*. Para isso, usou-se um quadro com o desenho desejado e, após a calibração do equipamento, foi aplicada a tinta de prata sobre o quadro. Após ativação do equipamento, a racla exerceu pressão sobre a tela, de forma a passar a tinta para o substrato (Figura 3.3.1). O processo de cura, de encapsulamento e de conexão à placa, bem como o processo de medição foram executados como anteriormente descrito.

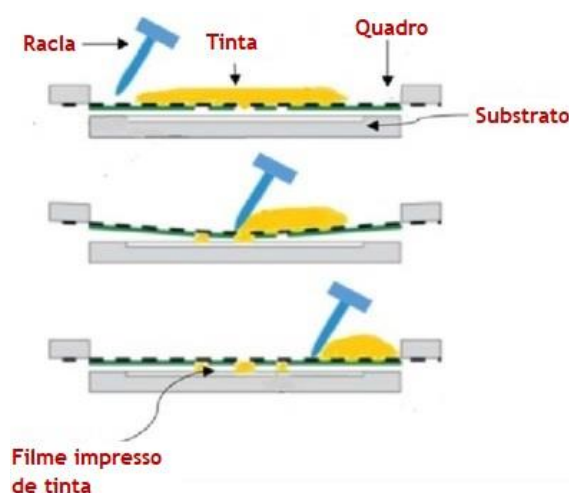


Figura 3.3.1 - Esquema de impressão na máquina[editado de 11].

### 3.3.2 Sensores resistivos

Como mencionado na secção 3.3.1, os sensores resistivos foram inicialmente produzidos tal e qual como os capacitivos (*designs* A, B e C, representados na Tabela 6, no Apêndice A). Devido à necessidade de estarem em contacto direto com a solução para medir a sua resistência, estes sensores foram colocados no interior do *Falcon* sem encapsulamento. Para isto, abriram-se dois orifícios no *Falcon* para que os *crimps* ficassem do lado exterior. De forma a fixá-los e a selar os orifícios, foi aplicada uma resina epóxi Araldite.

Após a finalização do setup, recorreu-se ao multímetro de bancada para medir a resistência do sistema. Adicionou-se ao *Falcon* 15 ml da solução a ser analisada, o suficiente para submergir completamente o sensor, e anotou-se o valor da resistência do circuito após

estabilização deste. Posteriormente ao ensaio, o aspecto físico dos sensores foi avaliado num microscópio ótico.

Devido aos resultados experimentais observados (secção 4.2.1), prosseguiu-se para uma nova abordagem, mais simplificada para testes preliminares (Figura A.4.2 dos Apêndices).

Na segunda abordagem, utilizou-se o programa “*Keysight Handheld Meter Logger*” para obtenção contínua de valores de resistência, com os quais foram obtidos gráficos da evolução da resistência ao longo do tempo. Para esta abordagem, foram testados 10 ml das soluções de 0,01 M, 0,1 M e 1 M de KCl; 0,01 M, 0,1 M e 1 M de NaCl; além de água destilada como controlo.

Para o *design* seguinte, com o objetivo de minimizar a área dos elétrodos e utilizar uma geometria mais simples, imprimiram-se diretamente os elétrodos em PET, eliminando-se o uso de *crimps* em contacto com a solução. Para isso, foram desenhados no *CorelDraw* dois elétrodos circulares com 6 mm de diâmetro e duas linhas condutoras com 80 mm de comprimento, responsáveis pela condução do sinal elétrico até os *crimps* que são ligados ao aparelho de medição. (Figura A.4.3 dos Apêndices) Nesta fase de estudos preliminares, optou-se pela impressão manual, utilizando tinta condutora de prata e tinta condutora de carbono para amostras distintas. As condições de cura para a tinta de prata foram as mesmas descritas para o design 1, enquanto as condições de cura para a tinta de carbono foram de 100 °C durante 15 min. Posteriormente, o PET encapsulante foi recortado no equipamento a laser com as dimensões do sensor e foram abertos dois círculos de 2 mm de diâmetro para que, quando colado sobre o sensor, deixasse uma parte dos elétrodos exposta à solução. O processo é ilustrado a seguir na Figura 3.3.2.

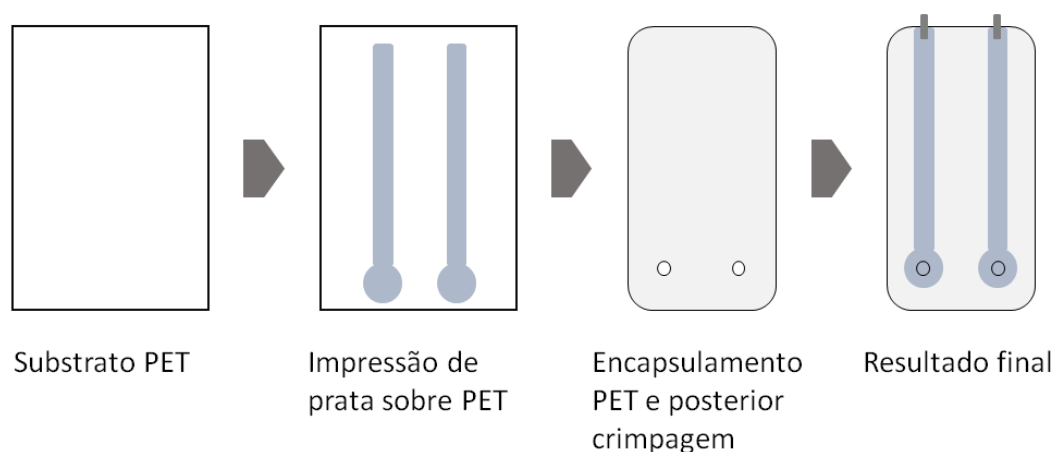


Figura 3.3.2 - Esquema de construção do segundo design de sensores resistivos.

Para estes sensores, foram realizados testes com o picoamperímetro para averiguar a estabilidade eletroquímica do sensor. Avaliou-se uma única solução, 1 M de KCl; e um intervalo de diferenças de potencial elétrico uma ordem de grandeza inferior aos aplicados anteriormente. Devido à possibilidade de estarem ocorrendo reações eletroquímicas, até

mesmo com baixas diferenças de potencial elétrico, aplicou-se corrente alternada para evitar tal fenômeno[69]. Foi utilizado então um aparelho de LCR tanto para fornecer o sinal como para ler a resistência da solução. Foram analisadas as mesmas concentrações de KCl da abordagem anterior, tendo-se avaliado dois parâmetros relativamente à variação de resistência: diferença de potencial elétrico aplicado e a frequência do sinal.

Como o eletrodo impresso de carbono apresentava maior estabilidade eletroquímica do que a prata, embora uma resistência consideravelmente mais elevada, o suficiente para atenuar o sinal de condutividade da solução, adotou-se uma solução híbrida. Neste sentido, desenvolveu-se um eletrodo combinando as duas tintas: um eletrodo de prata com uma cobertura de carbono na região exposta. Para tal, foram impressos manualmente circuitos de prata como descrito anteriormente (Figura 3.3.3) e, após a cura, aplicou-se sobre esta uma nova máscara de vinil, com abertura apenas para os eletrodos de carbono

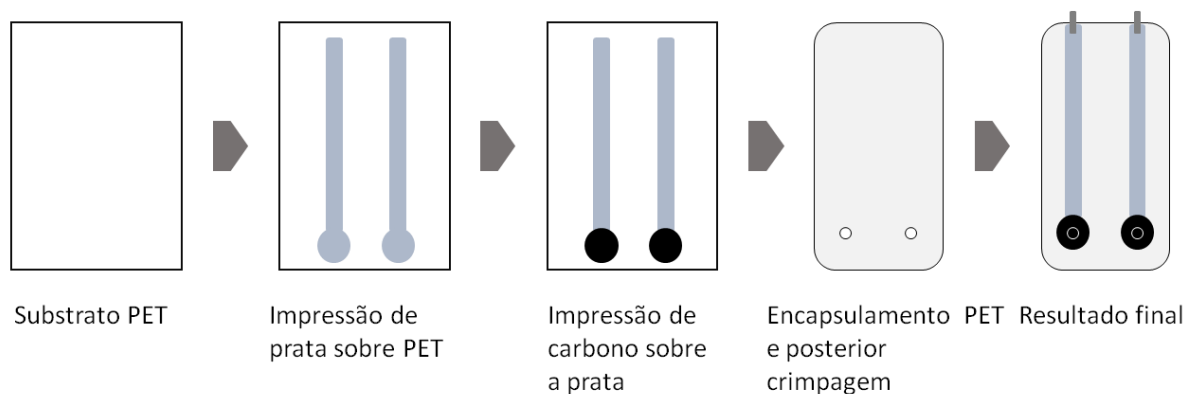


Figura 3.3.3 - Esquema de construção dos sensores híbridos de prata e carbono.

Seguidamente foi realizada mais uma voltametria, desta vez com o potenciostato, de forma a determinar a estabilidade eletroquímica dos sensores híbridos. Os ensaios neste equipamento foram realizados utilizando-se como eletrodo auxiliar um tubo de metal SS316 L e, como referência, um eletrodo de Ag/AgCl. Os resultados foram comparados com um eletrodo impresso de C, verificado como estável nestas mesmas condições.

Com o objetivo de obter sensores mais estáveis e de melhorar a uniformidade da impressão, preparou-se um quadro de impressão colando máscaras de vinil com as dimensões dos eletrodos de prata, e cobriu-se o resto com um bloqueador de tela, por forma a garantir permeabilidade à tinta apenas na região pretendida. Em seguida, realizou-se a impressão como explicado anteriormente (secção 3.3.1). Depois da cura, colocou-se no quadro a máscara de vinil correspondente aos eletrodos de carbono e, após impressão, o sensor foi sujeito a uma nova cura térmica. Seguiu-se o encapsulamento com PET cujas as aberturas tinham as mesmas dimensões dos anteriores, enquanto que outros tinham o dobro do diâmetro. Estes sensores também foram avaliados no potenciostato e no LCR.

Para a abordagem seguinte, o *design* foi novamente alterado para minimizar a área de contacto da tinta de prata com a solução, bem como para impedir fraturas na camada de carbono, decorrentes do processo de cura do carbono sobre a prata. Neste caso, primeiramente imprimiu-se o elétrodo de carbono como explicado anteriormente. Após ser curado nas mesmas condições, depositou-se a prata sobre o carbono. A seguir à cura, preparou-se um quadro para cobrir o circuito com um dielétrico, com o objetivo de impedir a interação eletroquímica da solução com o circuito de prata, porém utilizando uma camada possível de imprimir, do contrário do PET encapsulante. Os sensores que foram cobertos com dielétrico foram sujeitos a tratamento de cura por radiação ultravioleta (UV) para respetiva polimerização. Adicionalmente, outros sensores foram encapsulados normalmente com PET, como nas abordagens anteriores. A Figura 3.3.4 ilustra de forma simplificada tal construção.

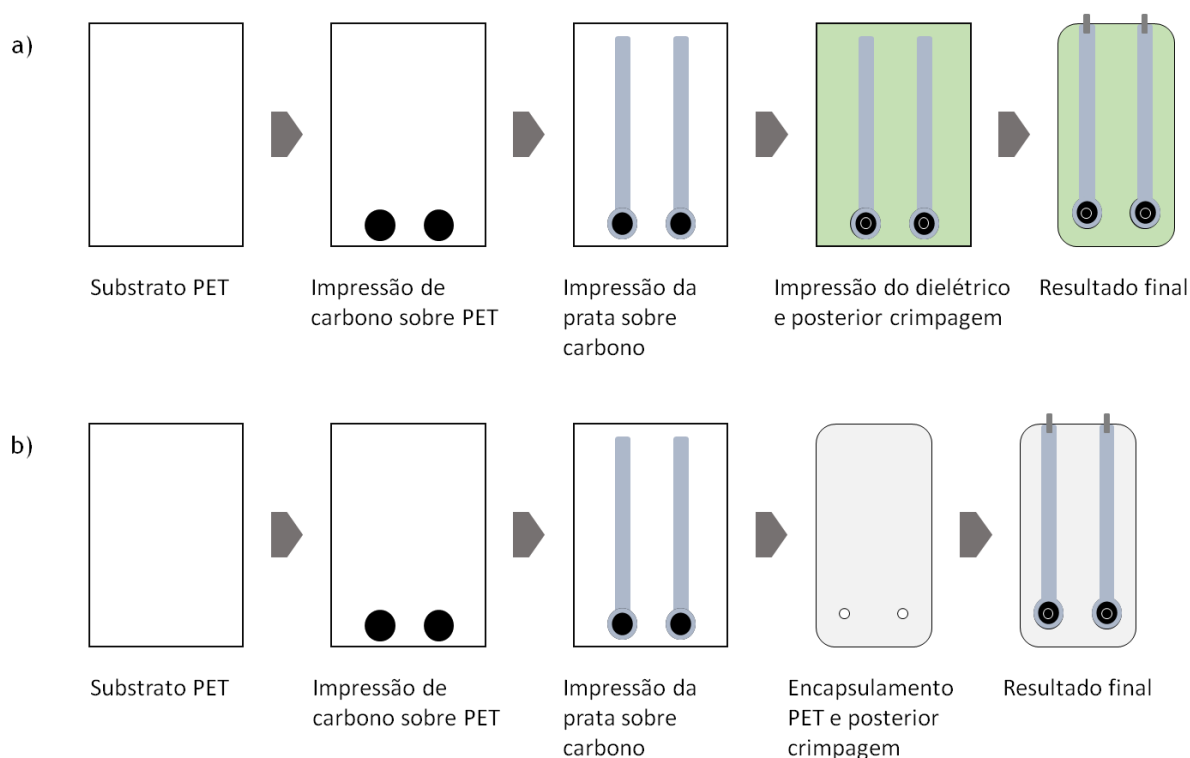


Figura 3.3.4 - Esquema de construção do terceiro design dos sensores resistivos a) cobertos com dielétrico; b) encapsulados com PET.



## 4 Resultados e Discussão

### 4.1 Sensores capacitivos

Na sequência da primeira abordagem do desenvolvimento de sensores capacitivos, realizaram-se os respetivos ensaios de teste e caracterização, como descrito na secção 3.3.1. Analisaram-se 5 soluções com diferentes concentrações de KCl (0,01 M; 0,1 M; 1 M; 2,5 M e 3 M), além da água destilada que funcionou como controlo. Todas as medições foram realizadas em triplicado. Os resultados para os primeiros *designs* são apresentados na Figuras 4.1.1.

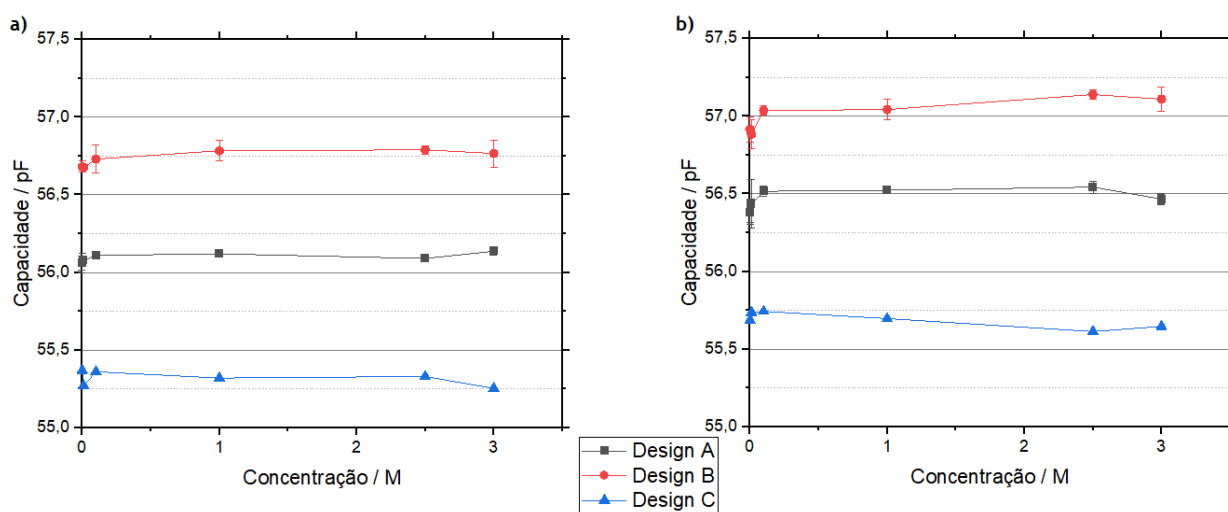


Figura 4.1.1 - Resultados de capacidade para os primeiros sensores a) 5 ml; b) 10 ml.

Para estes sensores, a variação de concentração (proporcional a condutividade iônica para o KCl) não teve influência sobre a capacidade medida pelo sensor, tendo o volume da solução claramente mais importância neste tipo de medição. Ao realizar um teste ANOVA (só para concentração), determinou-se que, para ambos os volumes, apenas o *Design B* (Tabela 6 do Apêndice A) apresentou valores de capacidade significativamente diferentes consoante a concentração da solução. Por outro lado, o *Design A* (Tabela 6 do Apêndice A) apresentou apenas diferentes valores de capacidade para o volume de 10 ml, contrariamente ao *Design C* (Tabela 6 do Apêndice A), que não se mostrou adequado para este tipo de medição. Os cálculos realizados encontram-se no Apêndice B.1.

Verificou-se ainda que os melhores resultados relativos à diferenciação entre concentrações ocorreram para o sensor com o maior número de elétrodos, resultante do aumento da área do condensador. Para averiguar a influência do volume na medição da capacidade, esta foi medida para acréscimos contínuos de 10 ml da solução KCl 3 M e de água destilada (Figura 4.1.2). Constatou-se que, com a subida do nível do líquido, o valor da capacidade também aumentou, pois esta varia proporcionalmente com o valor da constante dielétrica do meio.

Como a constante dielétrica da solução líquida é consideravelmente maior do que a do ar, com a subida de nível do líquido (ou seja, substituição de um volume de ar por líquido), ocorre o aumento da capacidade da região coberta pelo campo eletromagnético gerado pelos eletrodos. Quando o nível de líquido ultrapassou o dobro da altura do sensor (equivalente a 10 ml do *Falcon*), a influência do volume começou a diminuir (Figura 4.1.2).

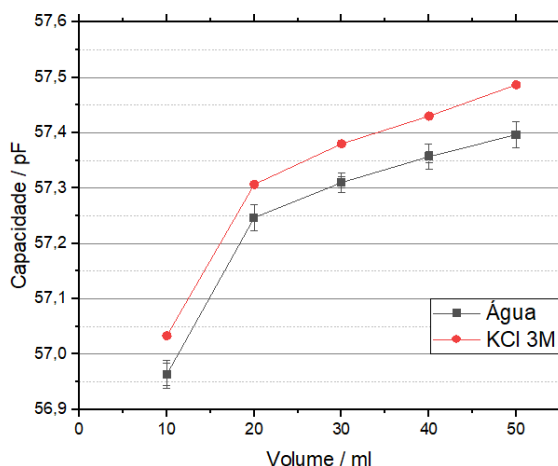


Figura 4.1.2 - Volumetria com incrementos de 10 ml.

Com o interesse de ajustar estes dois parâmetros, o número de pares de eletrodos e a influência da altura do líquido relativa ao sensor, foram feitos mais quatro *designs* (ilustrados na secção A.3.2). Para estes, repetiram-se os ensaios, considerando apenas as soluções até 1 M de KCl, uma vez que esta é a concentração correspondente ao limite superior de condutividade das especificações desejadas para o sensor. Os resultados estão ilustrados na Figura 4.1.3.

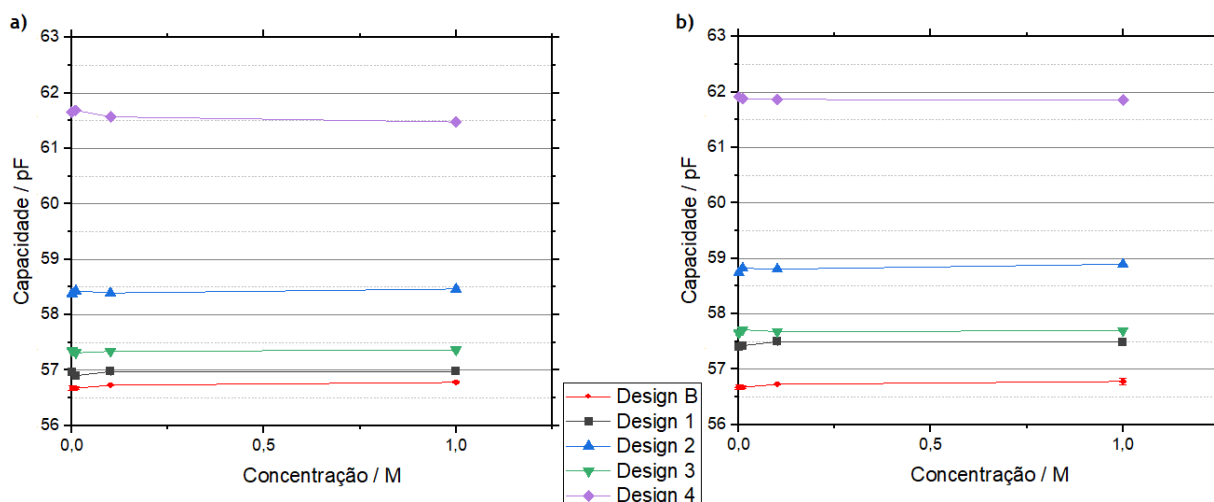


Figura 4.1.3 - Resultados de capacidade para os segundos sensores a) 5 ml; b) 10 ml.

Tal como o gráfico da figura 4.1.3 demonstra, para estes sensores a influência do volume foi reduzida como o esperado, pois a medição da capacidade relativa para um mesmo *design* foi mais próxima para diferentes volumes. Este resultado é consequência da diminuição da altura

do sensor relativamente à do líquido, que permitiu operar o sistema acima da altura necessária para reduzir a influência do volume. Além disso, de acordo com os cálculos apresentados na secção B.1.1 dos Apêndices, esses sensores eram mais sensíveis a variações de concentração, pois devolviam sinais significativamente diferentes de capacidade para as diferentes soluções. Também se confirmou que, para um maior número de elétrodos (Tabela 7 do Apêndice A e Figura 4.1.3), maior a capacidade medida. Determinou-se ainda que, diminuir o espaço entre os elétrodos e aumentar a espessura destes tinha um efeito semelhante, embora comprometesse a sensibilidade para concentrações mais baixas (Tabela 7 do Apêndice A e Figura 4.1.3). Ainda assim, a variação de capacidade é muito baixa relativamente à variação da concentração, além de ser demasiado inconsistente para traçar uma curva de calibração que correlacione os dois parâmetros.

Esse resultado é resultado da influência da constante de meio da parede do *Falcon*, que influenciou a medida da capacidade o suficiente para não ser perceptível a alteração causada pela variação da condutividade elétrica da solução (Apêndice B.1.3). Este fator dificultou a determinação de uma relação matemática entre estas duas grandezas, condutividade e capacidade.

## 4.2 Sensores resistivos

### 4.2.1 Sensores interdigitados

Como se constatou que os sensores capacitivos não eram adequados para este tipo de medição, optou-se por estudar uma abordagem alternativa, relativa aos sensores resistivos, os quais ficam em contacto direto com a solução. Para estes, o parâmetro medido é mais facilmente relacionado com o que se pretende determinar, a condutividade.

A condutividade elétrica ( $\sigma$ ) de um determinado material é, por definição, o inverso da resistividade elétrica ( $\rho$ ), uma propriedade intrínseca do material e independente das suas dimensões (equação 4.1). Portanto, a determinação da condutividade pode ser realizada de forma direta relacionando-se a resistência medida entre elétrodos de um sensor ( $R$ ) com um factor geométrico próprio deste, denominado constante de célula ( $K_{cell}$ ). Esta relação é representada na equação 4.3. É comum entre fabricantes de condutímetros representar essa relação utilizando o valor inverso da resistência, a condutância ( $G$ ), como apresentado na equação 4.4.

$$R(\Omega) = \rho(\Omega \cdot m) \cdot \frac{L(m)}{A(m^2)} \quad (4.1)$$

$$\sigma(S \cdot m^{-1}) = \frac{1}{\rho(\Omega \cdot m)} \quad (4.2)$$

$$\sigma(S \cdot m^{-1}) = K_{cell}(m^{-1}) \cdot \frac{1}{R(\Omega)} \quad (4.3)$$

$$\frac{1}{R(\Omega)} = G(S) = \sigma(S \cdot m^{-1}) \cdot \frac{1}{K_{cell}(m^{-1})} \quad (4.4)$$

Para estes sensores, a primeira abordagem foi reaproveitar os primeiros *designs* interdigitados, como descrito na secção 3.3.2. Testaram-se as mesmas concentrações de KCl usadas nos testes dos sensores capacitivos. Durante a realização dos ensaios observou-se que, independente do tempo decorrido, os valores de resistência elétrica não estabilizavam, nem eram concordantes de ensaio para ensaio. Assim, decidiu-se interromper os testes e realizá-los, novamente, com outro multímetro ligado ao computador para recolha de valores de resistência, mas em função do tempo e assim obter uma evolução gráfica.

No decorrer dos ensaios observou-se o aparecimento de uma mancha esverdeada nos *crimps* dos sensores (Figura 4.2.1), ambos escurecidos e com aspeto de corroídos. Para confirmar a corrosão do *crimp*, colocou-se um *crimp* novo numa solução de 3 M de KCl durante um dia. Após ser retirado da solução e seco, verificou-se o escurecimento do metal. A observação ao microscópio ótico permitiu confirmar que as pistas de prata não estavam danificadas, contrariamente ao *crimp* que tinha escurecido. Sabendo que estes eram constituídos por uma liga de bronze fosfatado, pressupôs-se que esta degradação fosse a oxidação e futura formação de cloreto de cobre presente na liga de bronze, de forma semelhante à formação de patina em estruturas de cobre em ambientes próximos do mar[70][71].



Figura 4.2.1 - Degradação do crimp metálico.

Com um sensor interdigitado de prata de mesmo *design* (*Design B*, como apresentado na Tabela 6 do Apêndice A), foram analisadas soluções de concentração 0,01 M, 0,1 M e 1 M de KCl, além de água destilada como controlo (Figura 4.2.2). Para estas soluções o comportamento constatado foi o da diminuição de resistência medida com o aumento da

concentração das soluções. Isto comprovou o princípio de funcionamento resistivo, ainda que não se tenha obtido decréscimos de 10 vezes, como esperado teoricamente.

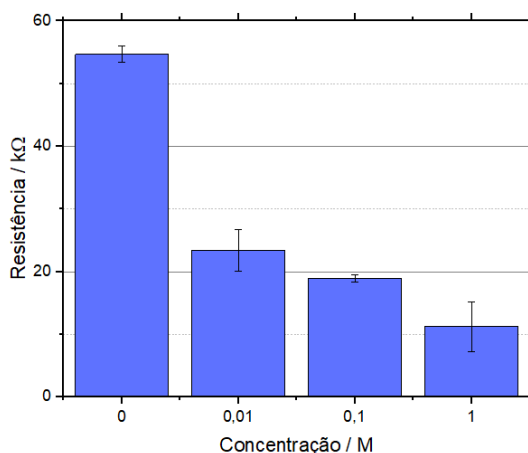


Figura 4.2.2 - Resultados dos sensores de prata para KCl.

No final dos testes, porém, observou-se o escurecimento de um dos elétrodos de prata, da ponta de um dos *crimps* e o agravamento deste fenómeno no dia seguinte (Figura 4.2.3).



Figura 4.2.3 - Sensor de prata escurecido.

A posterior observação ao microscópio (Figura B.2.1 dos Apêndices) demonstrou que, provavelmente, tinha ocorrido a deposição de material sobre os elétrodos. A aparente degradação do bronze dos *crimps* indicou a deposição de cobre sobre os elétrodos de prata, de forma semelhante a uma eletrodeposição.

De forma a confirmar esta hipótese e testar a fiabilidade do sensor para outras soluções, testou-se o mesmo sensor para soluções de NaCl de concentrações 0,01 M, 0,1 M e 1 M; desta vez, porém, inverteu-se a direção da corrente em relação ao ensaio anterior, para confirmar se isso causaria a inversão do sentido da deposição de material.

No entanto, alguns resultados obtidos não estabilizaram, nem foram concordantes entre testes com soluções de mesma concentração (Figura B.2.6 dos Apêndices), não se tendo verificado a relação expectável: diminuição da resistência com o aumento de concentração.

Além disso, observou-se que, ao longo dos ensaios, os elétrodos que estavam inicialmente intactos escureceram progressivamente, enquanto os outros foram “aclarando”, sendo a

intensidade de variação de cor proporcional à concentração de solução utilizada (Figura 4.2.4). Considerando que a inversão dos polos teve como consequência a inversão da deposição de material, pode-se afirmar que se tratou da deterioração do cobre, proveniente do bronze do *crimp*, e a sua acumulação na superfície da prata (Figura B.2.4 dos Apêndices), um metal mais nobre[72]. Para além disso, observou-se, ainda, o escurecimento das paredes do fundo do *Falcon*, o que constitui uma evidência da eletrólise na solução aquosa de cloreto.



Figura 4.2.4 - Inversão do escurecimento da prata.

#### 4.2.2 Primeira abordagem – sensores de prata ou carbono

Os resultados obtidos, particularmente a deterioração dos *crimps* quando em contacto com a solução, a danificação dos eléctrodos de prata, e a falta de correspondência entre a resistência eléctrica e o aumento da concentração (e, portanto, de condutividade), obrigou à adoção de um novo *design* para o sensor resistivo. Neste eliminou-se a presença de *crimps* em contacto com a solução uma vez que, como são electroquimicamente muito ativos, prejudicam o comportamento do sensor, além de não constituírem elementos impressos, como era o intuito do trabalho. Assim, os novos sensores foram desenvolvidos conforme descrito na secção 3.3.2 recorrendo à impressão de eléctrodos de prata e de carbono.

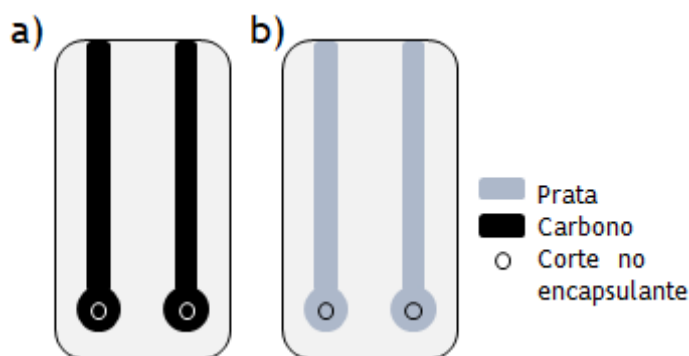


Figura 4.2.5 - Design dos sensores resistivos a) carbono: b) prata.

Tais sensores foram testados com um picoamperímetro para analisar a sua estabilidade eletroquímica num determinado intervalo de diferença de potencial eléctrico, e definir a resistência do sistema nessa região do gráfico, para uma dada concentração. Este procedimento é semelhante a uma voltametria de varrimento linear, no qual são aplicadas diferenças de potencial eléctrico crescentes e medidos valores de corrente eléctrica[73]. O equipamento, porém, não devolve um sinal estável, pelo que este método de caracterização

foi abandonado. Mesmo assim, verificaram-se sinais de desgaste eletroquímico (escurecimento dos elétrodos de prata).

Tendo em consideração que todas estas medições foram realizadas aplicando corrente contínua (DC), decidiu-se alterar para corrente alternada (AC) pois, de acordo com a literatura, uma frequência elevada na fonte de tensão elétrica diminui a intensidade de interação eletroquímica na superfície dos elétrodos[69].

Para tal, recorreu-se a um equipamento de LCR, que é capaz de gerar uma diferença de potencial elétrico a uma determinada frequência e ler o valor da resistência do sistema. Foram testados os sensores de prata e de carbono (Figura 4.2.5) para analisar as soluções de KCl a 0,001 M, 0,01 M, 0,1 M, 1 M e 2,5 M, assim como água destilada. Uma vez que a frequência ótima para o funcionamento do sensor era desconhecida, foi necessário testar várias frequências: 100 Hz, 1 kHz e 10 kHz, de forma a determinar a ordem de grandeza adequada para abranger o intervalo necessário de condutividades. Para a diferença de potencial elétrico, aplicou-se uma diferença de 7 V, o valor ótimo determinado para o funcionamento do sensor comercial, 0,2 V, valor máximo de acordo com a literatura para garantir ausência de processos eletroquímicos, e 1 V como valor intermédio. Para analisar a variação de frequência, realizaram-se as medições a uma diferença de potencial de 7 V e, para a variação de voltagem, manteve-se a frequência fixa a 1 Hz.

Para ambos os sensores, os valores de resistência variaram de forma inversa à concentração da solução, como era teoricamente expectável pela equação 4.2 (Figura 4.2.6 e gráficos na secção B.2.3 dos Apêndices). Os sensores de carbono, porém, apresentavam um valor limite mínimo de resistência medido, devido ao circuito impresso ser eletricamente muito resistente (para cada eléctrodo foi medido aproximadamente 1 k $\Omega$ ) como apresentado na Tabela 3, especificamente para as soluções de 1 M e 2,5 M. Por este motivo, qualquer erro ou flutuação de medida causado pelo eléctrodo em si teria um valor consideravelmente mais alto do que a própria resistência da solução, o que o torna impróprio para medir soluções mais condutoras e, portanto, não cumpre todas as especificações impostas pelo projeto. Porém, para valores mais altos de frequência, a resposta do sensor aproximava-se mais da variação esperada para essas concentrações (diminuições de 10 vezes para soluções progressivamente mais concentradas). Tal comportamento deveu-se à diminuição do fenómeno de polarização, que consiste na formação de uma camada de elevada concentração de iões próximos dos elétrodos do sensor, que causa repulsão de outros iões de mesma carga, o que diminui o sinal possível de ser lido[74].

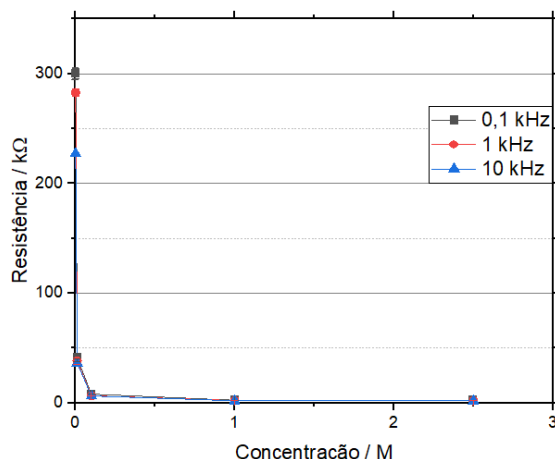


Figura 4.2.6 - Gráfico da variação de frequência para o sensor de carbono.

Tabela 3 - Valores de resistência medidos para o sensor de carbono.

Concentração de KCl(M)	Resistência (kΩ) para cada frequência (kHz)		
	0,1 kHz	1 kHz	10 kHz
0,001	300,00	282,67	227,33
0,01	41,40	38,23	36,33
0,1	8,10	6,67	6,39
1	2,61	2,24	2,05
2,5	2,46	2,20	2,01

De forma a verificar se o sensor era adequado para a aplicação desejada, calculou-se a sua constante de célula. Esta foi utilizada como parâmetro de comparação do desempenho dos sensores, pois, se tal valor se mantivesse constante para as diferentes concentrações, o sensor podia ser considerado funcional e corretamente calibrado. A constante de célula,  $K_{cell}$ , como apresentada na equação 4.2, foi calculada pela relação entre resistência (ou o seu inverso, a condutância) e a condutividade. Empiricamente, pode ser obtida pelo inverso do declive de um gráfico de condutividade teórica das diferentes soluções padrão pela condutância medida, ou seja, o inverso da resistência medida no LCR, como representado nas Figuras 4.2.7 e 4.2.8.

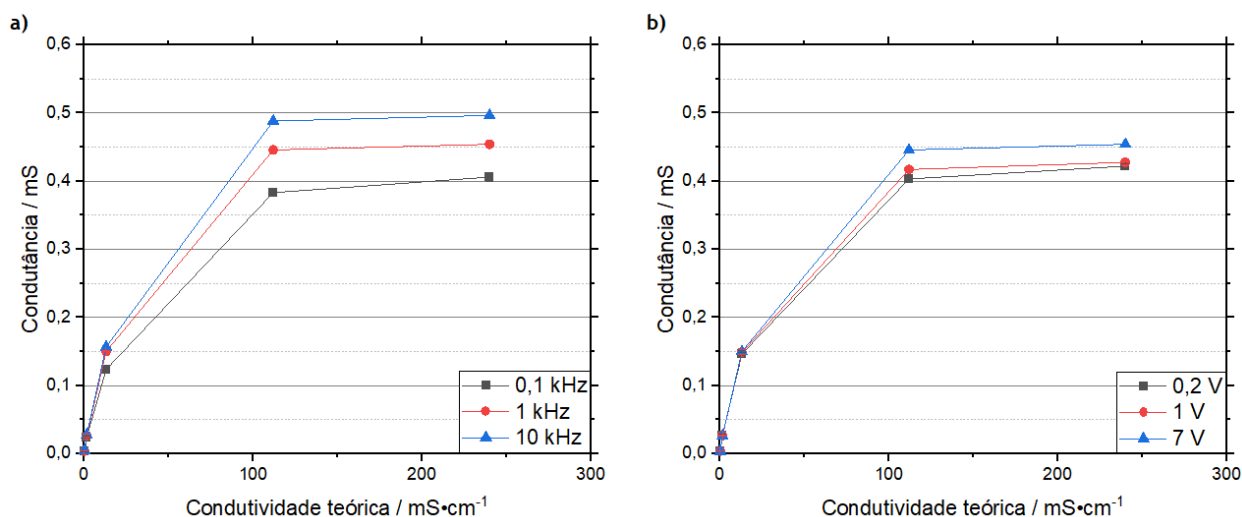


Figura 4.2.7 - Variação da resposta do sensor de carbono para a) diferentes frequências; b) diferenças de potencial elétrico.

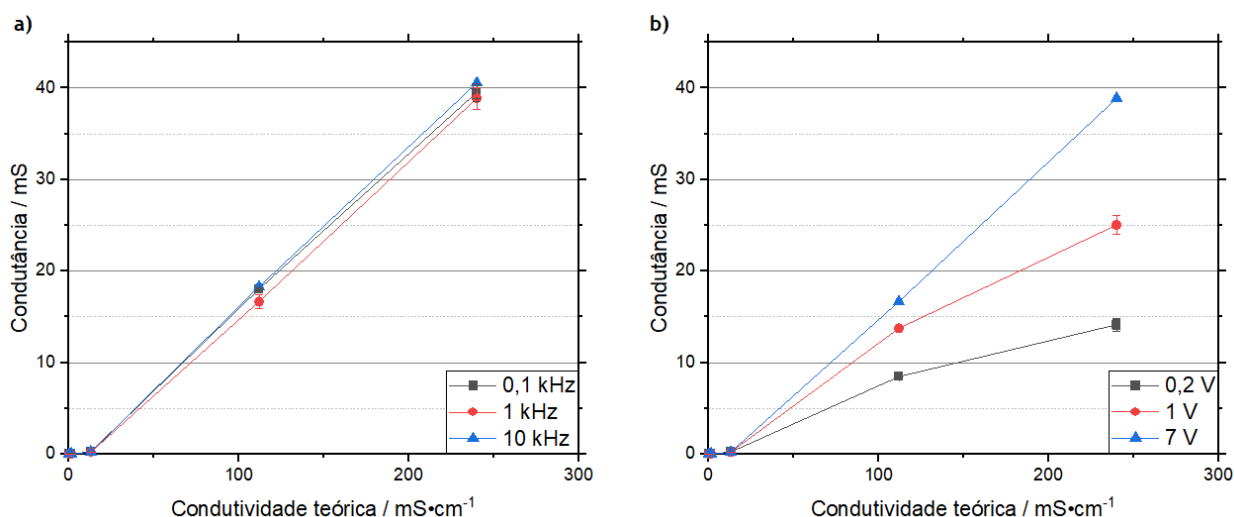


Figura 4.2.8 - Variação da resposta do sensor de prata a) diferentes frequências; b) diferenças de potencial elétrico.

Ao analisar os gráficos (Figuras 4.2.7 e 4.2.8), não foi observada a relação linear esperada entre condutividade iônica e condutância do sistema, de tal forma que não foi possível calcular a constante de célula para esses sensores e, por consequência, calibrá-los.

Foi possível, porém, verificar que, para o sensor de prata, o aumento da voltagem do sistema aumentou o valor de condutância medido, ou seja, a diminuição do seu inverso, a resistência elétrica. Isso se traduz no aumento da corrente elétrica, de acordo com a lei de Ohm (equação 4.5), característico da ocorrência de reação eletroquímica. Tendo também em consideração que estes elétrodos escureceram após as medições e apresentaram menor estabilidade nos valores medidos, considerou-se tal possibilidade resultante da ocorrência de reações eletroquímicas na superfície do material, fenômeno indesejado, já que um sensor deve ser inerte durante a sua utilização, para não contaminar a solução de interesse. Por

outro lado, a prata é um material consideravelmente mais condutor do que o carbono, portanto a sua resistência não afetou negativamente a medição, contrariamente ao que sucedeu com o carbono.

$$V = R \cdot I \quad (4.5)$$

Em compensação, este apresentou um comportamento muito mais estável, pelos resultados variarem consideravelmente menos com a diferença de potencial elétrico do que a prata, o que comprova que não aconteceram tantas reações eletroquímicas na superfície do eletrodo.

#### 4.2.3 Segunda abordagem – sensores híbridos de carbono sobre prata

Com o objetivo de conjugar as melhores características de cada sensor, isto é, a estabilidade eletroquímica do carbono e menor resistência elétrica da prata (e, portanto, menor influência na medição), adotou-se um novo *design* híbrido, constituído por linhas condutoras de prata e uma camada de carbono, para estabelecer o contacto com a solução (Figura 4.2.9), obtido tal como descrito na secção 3.2.2. Para este novo *design*, aumentou-se a largura do sensor, de forma a minimizar a sua movimentação dentro do *Falcon* e garantir uma distância uniforme dos eletrodos às paredes. Testou-se, ainda, aumentar a área de contacto dos eletrodos, de forma a reduzir o fenómeno de polarização[74], [75] e também a constante de célula, ou seja, a influência da geometria na medição de resistências. Os sensores impressos apresentaram irregularidades na superfície de carbono, devido à contração da tinta, chegando em alguns casos a ter fraturas do circuito e descolamento do PET. Para contornar este problema, efetuou-se a cura da tinta de carbono em condições ambiente durante *overnight*, o que permitiu alcançar circuitos mais uniformes (Tabela 8 do Apêndice A).

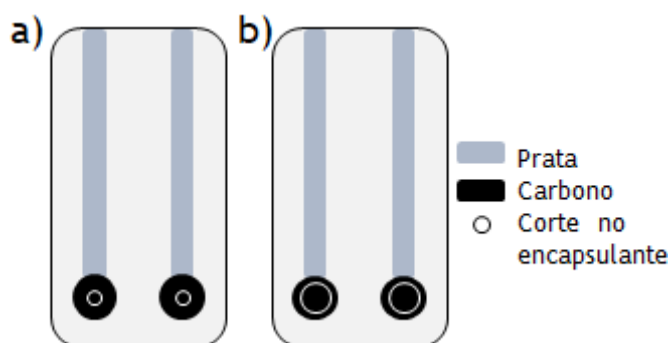


Figura 4.2.9 - Design dos sensores resistivos prata/carbono a) com menor área de contacto; b) com maior área de contacto.

Tal como os últimos sensores, estes foram testados no LCR, com o propósito de avaliar tanto a adequação desta solução híbrida para a determinação da condutividade, como para avaliar o efeito da maior área na determinação da constante de célula. Foram testadas as mesmas soluções que anteriormente, exceto a água destilada e a diluição de 0,001 M de KCl, cujos valores de resistência variavam de ensaio para ensaio, não se mantendo constantes para as

mesmas condições. As diferenças de potencial elétrico aplicadas foram as mesmas que anteriormente e as de frequência foram 100 Hz, 1 kHz e 10 kHz. Estes resultados são apresentados na secção B.2.4 dos Apêndices.

Ao analisar os gráficos seguintes (Figuras 4.2.10 a 4.2.11) da condutância em função dos valores teóricos de condutividade, verifica-se tanto a influência da frequência da corrente, como da diferença de potencial elétrico. Apenas a diferença de potencial mais alta aplicada, 7 V, teve uma queda significativa no valor de resistência medido, novamente indicando o aumento da corrente elétrica. Esse aumento da corrente elétrica, por sua vez, indica maior atividade eletroquímica. Considerando os resultados de ambos os sensores, determinou-se que, para realizar a medição da condutividade utilizando este tipo de sensor, o melhor sinal foi obtido a 10 kHz, frequência que diminuiu a influência da polarização na superfície do eletrodo de carbono, indicado pelo aumento significativo do sinal de condutância, como indicado nas Figuras 4.2.10 e 4.2.11. Também se determinou que, para garantir o mínimo de atividade eletroquímica possível, deve-se aplicar uma diferença de potencial elétrico reduzida, não havendo grande diferença de 1 V para 0,2 V.

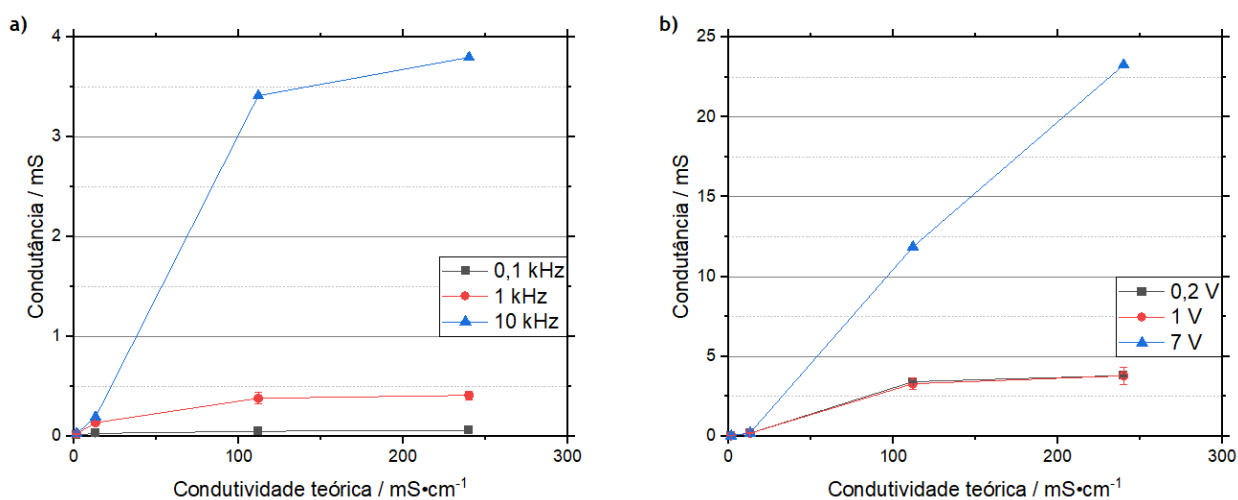


Figura 4.2.10 - Variação da resposta do sensor de menor área para a) diferentes frequências; b) diferenças de potencial elétrico.

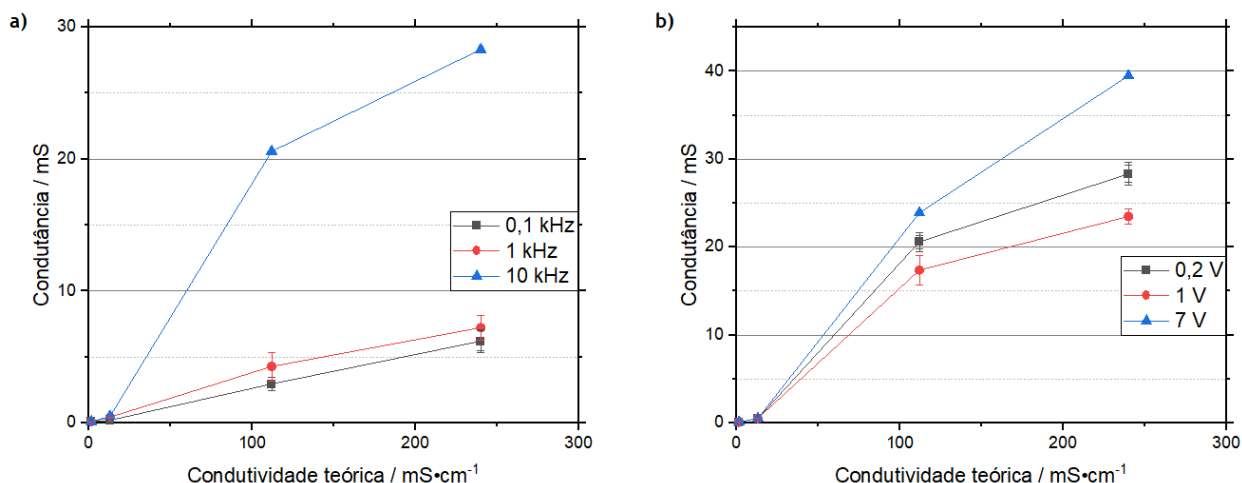


Figura 4.2.11 - Variação da resposta do sensor de maior área para a) diferentes frequências; b) diferenças de potencial elétrico.

O eletrodo com maior superfície em contacto com a solução (Figura 4.2.9) apresentou valores mais baixos de resistência medida (ou seja, valores mais elevados de condutância, como apresentado na Figura 4.2.11), como esperado, pois apresenta valores de condutância consideravelmente mais altos que o sensor de menor área, o que seria traduzido, numa relação linear, com uma menor constante de célula, inversamente proporcional à área do eletrodo (Equação 4.6). Contudo, este sensor (Figura 4.2.9) mostrou-se significativamente mais sensível à diferença de potencial elétrico do que o de menor área exposta (Figura 4.2.11). Na Figura 4.2.12 é possível comparar ambos os sensores depois do teste no LCR e constatar que o de maior área apresentou um desgaste visivelmente maior, provavelmente resultado da sua maior superfície apresentar também mais falhas que podem levar a reações eletroquímicas e fraturas mais severas.

$$K_{cell}(m^{-1}) = \frac{L(m)}{A(m^2)} \quad (4.6)$$

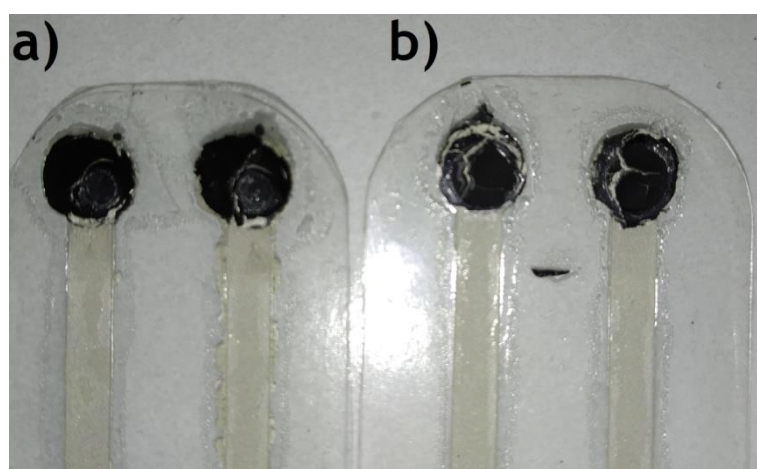


Figura 4.2.12 - Sensores híbridos após uso no LCR a) menor área de contacto; b) maior área de contacto.

Para confirmar a estabilidade deste sensor híbrido, foi realizada uma voltametria cíclica, que consiste na aplicação de potenciais elétricos em ciclos entre dois valores pré-determinados e na leitura de um sinal de corrente para cada um destes valores[76]. O equipamento usado foi o potenciostato devido aos problemas relatados anteriormente com o picoamperímetro. Analisou-se apenas uma solução de 1 M KCl, como limite superior de condutividade e reatividade eletroquímica. Seguindo o procedimento descrito na secção 3.3.2, testou-se um sensor composto por tinta de prata, o sensor híbrido de maior área exposta (Figura 4.2.9) que já tinha sido usado no LCR e outro com a mesma área, mas que ainda não tinha sido submetido a nenhum teste (Tabela 8 do Apêndice A). Também foi impresso um eletrodo de carbono simples para determinar a região de estabilidade deste material e servir de controle (Figura B.2.14 dos Apêndices).

Começando por testar o sensor de prata e analisando o intervalo arbitrado de -2 V a 2 V, o potenciostato acusou *overflow* de corrente, representado pelos picos da Figura 4.2.13, característicos da ocorrência de reações oxidação-redução. Estes processos eletroquímicos na superfície do eletrodo, foram confirmados pelo escurecimento significativo deste eletrodo em comparação com o outro, que não tinha sido submetido a este teste.

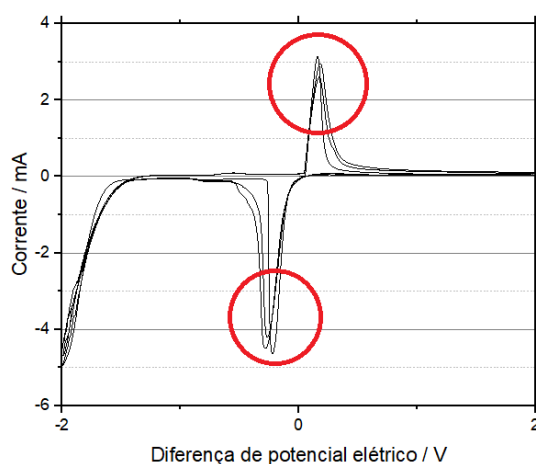


Figura 4.2.13 - Gráfico de voltametria para o sensor de prata.

Realizando o mesmo procedimento para o eletrodo de carbono, foi obtido um gráfico mais estável (Figura 4.2.14), com um pico de corrente próximo dos 0,5 V e, ainda assim, consideravelmente menos intenso que o da prata. Reduzindo o intervalo da potenciometria para -0,2V a 0,2V, confirmou-se que não ocorriam processos eletroquímicos, pois este gráfico (Figura 4.2.15) não apresentou picos.

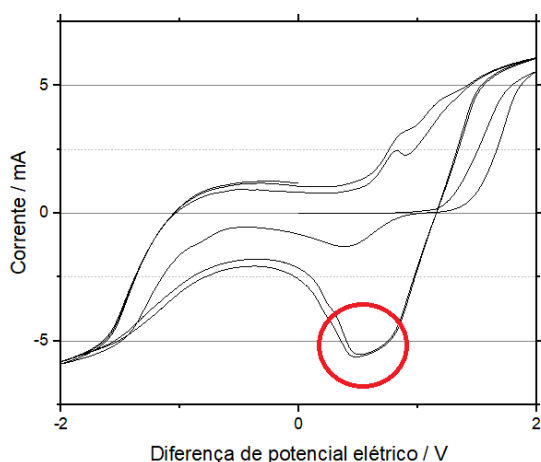


Figura 4.2.14 - Gráfico de voltametria para o eletrodo de carbono (-2 V a 2 V).

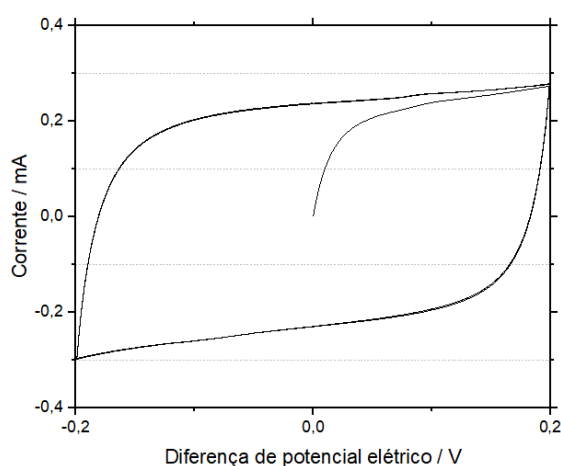


Figura 4.2.15 - Gráfico de voltametria para o eletrodo de carbono (-0,2 V a 0,2 V).

Com o mesmo procedimento testaram-se os dois sensores híbridos (usado e novo) (Tabela 8 do Apêndice A). Aplicou-se novamente o intervalo de diferença de potencial elétrico de -0,2 V a 0,2 V para garantir estabilidade eletroquímica do eletrodo. Para o sensor testado pela primeira vez, verificou-se um comportamento semelhante ao do carbono, embora com picos e oscilações de corrente indicativos de alguma reação de oxidação-redução, mas de menor intensidade comparativamente ao sensor de prata (Figura 4.2.16). Já o sensor híbrido previamente testado no LCR respondeu como o de prata, com picos de *overflow* de corrente elétrica a diferenças de potencial elétrico muito baixas. Isto deveu-se às falhas na superfície de carbono e até mesmo fraturas da camada de prata (Figura 4.2.16).

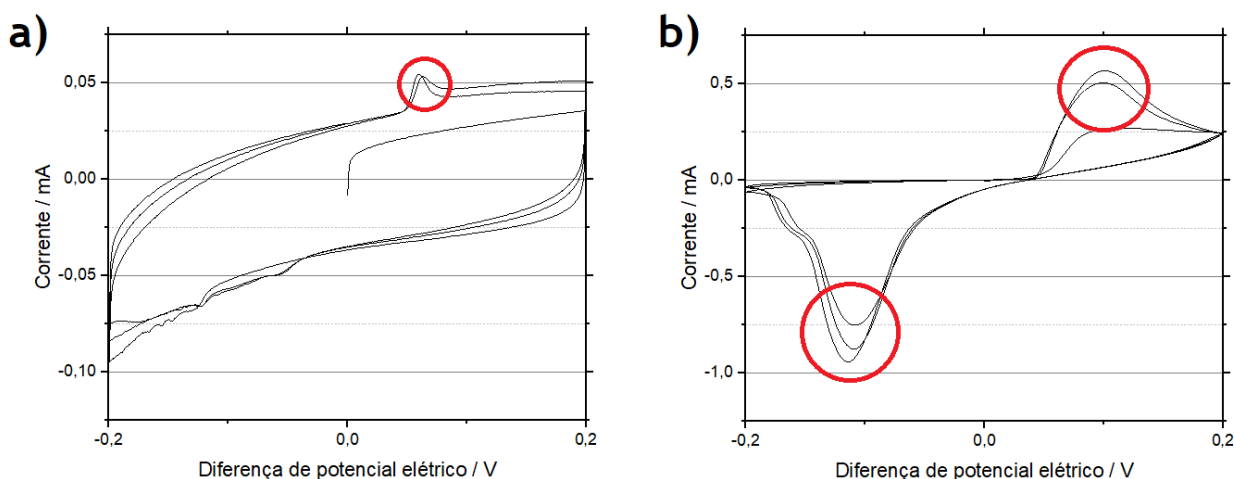


Figura 4.2.16 - Gráfico de voltametria para o eletrodo de prata/carbono a) novo; b) usado.

Por causa da instabilidade eletroquímica destes sensores híbridos, imprimiram-se novos exemplares na máquina de *screen-printing*, tendo em vista a obtenção de um circuito com linhas mais finas de prata, o que deveria, em teoria, reduzir o efeito da contração térmica do material e diminuir a quantidade de falhas físicas na superfície do eletrodo. Experimentou-se depositar a cobertura de carbono tanto na máquina de *screen-printing*, como manualmente. A cura desta camada foi realizada na estufa a 90 °C para alguns sensores, e à temperatura ambiente para os restantes.

Após impressão, os novos exemplares de sensores híbridos (Tabela 9 do Apêndice A) foram também submetidos a uma voltametria, executada entre -0,2 V e 0,2 V, intervalo de estabilidade para o carbono, de acordo com os procedimentos anteriores (Figura 4.2.15). Os resultados, como se verifica nos gráficos apresentados na Figura 4.2.17 e nos gráficos do Apêndice B.2.6, não diferiram muito dos obtidos anteriormente, pois ainda apresentaram sinais de atividade eletroquímica. O sensor com menor área de contacto, e cuja camada de carbono foi impressa manualmente e curada à temperatura ambiente, foi o que apresentou melhor gráfico (Figura 4.2.17), semelhante ao do sensor anterior que não tinha sido utilizado (Figura 4.2.16).

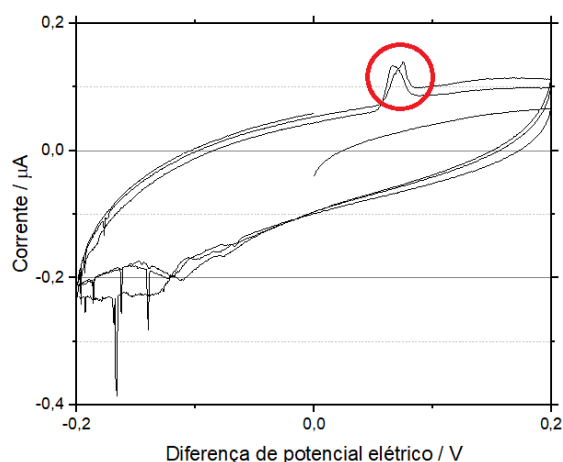


Figura 4.2.17 - Sensor mais estável de impressão mecânica da prata.

#### 4.2.4 Terceira abordagem – sensores híbridos de aros de prata sobre carbono

Tendo sido este o caso, decidiu-se otimizar a abordagem anterior com o objetivo de garantir a estabilidade eletroquímica da superfície do eletrodo. Para isso, a pista condutora de prata foi impressa por cima do eletrodo de carbono, com o intuito de impedir a ocorrência de fraturas provocadas pela contração da tinta de carbono após cura. Para minimizar o contacto da prata com a solução química, foram depositados apenas dois aros sobre o carbono, os quais foram posteriormente cobertos com uma camada de dielétrico ou PET encapsulante, conforme descrito na secção 3.3.2.

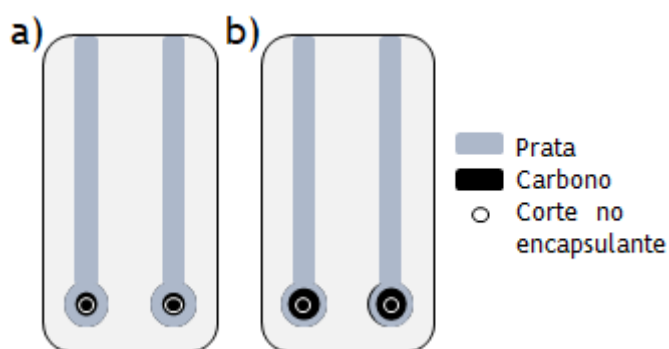


Figura 4.2.18 - Design dos eletrodos de prata sobre carbono a) com aros mais espessos; b) com aros mais estreitos.

A estabilidade eletroquímica foi novamente aferida no potenciostato e, como apresentado na Figuras 4.2.19 (e nos gráficos da secção B.2.7 do Apêndice), os sensores encapsulados com PET foram consideravelmente mais estáveis do que os sensores híbridos, com carbono impresso sobre a prata. Tanto os sensores com aros mais finos, como os de aros mais espessos apresentavam gráficos sem picos característicos de reação eletroquímica. Os que foram cobertos com dielétrico (Figura 4.2.20 e também na secção B.2.7 do Apêndice), por outro lado, apresentavam picos semelhantes aos da abordagem anterior (Figura 4.21).

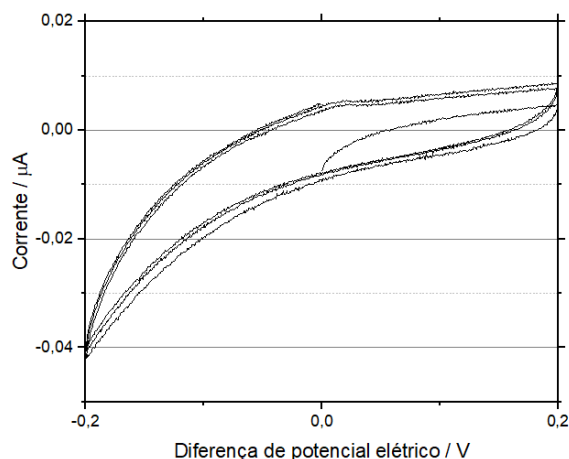


Figura 4.2.19 - Sensor encapsulado com PET.

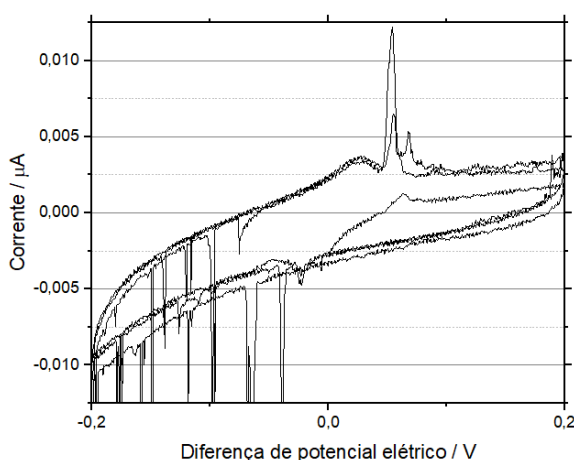


Figura 4.2.20 - Eletrodo com camada de dielétrico.

Embora a deposição da prata sobre o carbono na forma de aros tenha tornado o sensor eletroquimicamente mais estável, também levou a um aumento na distância de carbono que os elétrons teriam de percorrer até alcançarem a prata condutora (esquema representativo no Apêndice B.2.8). Isso poderia elevar a resistência do sistema o suficiente para afetar negativamente as medições de resistência de soluções mais condutoras, como foi anteriormente verificado para sensores de carbono puro.

Portanto, foi decidido comparar este sensor com a abordagem anterior (Figura 4.2.18) para a medição de resistências, com o objetivo de determinar o quanto aumentaria a resistência elétrica com este novo *design*. Primeiramente foi determinada a resistência elétrica dos eletrodos de cada sensor: 20  $\Omega$  para o sensor de carbono sobre prata, com melhor gráfico no potenciostato (relativo à Figura 4.2.17) e 50  $\Omega$  para o sensor de prata sobre carbono. Em seguida, foram testados no LCR, tendo sido aplicada uma diferença de potencial elétrico de 0,2 V e frequência de 10 kHz, como determinado anteriormente. A condutividade elétrica de todas as soluções avaliadas foi previamente avaliada através do condutímetro comercial, de forma a ter valores de comparação para a calibração dos sensores.

Como verificado nos gráficos seguintes (Figuras 4.2.21 e 4.2.22), a relação da condutividade pela condutância não é linear, havendo uma ligeira curvatura do gráfico para soluções mais condutoras, ou seja, as mais concentradas. Isto indica que o limite superior de detecção está abaixo dos valores expectáveis, resultado da polarização junto à superfície dos eléctrodos ou da interferência do valor da resistência do circuito em relação ao das soluções mais condutoras. De facto, os próprios fabricantes de condutímetros não recomendam o uso de sensores de 2 eléctrodos para um intervalo tão amplo de condutividades [77], sendo utilizados apenas para medir condutividades mais baixas, ou seja, a região linear do gráfico [74][75].

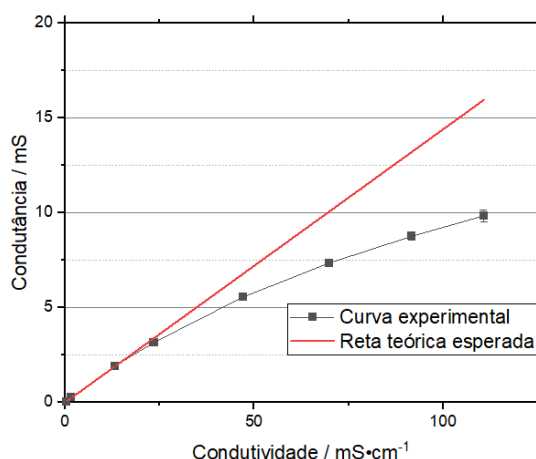


Figura 4.2.21 - Gráfico da condutância medida pelo sensor de prata sobre carbono com aros mais espessos (mS) pela condutividade medida pelo condutímetro comercial (mS·cm<sup>-1</sup>).

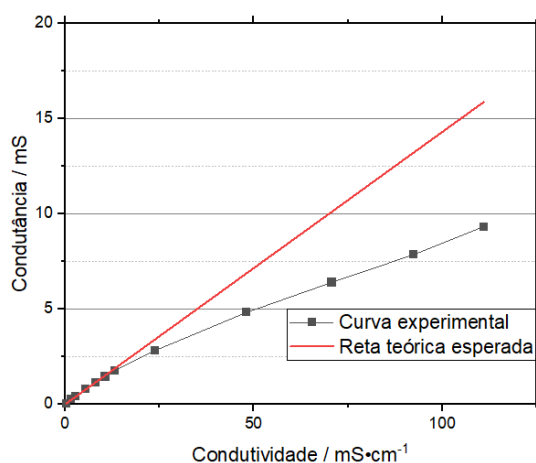


Figura 4.2.22 - Gráfico da condutância medida pelo sensor de carbono sobre prata com menor área (mS) pela condutividade medida pelo condutímetro comercial (mS·cm<sup>-1</sup>).

Não havendo, aparentemente, muita diferença entre a sensibilidade dos dois sensores, decidiu-se calibrar apenas o sensor de aros de prata sobre carbono (Figura 4.2.21), por causa da sua maior estabilidade. Não sendo possível realizar um ajuste linear pelas razões descritas anteriormente, verificou-se a possibilidade de obter uma equação que descrevesse adequadamente a curva empírica e pudesse ser utilizada como calibração para o sensor. Considerando-se que a equação que relaciona condutividade e condutância é linear (Equação

4.4), o ajuste foi feito multiplicando a equação teórica com um termo não linear, função da condutância, valor este fornecido pelo aparelho de medição. Por ter apresentado o melhor ajuste, foi arbitrado que tal função seria uma exponencial, apresentado na Equação 4.7. O ajuste direto da condutividade iônica em função da condutância é representado na Figura 4.2.23 e os parâmetros da curva, na Tabela 4.

$$\sigma(mS \cdot cm^{-1}) = K_{cell}(cm) \cdot G(mS) \cdot e^{n \cdot G(mS)} \quad (4.7)$$

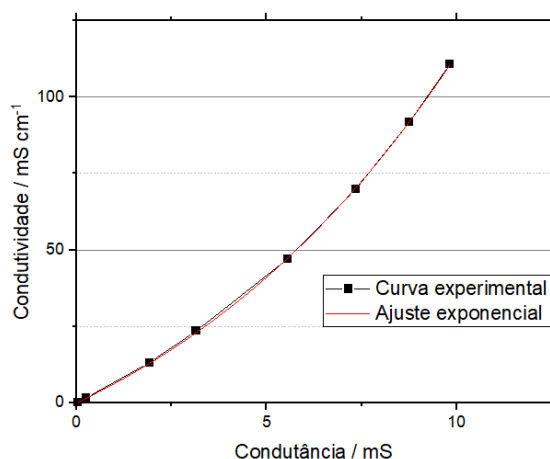


Figura 4.2.23 - Gráfico da curva de calibração para soluções com diferentes valores de condutividade.

Tabela 4 - Parâmetros da curva de calibração da Figura 4.2.23.

$K_{cell} (cm^{-1})$	$5,93 \pm 0,07$
$n (k\Omega)$	$6,51 \times 10^{-2} \pm 0,13 \times 10^{-2}$
$R^2$	0,999

Para testar a precisão do sensor desenvolvido e a sua adequação para monitorização das condições das soluções tampão, utilizadas nos processos de cromatografia, mediu-se a condutividade de três soluções tampão fosfato, para os valores de pH de 5, 7 e 8, utilizando-se tanto o sensor comercial, como o desenvolvido neste trabalho (Tabela 10 do Apêndice A). O valor de resistência medido pelo sensor desenvolvido foi introduzido como condutância na Equação 4.7 (cálculos no Apêndice B.2.9). Estes resultados encontram-se apresentados na Tabela 5. Tal como esperado para sensores de dois elétrodos, a curva de calibração aproxima-se de uma reta para valores mais baixos de condutividade e, nesta região, o sensor desenvolvido consegue ser adequadamente calibrado e a sua leitura é consideravelmente próxima a de um eletrodo comercial.

*Tabela 5 - Comparação entre a condutividade medida pelo sensor comercial e pelo sensor desenvolvido.*

Solução	Condutividade lida pelo sensor comercial ( $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	Condutividade lida pelo sensor desenvolvido ( $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	erro relativo (%)
pH 5	1,88	1,85	1,2
pH 7	3,19	3,14	1,6
pH 8	3,92	3,87	1,3

## 5 Conclusões

O trabalho teve como principal objetivo o desenvolvimento de sensores de condutividade iônica para aplicação em processos biotecnológicos. Isto significa que, além da necessidade de o sensor ter de cumprir as especificações desejadas para o processo em questão (gama de condutividade a ser medida entre 0 e  $100 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  e resolução de  $0,1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ), o sensor tinha também de ser inerte nas condições de operação. Por razões de custo, o sensor teve de ser fabricado por técnicas de eletrônica impressa.

A primeira abordagem consistiu na medição da capacidade de soluções cujos valores de condutividade eram, garantidamente, diferentes. Contudo, não foi possível ajustar uma curva de calibração para estes resultados, pois não apresentaram um comportamento suficientemente previsível e distinto. O estudo foi então direcionado para o princípio de funcionamento resistivo, o qual permitia relacionar a resistência elétrica da solução com a condutividade iônica das soluções.

Após uma série de iterações, foi desenvolvido um sensor flexível, de fácil aplicabilidade, cujo *design* garante estabilidade nas condições mais extremas, ainda que dentro das especificações impostas, tal como demonstrado pela análise do potenciostato. No entanto, os valores de resistência obtidos para este sensor, aplicando corrente alternada (AC) no LCR, não conseguiram ser ajustados para uma reta de calibração, como esperado teoricamente. Porém, tal resultado é concordante com as limitações conhecidas para o tipo de sensor utilizado. Ainda assim, foi possível ajustar os resultados para uma curva de calibração empírica, adequada para medições num intervalo de condutividades pequeno.

Assim é possível concluir que o propósito do projeto foi cumprido, já que foi desenvolvido um sensor de condutividade iônica, impresso, passível de ser utilizado em processos biotecnológicos que impliquem o manuseamento de soluções, com condutividade iônica entre 0 e  $10 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Por ser um circuito impresso em PET e com camadas de tinta de espessura na ordem dos micrometros ( $\mu\text{m}$ ), o sensor desenvolvido não apresenta custos de material elevados. Aliado a este fator, a possibilidade de ser completamente automatizado pela tecnologia *Roll-to-roll* torna o processo ainda mais atrativo, pois não apenas se alcança uma maior redução nos custos de operação, como ainda contribui para uma redução drástica de etapas e processos produtivos tipicamente envolvidos no desenvolvimento deste tipo de sensores comerciais, promovendo assim um desenvolvimento tecnológico ambientalmente mais sustentável.



## 6 Avaliação do trabalho realizado

### 6.1 Objetivos Realizados

O trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um sensor de condutividade iônica para aplicação em processos biotecnológicos, fabricado por *screen-printing*. O intervalo de condutividade a ser medido foi atingido, embora o ajuste da curva de calibração tenha limitações esperadas para o *design* utilizado. O sensor desenvolvido apresenta a resolução desejada, embora a precisão para esta região do intervalo de medições possa ser melhorada. Por fim, considerando-se a aplicação desejada, os elétrodos devem ser inertes e estáveis para as condições de utilização e isso foi atingido pelo *design* e materiais utilizados.

### 6.2 Perspetivas e trabalhos futuros

Como explicado anteriormente, há limitações na aplicação de um sensor de dois elétrodos, sendo a mais crítica a gama, relativamente estreita, de valores de condutividade para o qual o ajuste da reta de calibração é linear. Sugere-se o desenvolvimento de um novo *design*, desta vez com quatro elétrodos, utilizando-se os mesmos conceitos aplicados no trabalho atual. Com objetivo de reduzir a quantidade de material utilizado, também é interessante estudar a influência da espessura e comprimento das linhas condutoras. Por fim, independente da abordagem a ser realizada, é de vital importância a otimização dos parâmetros geométricos do sensor, como a área dos elétrodos e a distância entre eles.

### 6.3 Outros Trabalhos Realizados

Não foi realizado nenhum trabalho que não tenha sido previamente descrito no texto ou relacionado ao desenvolvimento do sensor de condutividade iônica.

### 6.4 Apreciação Final

O trabalho progrediu de forma constante e sem muitos contratempos além dos esperados para este tipo de investigação, nomeadamente a degradação dos primeiros sensores resistivos e a necessidade de encontrar alternativas. A única exceção foi o tempo de espera após a encomenda de uma tela para a máquina de impressão, com o desenho do circuito. Porém, contornou-se este obstáculo e utilizou-se uma tela já existente, com o desenho feito com o auxílio de máscaras de vinil e o bloqueador de tela. O maior fator limitante para a realização do trabalho foi o tempo disponível, consideravelmente pouco para o desenvolvimento e otimização deste tipo de equipamento, especialmente considerando-se os prazos para encomenda de quadros de impressão.



## 7 Referências

- [1] D. M. Ecker, S. D. Jones, and H. L. Levine, "The therapeutic monoclonal antibody market," *MAbs*, vol. 7, no. 1, pp. 9-14, 2015.
- [2] European Medicines Agency, "Anexo I - Resumo das Características do Medicamento Dexdor," no. Anexo I, 2010, pp. 1-29.
- [3] S. Welch, K. Spithoff, R. B. Rumble, and J. Maroun, "Bevacizumab combined with chemotherapy for patients with advanced colorectal cancer: A systematic review," *Ann. Oncol.*, vol. 21, no. 6, pp. 1152-1162, 2009.
- [4] A. A. Shukla, B. Hubbard, T. Tressel, S. Guhan, and D. Low, "Downstream processing of monoclonal antibodies-Application of platform approaches," *J. Chromatogr. B Anal. Technol. Biomed. Life Sci.*, vol. 848, no. 1, pp. 28-39, 2007.
- [5] K. Jones, "A review of biotechnology and large scale affinity chromatography," *Chromatographia*, vol. 32, no. 9-10, pp. 469-480, 1991.
- [6] G. Sofer, "Preparative chromatographic separations in pharmaceutical, diagnostic, and biotechnology industries: current and future trends," *J. Chromatogr. A*, vol. 707, no. 1, pp. 23-28, 1995.
- [7] D. Hage, "Affinity Chromatography: A Review of Clinical Applications," *Clin. Chem.*, vol. 45, no. 5, pp. 593-615, 1999.
- [8] M. Hedhammar, T. Gräslund, and S. Hober, "Protein engineering strategies for selective protein purification," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 28, no. 11, pp. 1315-1325, 2005.
- [9] S. Hober, K. Nord, and M. Linhult, "Protein A chromatography for antibody purification," *J. Chromatogr. B Anal. Technol. Biomed. Life Sci.*, vol. 848, no. 1, pp. 40-47, 2007.
- [10] C. Vandevyver and R. Freitag, "Purification of Antibodies by Chromatographic Methods," *Antibodies*, vol. 1, pp. 133-168, 2004.
- [11] M. Stefansson and D. Westerlund, "Ligand-exchange chromatography of carbohydrates and glycoconjugates," *J. Chromatogr. A*, vol. 720, no. 1-2, pp. 127-136, 1996.
- [12] P. R. Levison, "Large-scale ion-exchange column chromatography of proteins: Comparison of different formats," *J. Chromatogr. B Anal. Technol. Biomed. Life Sci.*, vol. 790, no. 1-2, pp. 17-33, 2003.
- [13] P. Hong, S. Koza, and E. S. P. Bouvier, "A review size-exclusion chromatography for the analysis of protein biotherapeutics and their aggregates," *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.*, vol. 35, no. 20, pp. 2923-2950, 2012.
- [14] J. A. Queiroz, C. T. Tomaz, and J. M. S. Cabral, "Hydrophobic interaction chromatography of proteins," *J. Biotechnol.*, vol. 87, no. 2, pp. 143-159, 2001.
- [15] IEX chromatography Handbook. (2016). Retirado de <https://www.gelifesciences.com/en/us/solutions/protein-research/knowledge-center/protein-purification-methods/ion-exchange-chromatography>.
- [16] C. Nasuhoglu *et al.*, "Nonradioactive analysis of phosphatidylinositides and other anionic phospholipids by anion-exchange high-performance liquid chromatography with suppressed conductivity detection," *Anal. Biochem.*, vol. 301, no. 2, pp. 243-254, 2002.
- [17] J. S. Fritz, D. T. Gjerde, and R. M. Becker, "Cation Chromatography with a Conductivity Detector," *Anal. Chem.*, vol. 52, no. 9, pp. 1519-1522, 1980.
- [18] B. P. Corgier, C. A. Marquette, and L. J. Blum, "Direct electrochemical addressing of immunoglobulins: Immuno-chip on screen-printed microarray," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 22, no. 7, pp. 1522-1526, 2007.
- [19] F. T. C. Moreira, S. Sharma, R. A. F. Dutra, J. P. C. Noronha, A. E. G. Cass, and M. G. F. Sales, "Smart plastic antibody material (SPAM) tailored on disposable screen printed electrodes for protein recognition: Application to myoglobin detection," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 45, no. 1, pp. 237-244, 2013.
- [20] C. A. K. Borrebaeck, "Antibodies in diagnostics - From immunoassays to protein chips," *Immunol. Today*, vol. 21, no. 8, pp. 379-382, 2000.
- [21] K. Bayer and A. Jungbauer, *Advances in biochemical engineering science*, vol. 132, no. 2. Springer, Berlin, Heidelberg, 2007.
- [22] A. Katz and M. E. Davis, "Molecular imprinting of bulk, microporous silica," *Nature*, vol. 403, no. 6767, pp. 286-289, 2000.
- [23] M. A. Cooper, "Current biosensor technologies in drug discovery," *Drug Discov. World*, vol. 7, no. 3, pp. 68-82, 2006.

- [24] Q. He, C. Pang, Y.-C. Tai, and T. Lee, "Ion Liquid Chromatography on-a-chip with beads-packed parylene column," 2004.
- [25] Mettler Toledo Inductive Conductivity Measurement Product Information. (2008). Retirado de <https://www.mt.com/my/en/home/products/Process-Analytics/conductivity-sensor/conductivity-meter-inductive.html>.
- [26] InPro® 7000-VP/InPro® 7100-VP Technical Data Sheet. (2015). Retirado de <https://www.mt.com/sg/en/home/products/Process-Analytics/conductivity-sensor/electrode/probe-InPro-7000.html#documents>.
- [27] "Orion Star™ A212 Conductivity Benchtop Meter." [Online]. Available: <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/STARA2120#/STARA2120>. [Accessed: 05-Dec-2019].
- [28] "Orion DuraProbe™ Conductivity Cells Instruction Sheet," *Thermo Scientific*. pp. 0-1.
- [29] "Conductivity Sensor / Resistivity Sensor." [Online]. Available: <https://www.mt.com/sg/en/home/products/Process-Analytics/conductivity-sensor.html>. [Accessed: 05-Dec-2019].
- [30] J. Posseckardt, C. Schirmer, A. Kick, K. Rebatschek, T. Lamz, and M. Mertig, "Monitoring of *Saccharomyces cerevisiae* viability by non-Faradaic impedance spectroscopy using interdigitated screen-printed platinum electrodes," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 255, pp. 3417-3424, 2018.
- [31] M. Brischwein *et al.*, "Electric cell-substrate impedance sensing with screen printed electrode structures," *Lab Chip*, vol. 6, no. 6, pp. 819-822, 2006.
- [32] P. Giménez-Gómez, R. E. Pujol, F. Capdevila, A. P. Pujol, C. Jiménez-Jorquera, and M. G. Capitán, "Portable electronic tongue based on microsensors for the analysis of cava wines," *Sensors (Switzerland)*, vol. 16, no. 11, pp. 1-12, 2016.
- [33] J. Orozco, A. Baldi, R. Baena, A. Cadarso, A. Bratov, and C. Jimenez, "Portable system based on microsensors for environmental monitoring applications," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 18, no. 3, pp. 935-940, 2007.
- [34] M. Gutiérrez *et al.*, "Hybrid electronic tongue based on optical and electrochemical microsensors for quality control of wine," *Analyst*, vol. 135, no. 7, pp. 1718-1725, 2010.
- [35] H. Broadbent, D. Fries, G. Steimle, and S. Ivanov, "Micro sensor system for liquid conductivity, temperature and depth," US007259566B2, 2007.
- [36] H. Ji, Z. Li, B. Wang, Z. Huang, H. Li, and Y. Yan, "Design and implementation of an industrial C4D sensor for conductivity detection," *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 213, pp. 1-8, 2014.
- [37] B. Timmer, W. Sparreboom, W. Olthuis, P. Bergveld, and A. Van den Berg, "Optimization of an electrolyte conductivity detector for measuring low ion concentrations," *Lab Chip*, vol. 2, no. 2, pp. 121-124, 2002.
- [38] T. Hibbard, K. Crowley, and A. J. Killard, "Direct measurement of ammonia in simulated human breath using an inkjet-printed polyaniline nanoparticle sensor," *Anal. Chim. Acta*, vol. 779, pp. 56-63, 2013.
- [39] H. M. Mohamed, "Screen-printed disposable electrodes: Pharmaceutical applications and recent developments," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 82, pp. 1-11, 2016.
- [40] A. Nathan *et al.*, "Flexible electronics: The next ubiquitous platform," *Proc. IEEE*, vol. 100, no. SPL CONTENT, pp. 1486-1517, 2012.
- [41] F. C. Krebs, "Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 93, no. 4, pp. 394-412, 2009.
- [42] R. Søndergaard, M. Hösel, D. Angmo, T. T. Larsen-Olsen, and F. C. Krebs, "Roll-to-roll fabrication of polymer solar cells," *Mater. Today*, vol. 15, no. 1-2, pp. 36-49, 2012.
- [43] C. H. Kim, J. Jo, and S. H. Lee, "Design of roll-to-roll printing equipment with multiple printing methods for multi-layer printing," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 83, no. 6, 2012.
- [44] A. Moya, G. Gabriel, R. Villa, and F. Javier del Campo, "Inkjet-printed electrochemical sensors," *Curr. Opin. Electrochem.*, vol. 3, no. 1, pp. 29-39, 2017.
- [45] J. Perelaer *et al.*, "Printed electronics: The challenges involved in printing devices, interconnects, and contacts based on inorganic materials," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 39, pp. 8446-8453, 2010.
- [46] D. A. Clark, "Major Trends in Gravure Printed Electronics Abstract,". 2010.
- [47] Z. Taleat, A. Khoshroo, and M. Mazloum-Ardakani, "Screen-printed electrodes for biosensing: A review (2008-2013)," *Microchim. Acta*, vol. 181, no. 9-10, pp. 865-891, 2014.
- [48] X. Niu, M. Lan, H. Zhao, C. Chen, Y. Li, and X. Zhu, "Review: Electrochemical Stripping Analysis of Trace Heavy Metals Using Screen-Printed Electrodes," *Anal. Lett.*, vol. 46, no. 16, pp. 2479-2502, 2013.
- [49] R. R. Søndergaard, M. Hösel, and F. C. Krebs, "Roll-to-Roll fabrication of large area functional

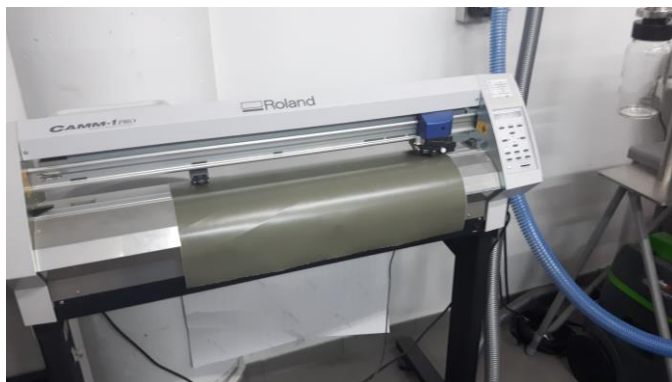
- organic materials,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 51, no. 1, pp. 16-34, 2013.
- [50] J. P. Metters, R. O. Kadara, and C. E. Banks, “New directions in screen printed electroanalytical sensors: An overview of recent developments,” *Analyst*, vol. 136, no. 6, pp. 1067-1076, 2011.
- [51] “Metrohm DropSens:... Screen-Printed electrodes.” [Online]. Available: [http://www.dropsens.com/en/screen\\_printed\\_electrodes\\_pag.html](http://www.dropsens.com/en/screen_printed_electrodes_pag.html). [Accessed: 02-Jan-2020].
- [52] “Our Standard Unmodified Sensors - zimmerandpeacock.” [Online]. Available: <https://www.zimmerpeacocktech.com/products/unmodified-sensors/>. [Accessed: 02-Jan-2020].
- [53] Theory and Application of Conductivity. (2010). Retirado de <https://www.emerson.com/documents/automation/application-data-sheet-theory-application-of-conductivity-rosemount-en-68442.pdf>.
- [54] J. K. Atkinson and M. Sophocleous, “A novel thick-film screen printed electrical conductivity sensor for measurement of liquid and soil conductivity,” *Proc. IEEE Sensors*, vol. 2014-Decem, no. December, pp. 86-89, 2014.
- [55] J. A. Fracassi da Silva, N. Guzman, and C. L. do Lago, “Contactless conductivity detection for capillary electrophoresis,” *J. Chromatogr. A*, vol. 942, no. 1-2, pp. 249-258, 2002.
- [56] W. K. T. Coltro *et al.*, “Capacitively coupled contactless conductivity detection on microfluidic systems - Ten years of development,” *Anal. Methods*, vol. 4, no. 1, pp. 25-33, 2012.
- [57] A. V. Mamishev, K. Sundara-Rajan, F. Yang, Y. Du, and M. Zahn, “Interdigital sensors and transducers,” *Proc. IEEE*, vol. 92, no. 5, pp. 808-844, 2004.
- [58] M. Brischwein *et al.*, “The use of screen printed electrodes for the sensing of cell responses,” *IEEE AFRICON Conf.*, pp. 0-4, 2007.
- [59] P. Dutronc, B. Carbonne, F. Menil, and C. Lucat, “Influence of the nature of the screen-printed electrode metal on the transport and detection properties of thick-film semiconductor gas sensors,” *Sensors Actuators B. Chem.*, vol. 6, no. 1-3, pp. 279-284, 1992.
- [60] D. Maddipatla, B. B. Narakathu, B. J. Bazuin, and M. Z. Atashbar, “Development of a printed impedance based electrochemical sensor on paper substrate,” *Proc. IEEE Sensors*, vol. 1, pp. 1-3, 2017.
- [61] V. Zardetto, T. M. Brown, A. Reale, and A. Di Carlo, “Substrates for flexible electronics: A practical investigation on the electrical, film flexibility, optical, temperature, and solvent resistance properties,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 49, no. 9, pp. 638-648, 2011.
- [62] W. A. Macdonald, “Latest Advances in Substrates for Flexible Electronics,” *Large Area Flex. Electron.*, pp. 291-314, 2015.
- [63] M. Brischwein, B. Gleich, T. Weyh, and P. Los, “Measurements on cultured cells using screen printed sensors,” *IFMBE Proc.*, vol. 17 IFMBE, pp. 94-97, 2007.
- [64] S. M. Yoon *et al.*, “Fabrication and characterization of flexible thin film super-capacitor with silver nano paste current collector,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 13, no. 12, pp. 7844-7849, 2013.
- [65] R. Venkata Krishna Rao, K. Venkata Abhinav, P. S. Karthik, and S. P. Singh, “Conductive silver inks and their applications in printed and flexible electronics,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 95, pp. 77760-77790, 2015.
- [66] R. M. Pemberton, R. Pittson, N. Biddle, G. A. Drago, and J. P. Hart, “Studies towards the development of a screen-printed carbon electrochemical immunosensor array for mycotoxins: A sensor for aflatoxin B1,” *Anal. Lett.*, vol. 39, no. 8, pp. 1573-1586, 2006.
- [67] H. Berg, M. Schubert, S. Friedrich, and K. Bock, “Screen printed conductive pastes for biomedical electronics,” *Proc. Int. Spring Semin. Electron. Technol.*, vol. 2016-Sept, pp. 1-6, 2016.
- [68] A. Peyman, C. Gabriel, and E. H. Grant, “Complex permittivity of sodium chloride solutions at microwave frequencies,” *Bioelectromagnetics*, vol. 28, no. 4, pp. 264-274, 2007.
- [69] G. Wiranto, I. D. P. Hermida, Hiskia, B. Rama, and D. Rusdiana, “Liquid conductivity sensor based on AgPd paste fabricated on an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrate using screen printing technique,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 887 MSF, pp. 108-115, 2017.
- [70] D. A. Scott, “A review of copper chlorides and related salts in bronze corrosion and as painting pigments,” *Stud. Conserv.*, vol. 45, no. 1, pp. 39-53, 2000.
- [71] R. M. Organ, “Aspects of bronze patina and its treatment,” *Stud. Conserv.*, vol. 8, no. 1, pp. 1-9, 1963.
- [72] J. Riskin and A. Khentov, “Corrosion basics,” *Electrocorrosion and Protection of Metals*, pp. 6-46, 2019.
- [73] S. Capelo, P. M. Homem, J. Cavalheiro, and I. T. E. Fonseca, “Linear sweep voltammetry: A cheap and powerful technique for the identification of the silver tarnish layer constituents,” *J. Solid State Electrochem.*, vol. 17, no. 1, pp. 223-234, 2013.
- [74] Conductivity Measurement Theory Guide. (2013). Retirado de

- <https://www.mt.com/in/en/home/library/guides/lab-analytical-instruments/Conductivity-Measurement-Theory-Guide.html>.
- [75] Conductivity-theory and practice. (2004). Retirado de <https://www.radiometer-analytical.com>.
- [76] P. T. Kissinger and W. R. Heineman, "Cyclic voltammetry," *J. Chem. Educ.*, vol. 60, no. 9, pp. 702-706, 1983.
- [77] User Guide Conductivity Cell. (2007). Retirado de <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/013020MD?SID=srch-srp-013020MD#/013020MD?SID=srch-srp-013020MD>.

## Apêndice A - Materiais e métodos

### A.1 Equipamentos

#### A.1.1 Desenvolvimento de sensores



*Figura A.1.1 - Impressora de vinil.*



*Figura A.1.2 - Máquina de corte a laser.*

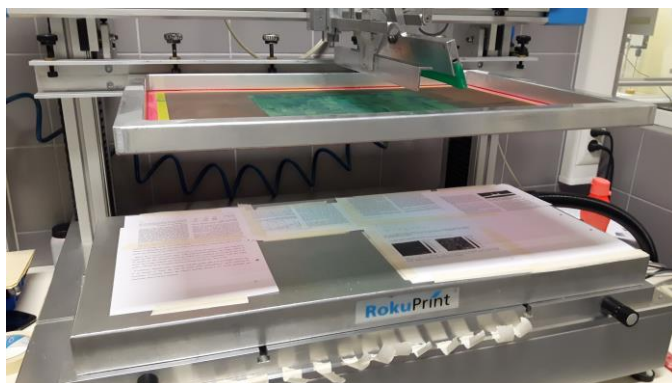


Figura A.1.3 - Máquina de screen-printing em leito plano.



Figura A.1.4 - Estufa para cura de tintas.



Figura A.1.5 - Forno UV.

## A.1.2 Caracterização de sensores



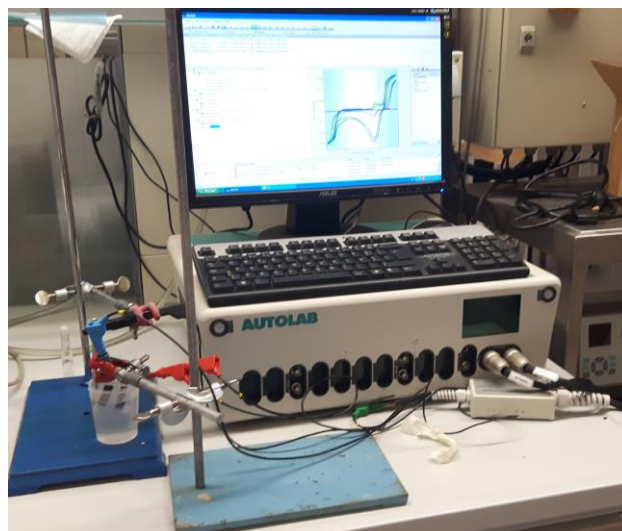
Figura A.1.6 - Picoamperímetro.



Figura A.1.7 - Aparelho LCR.



Figura A.1.8 - Microscópio óptico.



*Figura A.1.9 - Potencióstato.*



*Figura A.1.10 - Condutímetro comercial.*

## A.2 Processo de impressão manual



Figura A.2.1 - Esquema do processo de impressão manual.

### A.3 Processo de impressão no equipamento de *screen-printing*

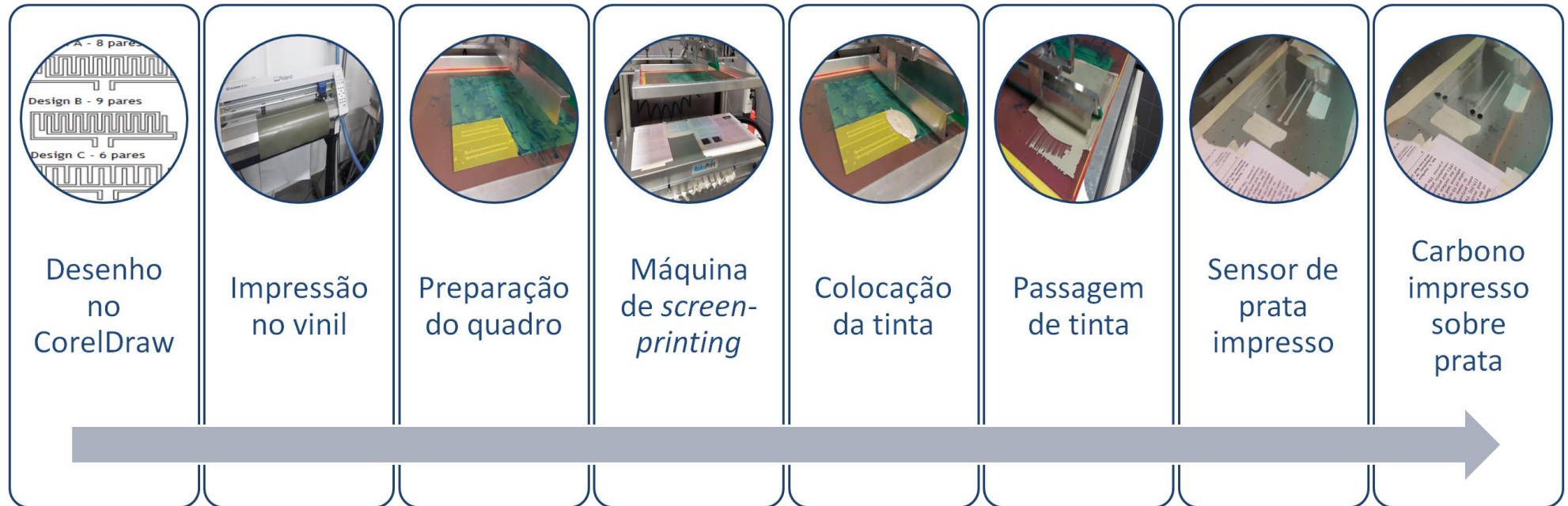


Figura A.3.1 - Esquema do processo de *screen-printing*.

## A.4 Setup experimental

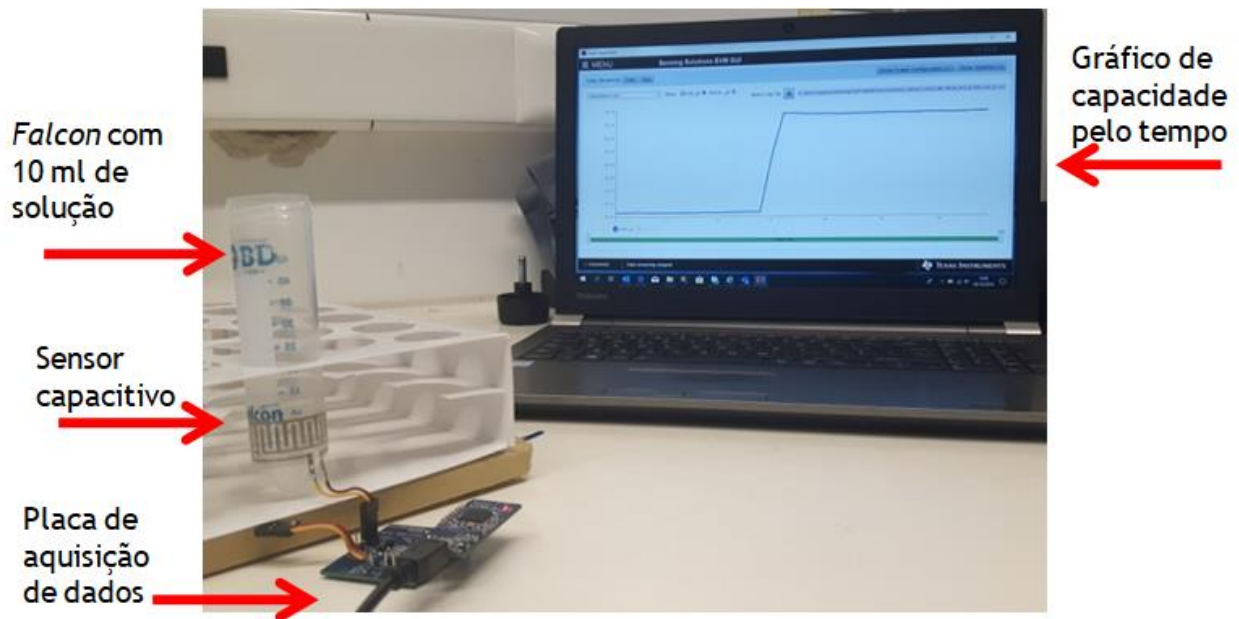


Figura A.4.1 - Setup de medição para os sensores capacitivos.



Figura A.4.2 - Setup de medição para os sensores interdigitados resistivos.

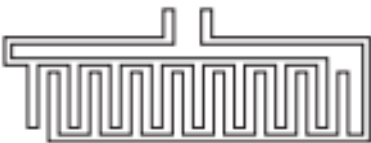







Figura A.4.3 - Setup de medição para os sensores resistivos utilizando o LCR.









## A.5 Sensores desenvolvidos ao longo do trabalho

### A.5.1 Sensores capacitivos - primeira abordagem (impressão manual)

Tabela 6 - Designs da primeira abordagem dos sensores capacitivos.

Design	Nº Eléttodos	Desenho (Corel Draw)	Sensor Impresso
A	8		
B	9		
C	6		

A.5.2 Sensores capacitivos - segunda abordagem (impressão por *screen-printing*)Tabela 7 - Desenhos da segunda abordagem dos sensores capacitivos. Impressão por *screen-printing*.

<i>Design</i>	Nº Eléttodos	Desenho ( <i>Corel Draw</i> )	Sensor Impresso
1 (controlo)	18		
2	18		
3	22		
4	30		

## A.5.3 Sensores Resistivos

Tabela 8 - Abordagens testadas para os sensores resistivos. Impressão manual.





IMPRESSÃO MANUAL				
Abordagem	Constituição	Sensor impresso		Observações
1	Carbono			-
1	Prata			-
2 - Híbrida	Prata + carbono			Usado
2 - Híbrida	Prata + carbono			Não usado

Tabela 9 - Abordagens testadas para os sensores resistivos. Impressão por screen-printing.

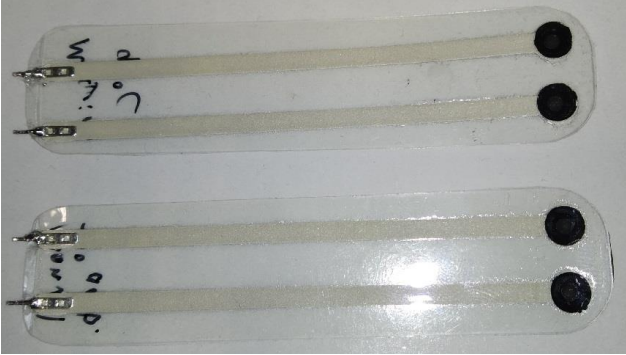




IMPRESSÃO POR SCREEN-PRINTING			
Abordagem	Constituição	Sensor impresso	Observações
2 - Híbrida	Prata + Carbono		-
3	Carbono + Prata + Dielétrico		Aros finos
3	Carbono + Prata + Dielétrico		Aros espessos

Tabela 10 - Abordagens testadas para os sensores resistivos. Impressão por screen-printing (continuação).

IMPRESSÃO POR SCREEN-PRINTING(continuação)			
Abordagem	Constituição	Sensor impresso	Observações
3	Carbono + Prata + PET		Aros finos
3	Carbono + Prata + PET		Aros espessos



## Apêndice B - Resultados e Discussão

### B.1 Sensores Capacitivos

#### B.1.1 Cálculos para os primeiros sensores capacitivos

Os resultados dos sensores capacitivos foram analisados com o programa *Origin 2020*, no qual foram realizados testes de análise de variância para uma variável (*one way ANOVA*), para verificar se havia diferenças significativas entre a média dos valores de capacidade medidos para cada solução e cada sensor.

Para calcular estes valores, foi necessário também determinar cada uma das médias e o desvio padrão para cada uma delas. Cálculo este também realizado com o programa *Origin 2020*.

A hipótese nula assumida foi que não havia diferenças significativas entre todas as médias e o “valor de corte” foi 0,05 (ou seja,  $5,00 \times 10^{-2}$ ). Para valores de p mais baixos que estes, a hipótese nula não foi rejeitada e considerou-se que o sensor não era capaz de diferenciar as diferentes concentrações.

Os resultados foram apresentados com duas tabelas (a primeira com médias e desvio padrão e a segunda com os valores da análise de variância) para cada sensor e volume testado. O valor de p nas tabelas do teste ANOVA foram realçados em vermelho quando menores que o “corte” (0,05) e a hipótese nula foi rejeitada; e em verde quando maiores.

A hipótese nula somente não foi rejeitada para os sensores de design A para o volume de 5 ml, design C para ambos os volumes e design 4 para o volume de 10 ml.

Tabela 11 - Média das medições do sensor de Design A para 5 ml de solução

Concentração(M)	Nº de testes	Média ( $\mu\text{F}$ )	Desvio padrão( $\mu\text{F}$ )
0	3	56,06	0,06
0,01	3	56,08	0,01
0,1	3	56,11	0,01
1	3	56,12	0,01
2,5	3	56,09	0,01
3	3	56,14	0,03

Tabela 12 - Resultados da Anova para o Design A para 5 ml de solução

	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	Valor de F	Valor de p
Modelo	5	$1,22 \times 10^{-2}$	$2,45 \times 10^{-2}$	2,96	$5,74 \times 10^{-2}$
Erro	12	$9,93 \times 10^{-2}$	$8,28 \times 10^{-4}$		
Total	17	$2,22 \times 10^{-2}$			

Tabela 13 - Média das medições do sensor de Design B para 5 ml de solução

Concentração(M)	Nº de testes	Média ( $\mu\text{F}$ )	Desvio padrão( $\mu\text{F}$ )
0	3	56,68	0,05
0,01	3	56,68	0,02
0,1	3	56,73	0,00
1	3	56,78	0,01
2,5	3	56,79	0,02
3	3	56,77	0,01

Tabela 14 - Resultados da Anova para o Design B para 5 ml de solução

	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	Valor de F	Valor de p
Modelo	5	$3,83 \times 10^{-2}$	$7,66 \times 10^{-3}$	14,83	$8,85 \times 10^{-5}$
Erro	12	$6,2 \times 10^{-3}$	$5,17 \times 10^{-4}$		
Total	17	$4,45 \times 10^{-2}$			

Tabela 15 - Média das medições do sensor de Design C para 5 ml de solução

Concentração(M)	Nº de testes	Média ( $\mu\text{F}$ )	Desvio padrão( $\mu\text{F}$ )
0	3	55,37	0,04
0,01	3	55,27	0,02
0,1	3	55,36	0,09
1	3	55,32	0,07
2,5	3	55,33	0,03
3	3	55,25	0,09

Tabela 16 - Resultados da Anova para o Design C para 5 ml de solução

	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	Valor de F	Valor de p
Modelo	5	$3,33 \times 10^{-3}$	$6,66 \times 10^{-3}$	1,797	$1,88 \times 10^{-1}$
Erro	12	$4,45 \times 10^{-3}$	$3,71 \times 10^{-3}$		
Total	17	$7,78 \times 10^{-3}$			

Tabela 17 - Média das medições do sensor de Design A para 10 ml de solução

Concentração(M)	Nº de testes	Média ( $\mu\text{F}$ )	Desvio padrão( $\mu\text{F}$ )
0	3	56,38	0,08
0,01	3	56,44	0,02
0,1	3	56,52	0,02
1	3	56,52	0,02
2,5	3	56,54	0,01
3	3	56,47	0,03

Tabela 18 - Resultados da Anova para o Design A para 10 ml de solução

	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	Valor de F	Valor de p
Modelo	5	$5,78 \times 10^{-2}$	$1,16 \times 10^{-2}$	8,09	$1,51 \times 10^{-3}$
Erro	12	$1,71 \times 10^{-2}$	$1,43 \times 10^{-3}$		
Total	17	$7,49 \times 10^{-2}$			

Tabela 19 - Média das medições do sensor de Design B para 10 ml de solução

Concentração(M)	Nº de testes	Média ( $\mu\text{F}$ )	Desvio padrão( $\mu\text{F}$ )
0	3	56,92	0,07
0,01	3	56,88	0,16
0,1	3	57,04	0,03
1	3	57,04	0,01
2,5	3	57,14	0,04
3	3	57,11	0,04

Tabela 20 - Resultados da Anova para o Design B para 10 ml de solução

	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	Valor de F	Valor de p
Modelo	5	$1,58 \times 10^{-1}$	$3,16 \times 10^{-2}$	5,64	$6,68 \times 10^{-3}$
Erro	12	$6,73 \times 10^{-2}$	$5,61 \times 10^{-3}$		
Total	17	$2,25 \times 10^{-1}$			

Tabela 21 - Média das medições do sensor de Design C para 10 ml de solução

Concentração(M)	Nº de testes	Média ( $\mu\text{F}$ )	Desvio padrão( $\mu\text{F}$ )
0	3	55,69	0,08
0,01	3	55,74	0,09
0,1	3	55,74	0,03
1	3	55,7	0,07
2,5	3	55,31	0,03
3	3	55,65	0,08

Tabela 22 - Resultados da Anova para o Design C para 10 ml de solução

	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	Valor de F	Valor de p
Modelo	5	$3,83 \times 10^{-2}$	$7,67 \times 10^{-3}$	1,67	$2,17 \times 10^{-1}$
Erro	12	$5,52 \times 10^{-2}$	$4,60 \times 10^{-3}$		
Total	17	$9,36 \times 10^{-2}$			

### B.1.2 Cálculos para os segundos sensores capacitivos

Tabela 23 - Média das medições do sensor de Design 1 para 5 ml de solução

Concentração(M)	Nº de testes	Média ( $\mu\text{F}$ )	Desvio padrão( $\mu\text{F}$ )
0	3	56,96	0,00
0,01	3	56,90	0,03
0,1	3	56,98	0,01
1	3	56,98	0,03

Tabela 24 - Resultados da Anova para o Design 1 para 5 ml de solução

	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	Valor de F	Valor de p
Modelo	3	$1,19 \times 10^{-2}$	$3,96 \times 10^{-3}$	14,41	$1,37 \times 10^{-3}$
Erro	8	$2,2 \times 10^{-2}$	$2,75 \times 10^{-4}$		
Total	11	$1,41 \times 10^{-2}$			

Tabela 25 - Média das medições do sensor de Design 2 para 5 ml de solução

Concentração(M)	Nº de testes	Média ( $\mu\text{F}$ )	Desvio padrão( $\mu\text{F}$ )
0	3	58,38	0,01
0,01	3	58,43	0,01
0,1	3	58,39	0,02
1	3	58,47	0,02

Tabela 26 - Resultados da Anova para o Design 2 para 5 ml de solução

	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	Valor de F	Valor de p
Modelo	3	$1,4 \times 10^{-2}$	$4,66 \times 10^{-3}$	26,6	$1,63 \times 10^{-4}$
Erro	8	$1,4 \times 10^{-3}$	$1,75 \times 10^{-4}$		
Total	11	$1,54 \times 10^{-2}$			

Tabela 27 - Média das medições do sensor de Design 3 para 5 ml de solução

Concentração(M)	Nº de testes	Média ( $\mu\text{F}$ )	Desvio padrão( $\mu\text{F}$ )
0	3	57,35	0,00
0,01	3	57,31	0,00
0,1	3	57,34	0,00
1	3	57,37	0,00

Tabela 28 - Resultados da Anova para o Design 3 para 5 ml de solução

	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	Valor de F	Valor de p
Modelo	3	$4,5 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$	35,93	$5,45 \times 10^{-5}$
Erro	8	$3,33 \times 10^{-4}$	4,17		
Total	11	$4,8 \times 10^{-3}$			

Tabela 29 - Média das medições do sensor de Design 4 para 5 ml de solução

Concentração(M)	Nº de testes	Média ( $\mu\text{F}$ )	Desvio padrão( $\mu\text{F}$ )
0	3	61,66	0,02
0,01	3	61,69	0,01
0,1	3	61,57	0,00
1	3	61,48	0,02

Tabela 30 - Resultados da Anova para o Design 4 para 5 ml de solução

	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	Valor de F	Valor de p
Modelo	3	$8,00 \times 10^{-2}$	$2,70 \times 10^{-2}$	214,47	$5,57 \times 10^{-8}$
Erro	8	$1,00 \times 10^{-3}$	$1,25 \times 10^{-4}$		
Total	11	$8, \times 10^{-2}$			

Tabela 31 - Média das medições do sensor de Design 1 para 10 ml de solução

Concentração(M)	Nº de testes	Média ( $\mu\text{F}$ )	Desvio padrão( $\mu\text{F}$ )
0	3	57,41	0,01
0,01	3	57,43	0,03
0,1	3	57,5	0,01
1	3	57,49	0,06

Tabela 32 - Resultados da Anova para o Design 1 para 10 ml de solução

	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	Valor de F	Valor de p
Modelo	3	$1,92 \times 10^{-2}$	$6,39 \times 10^{-3}$	5,59	$2,30 \times 10^{-2}$
Erro	8	$9,13 \times 10^{-3}$	$1,14 \times 10^{-3}$		
Total	11	$2,83 \times 10^{-2}$			

Tabela 33 - Média das medições do sensor de Design 2 para 10 ml de solução

Concentração(M)	Nº de testes	Média ( $\mu$ F)	Desvio padrão( $\mu$ F)
0	3	58,74	0,03
0,01	3	58,82	0,01
0,1	3	58,81	0,01
1	3	58,9	0,04

Tabela 34 - Resultados da Anova para o Design 2 para 10 ml de solução

	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	Valor de F	Valor de p
Modelo	3	$3,58 \times 10^{-2}$	$1,19 \times 10^{-2}$	23,45	$2,56 \times 10^{-4}$
Erro	8	$4,07 \times 10^{-3}$	$5,08 \times 10^{-4}$		
Total	11	$3,98 \times 10^{-2}$			

Tabela 35 - Média das medições do sensor de Design 3 para 10 ml de solução

Concentração(M)	Nº de testes	Média ( $\mu$ F)	Desvio padrão( $\mu$ F)
0	3	57,65	0,03
0,01	3	57,71	0,02
0,1	3	57,68	0,01
1	3	57,7	0,01

Tabela 36 - Resultados da Anova para o Design 3 para 10 ml de solução

	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	Valor de F	Valor de p
Modelo	3	$5,89 \times 10^{-3}$	$1,69 \times 10^{-3}$	7,14	$1,19 \times 10^{-2}$
Erro	8	$2,20 \times 10^{-3}$	$2,75 \times 10^{-4}$		
Total	11	$8,09 \times 10^{-3}$			

Tabela 37 - Média das medições do sensor de Design 4 para 10 ml de solução

Concentração(M)	Nº de testes	Média ( $\mu$ F)	Desvio padrão( $\mu$ F)
0	3	61,91	0,04
0,01	3	61,88	0,01
0,1	3	61,87	0,01
1	3	61,86	0,00

Tabela 38 - Resultados da Anova para o Design 4 para 10 ml de solução

	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Média dos quadrados	Valor de F	Valor de p
Modelo	3	$4,42 \times 10^{-3}$	$1,47 \times 10^{-3}$	2,9	$1,01 \times 10^{-1}$
Erro	8	$4,07 \times 10^{-3}$	$5,08 \times 10^{-4}$		
Total	11	$8,49 \times 10^{-3}$			

### B.1.3 Esquema de funcionamento dos sensores capacitivos

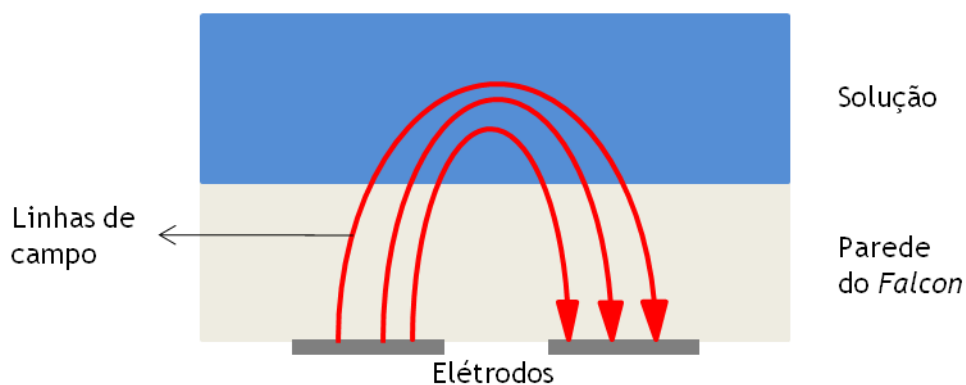


Figura B.1.1 - Esquema de funcionamento dos sensores capacitivos.

## B.2 Sensores resistivos

### B.2.1 Sensor interdigitado de prata - observação ao microscópio

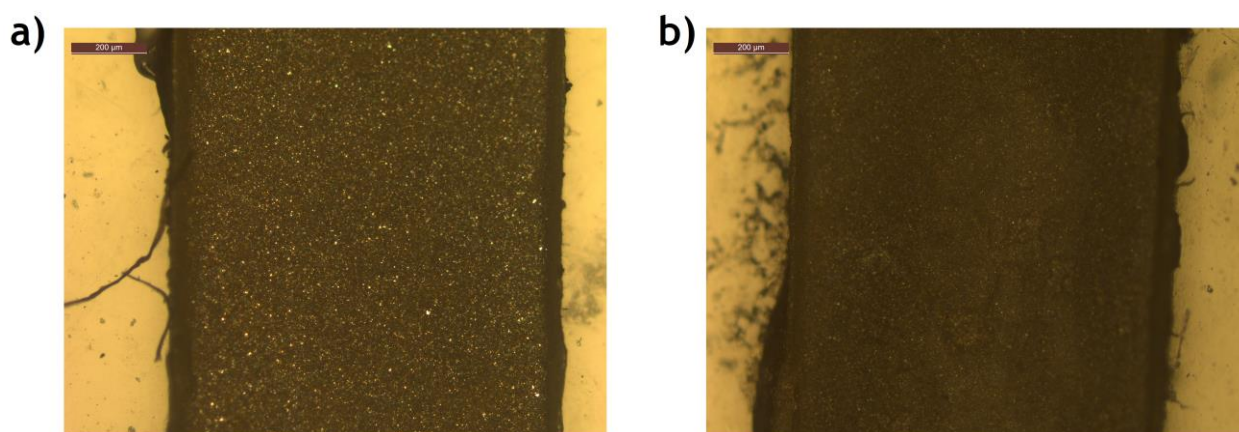


Figura B.2.1 - Eletrodo de prata interdigitado a) não usado; b) usado (primeira abordagem, com mancha verde).

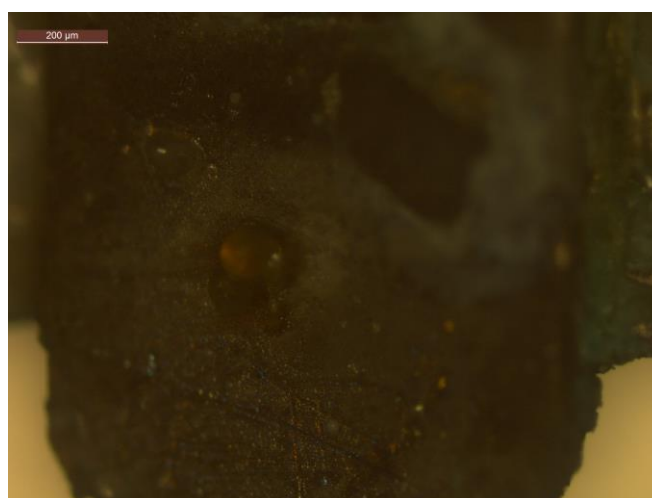


Figura B.2.2 - Crimp degradado após testar o sensor resistivo interdigitado (que apresentou a mancha verde depois).

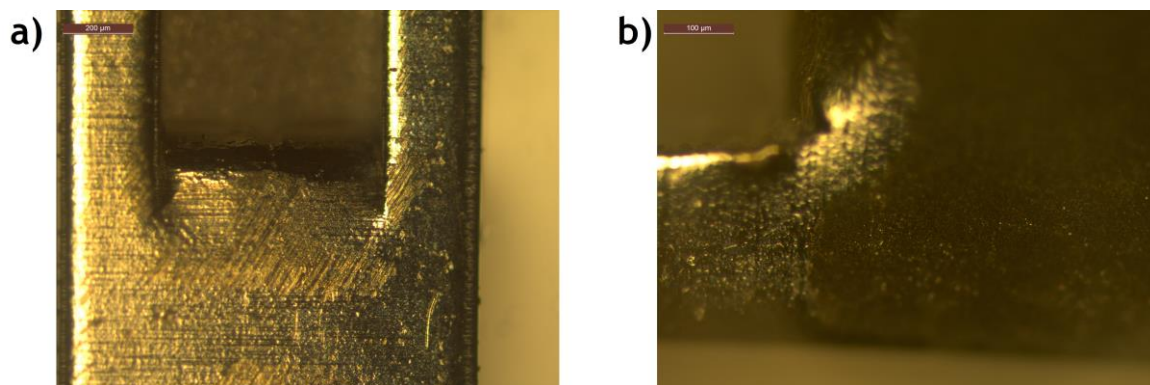


Figura B.2.3 - Crimp metálico a) antes do overnight na solução de KCl 3 M; b) depois do overnight na solução de KCl 3 M.

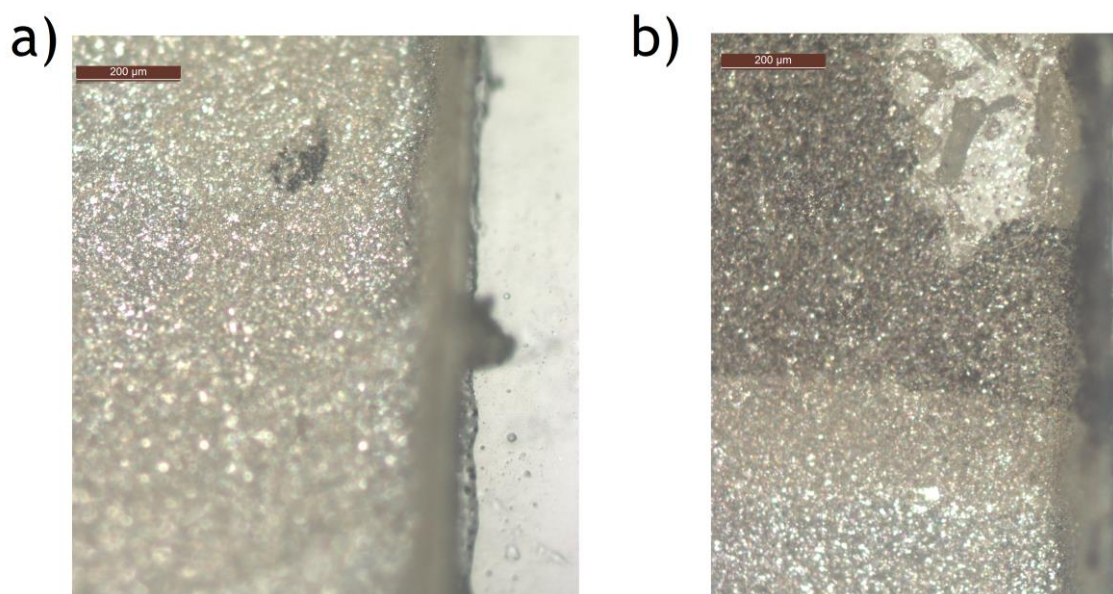


Figura B.2.4- Eléctrodo de prata resistivo interdigitado a) antes dos testes com multímetro; b) depois dos testes com multímetro.

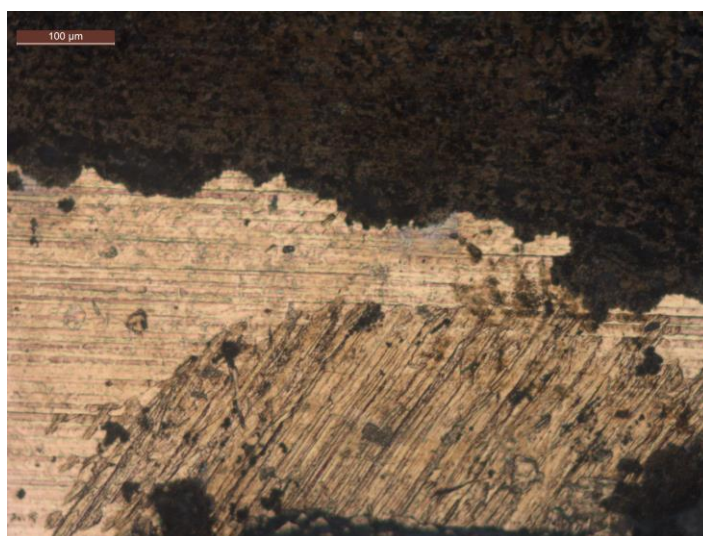


Figura B.2.5 - Crimp metálico após teste do sensor de prata resistivo interdigitado.

### B.2.2 Sensor interdiligado de prata - soluções de NaCl

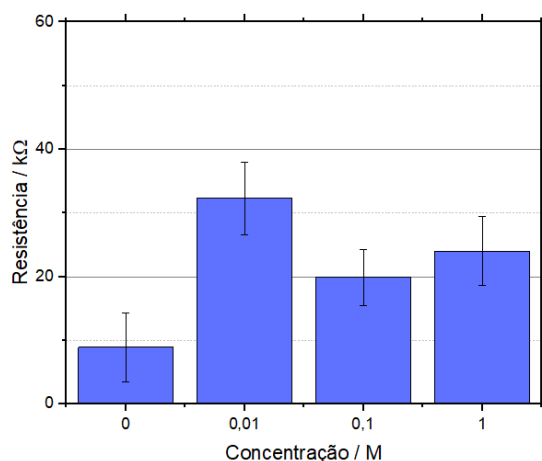


Figura B.2.6 - Resultados dos sensores de prata para NaCl.

### B.2.3 Sensor de impresso de carbono ou prata - gráficos para o LCR

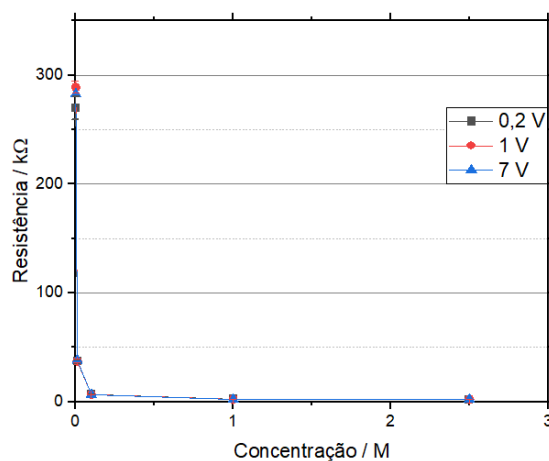


Figura B.2.7 - Gráfico da resistência do circuito solução-sensor de carbono para diferentes valores de diferença de potencial elétrico.

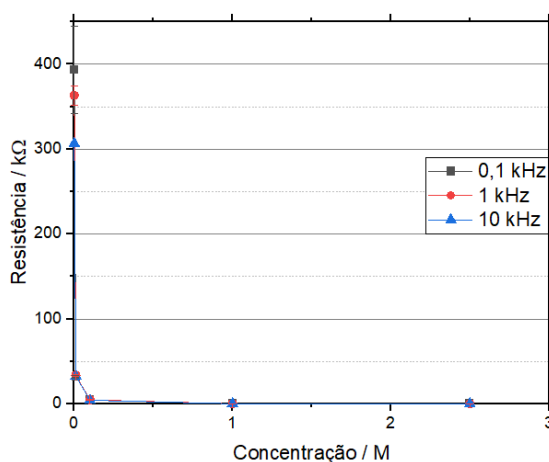


Figura B.2.8 - Gráfico da resistência do circuito solução-sensor de prata para diferentes frequências.

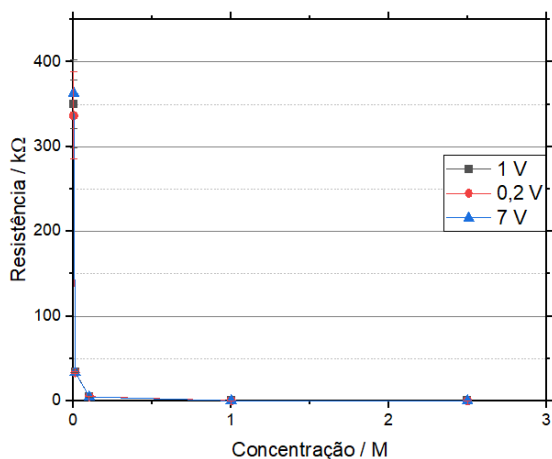


Figura B.2.9 - Gráfico da resistência do circuito solução-sensor de prata para diferentes valores de diferença de potencial elétrico.

#### B.2.4 Sensor impresso híbrido de carbono impresso sobre prata - gráficos para o LCR

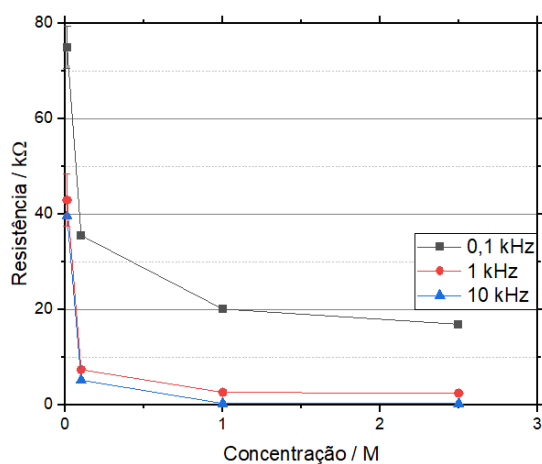


Figura B.2.10 - Gráfico da resistência da solução para diferentes frequências para o sensor de prata/carbono com menor área.

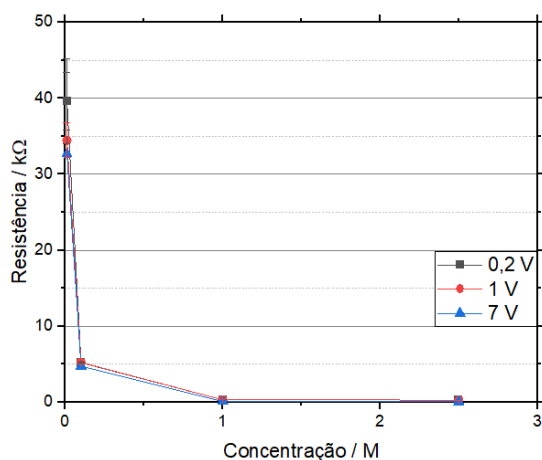


Figura B.2.11 - Gráfico da resistência da solução para diferentes valores de diferença de potencial elétrico para o sensor de prata/carbono com menor área.

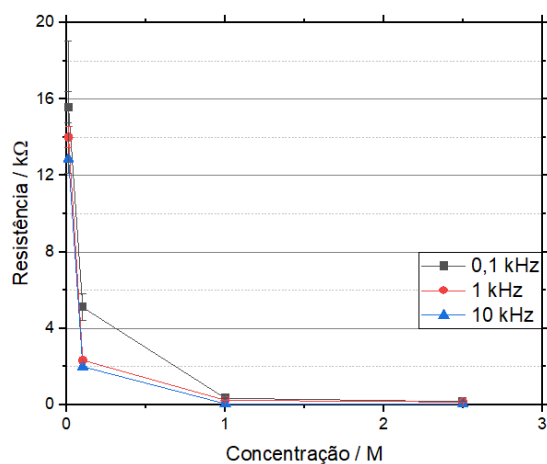


Figura B.2.12 - Gráfico da resistência da solução para diferentes frequências para o sensor de prata/carbono com maior área.

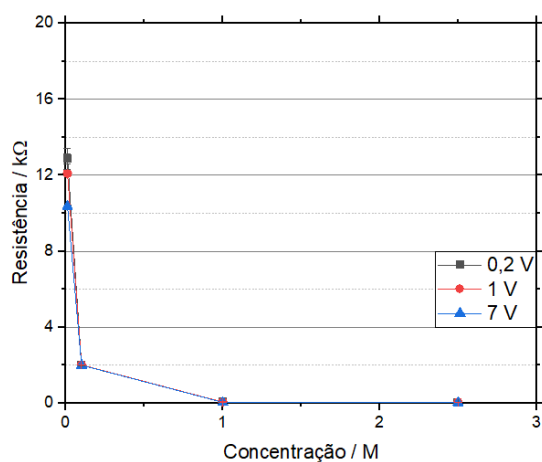


Figura B.2.13 - Gráfico da resistência da solução para diferentes valores de diferença de potencial elétrico para o sensor de prata/carbono com maior área.

### B.2.5 Elétrodo de carbono para uso como padrão no potenciômetro

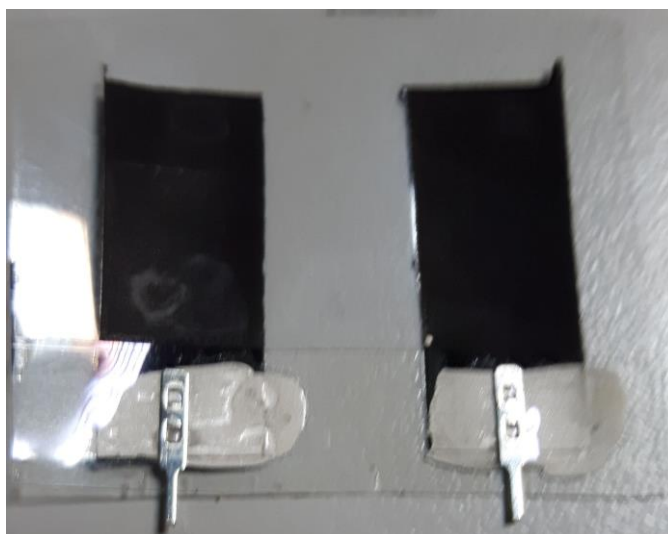


Figura B.2.14 - Elétrodo de carbono usado como padrão no potenciômetro

### B.2.6 Sensor impresso híbrido de carbono impresso sobre prata - gráficos do potenciômetro

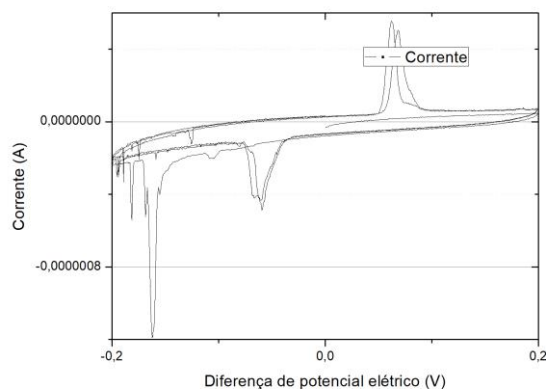


Figura B.2.15- Gráfico de voltametria para o sensor de carbono impresso manualmente de maior área e curado a 90 °C.

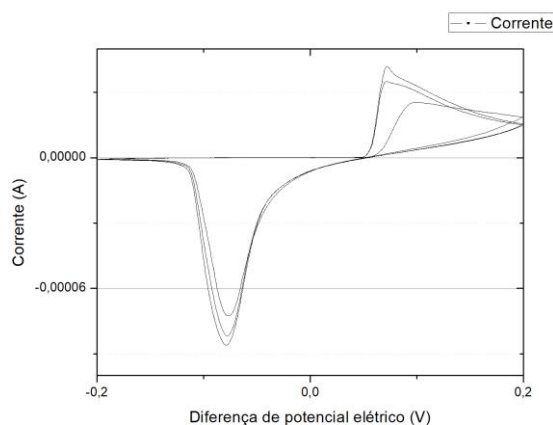


Figura B.2.16 - Gráfico de voltametria para o sensor de carbono impresso mecanicamente de maior área e curado a 90 °C.

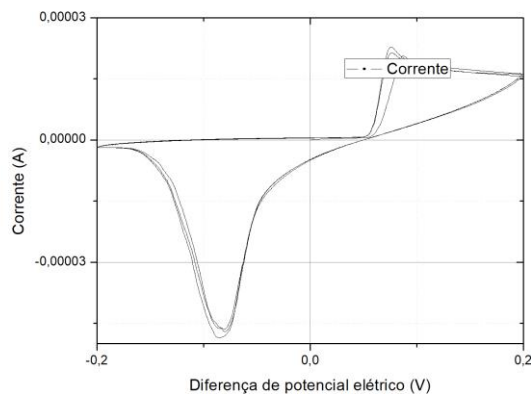


Figura B.2.17 - Gráfico de voltametria para o sensor de carbono impresso mecanicamente de menor área e curado a 90 °C.

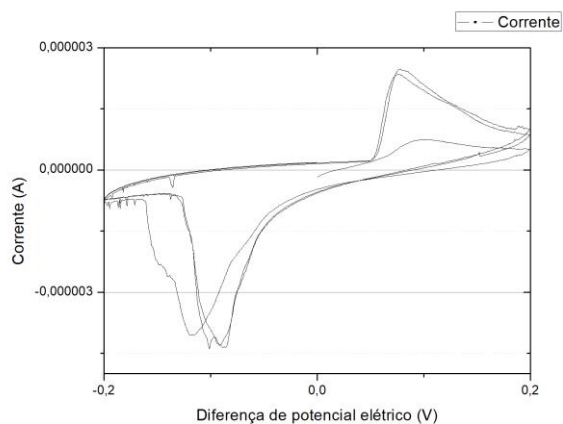


Figura B.2.18 - Gráfico de voltametria para o sensor de carbono impresso manualmente de maior área e curado a temperatura ambiente.

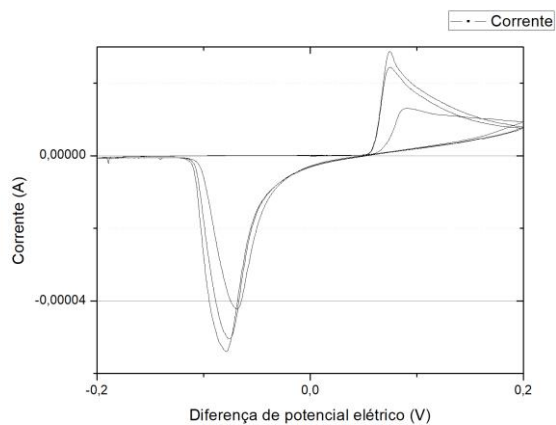


Figura B.2.19 - Gráfico de voltametria para o sensor de carbono impresso mecanicamente de maior área e curado a temperatura ambiente.

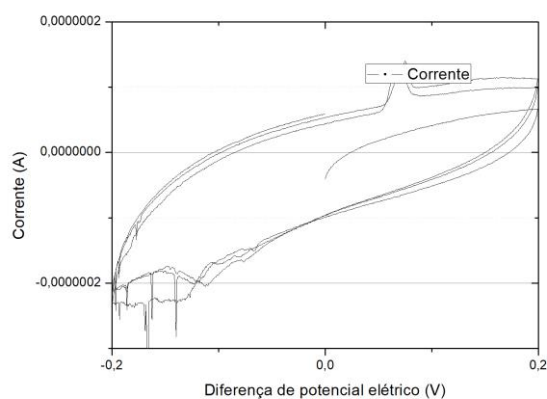


Figura B.2.20 - Gráfico de voltametria para o sensor de carbono impresso manualmente de menor área e curado a temperatura ambiente.

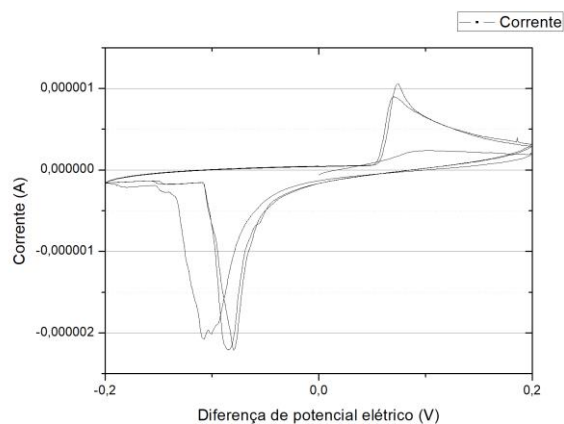


Figura B.2.21 - Gráfico de voltametria para o sensor de carbono impresso mecanicamente de menor área e curado a temperatura ambiente.

### B.2.7 Sensor de aros de prata impressos sobre carbono - gráficos do potenciômetro

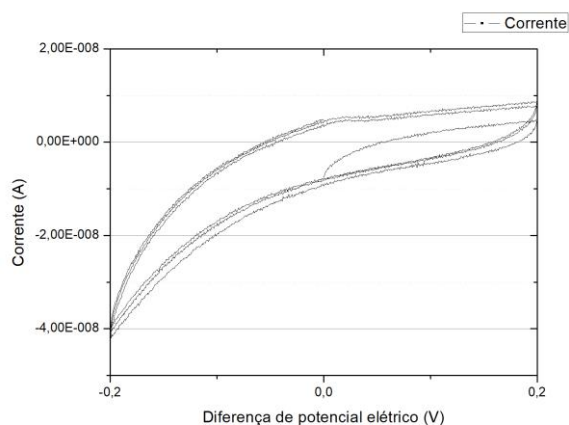


Figura B.2.22 - Gráfico de voltametria para o sensor com aros mais espessos encapsulado com PET.

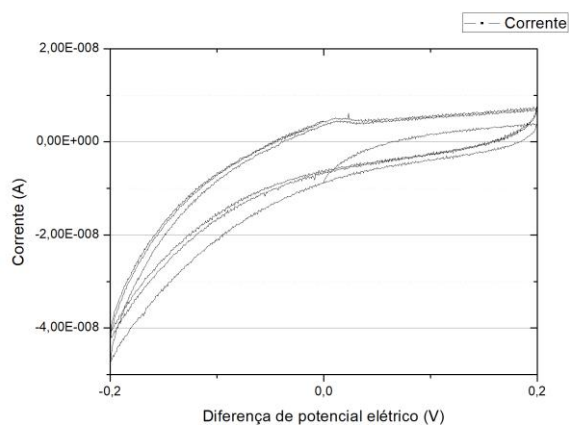


Figura B.2.23 - Gráfico de voltametria para o sensor com aros mais finos encapsulado com PET.

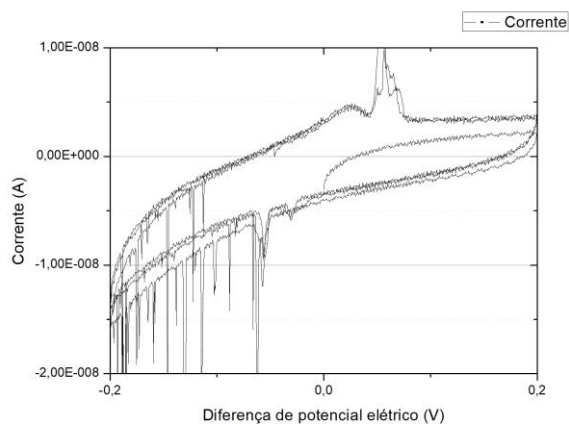


Figura B.2.24 - Gráfico de voltametria para o sensor com aros mais espessos coberto com dielétrico.

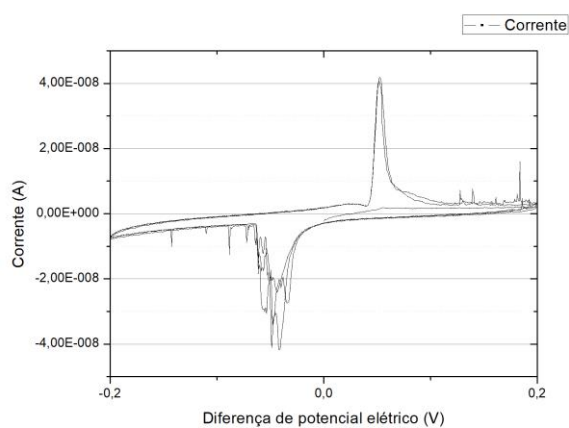


Figura B.2.25 - Gráfico de voltametria para o sensor com aros mais finos coberto com dielétrico.

### B.2.8 Sensor de aros de prata impressos sobre carbono

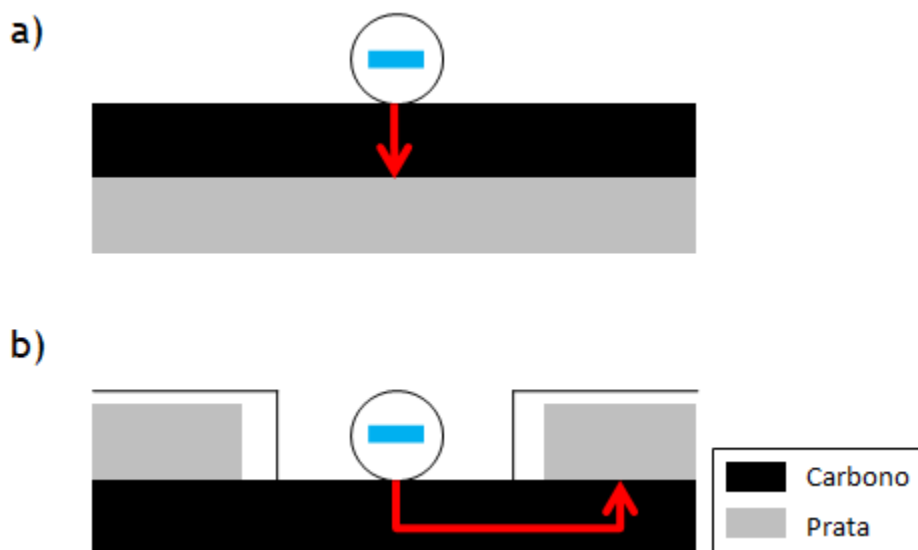


Figura B.2.26 - Comparação do trajeto de cargas através da camada de carbono a) da abordagem 2; b) da abordagem 3.

### B.2.9 Sensor de aros de prata impressos sobre carbono - cálculo de medida da condutividade de 3 soluções tampão de fosfato

Tabela 39 - Valores médios medidos pelo LCR para as soluções tampão de pH, utilizando o sensor de aros de prata impressos sobre carbono.

Solução	Valor médio de resistência (kΩ)	Valor médio de condutância (mS)
pH 5	3,27	0,306
pH 7	1,96	0,512
pH 8	1,60	0,626

Os valores de resistência medidos e foi calculado o seu inverso, a condutância, como apresentado na Tabela 39. Esses valores de condutância foram usados para calcular a condutividade elétrica da solução com a equação de ajuste da curva empírica descrita na secção 4.2.3, como apresentado a seguir para a solução de pH 5 como exemplo.

$$\sigma(mS \cdot cm^{-1}) = K_{cell}(cm) \cdot G(mS) \cdot e^{n \cdot G(mS)}$$

$$\sigma = 5,93 \cdot G \cdot e^{0,0651 \cdot G}$$

$$\sigma = 5,93 \cdot 0,306 \cdot e^{0,0651 \cdot 0,306} = 1,85mS \cdot cm^{-1}$$

Os resultados dessa abordagem foram comparados com os valores medidos pelo condutímetro comercial (Tabela 40) e, para cada uma das soluções, foi calculado do erro relativo à medição do condutímetro, como apresentando a seguir também para a solução de pH 5 como exemplo.

Tabela 40 - Condutividade medida pelo condutímetro e pelo sensor desenvolvido.

Solução	Valor medido pelo condutímetro (mS·cm <sup>-1</sup> )	Valor medido pelo sensor(mS·cm <sup>-1</sup> )
pH 5	1,88	1,85
pH 7	3,19	3,14
pH 8	3,92	3,87

erro relativo(%)

$$= \frac{|valor\ medido\ pelo\ condutímetro(mS \cdot cm^{-1}) - valor\ medido\ pelo\ sensor(mS \cdot cm^{-1})|}{valor\ medido\ pelo\ condutímetro(mS \cdot cm^{-1})} \cdot 100$$

$$erro\ relativo = \frac{|1,88 - 1,85|}{1,85} \cdot 100 = 1,2\%$$