

Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Ana Gabriela Vaz Viana

# Otimização de um sensor pH para monitorização marinha

Julho de 2023

Otimização de um sensor pH para monitorização marinha

Ana Gabriela Vaz Viana

Uminho | 2023

Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Ana Gabriela Vaz Viana

# Otimização de um sensor pH para monitorização marinha

Dissertação de Mestrado
Mestrado Integrado em Engenharia Eletrónica Industrial e Computadores

Trabalho realizado sob a orientação do
Professor Doutor Marcos Martins

Julho de 2023

## DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.
Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.
Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contactar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

***Licença concedida aos utilizadores deste trabalho***



**Atribuição-NãoComercial-SemDerivações**
**CC BY-NC-ND**

https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/

# Agradecimentos

O término desta dissertação apenas foi possível pelo apoio incondicional de várias pessoas, às quais expresso os meus sinceros agradecimentos.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à minha família, mais concretamente aos meus pais, Maria das Dores Viana e Sérgio Viana, pela oportunidade de frequentar este curso, por me incentivarem a continuar, por acreditarem em mim e por me terem proporcionado os cinco melhores anos da minha vida, cheios de boas memórias, as quais guardarei comigo para sempre. Ao meu irmão Luís Viana, pelo carinho e apoio ao longo destes anos. À minha avó, Maria Fiúsa, um especial agradecimento pelas sábias palavras que me transmitiu durante toda a sua vida e pelos eternos abraços, que ficarão comigo para sempre.

Em segundo lugar gostaria de agradecer ao meu orientador Professor Doutor Marcos Martins, pela oportunidade, disponibilidade e apoio prestados ao longo do desenvolvimento desta dissertação. Aos alunos de doutoramento que se encontravam no laboratório IBS, por toda a ajuda e disponibilidade em ajudar, sempre que precisava.

Aos meus amigos, que o curso me proporcionou, um sincero agradecimento por todo o apoio e amizade nos bons e maus momentos, ao longo destes anos, em particular, Inês Pires, Cátia Carneiro, Beatriz Machado, Carlos Ribeiro, João Borlido, Rodrigo Pereira, Jorge Pinto, Rui Lima, Simão Leite, Diogo Cerqueira, Eduardo Fernandes, José Gomes, Paulo Pereira, Dinis Fernandes e Ângela Meireles. Muito obrigada por tudo e pelas memórias que levo comigo.

Finalmente, gostaria de agradecer à minha amiga de longa data, Adriana Brito, pela amizade, palavras de incentivo e por ter estado sempre lá.

## DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

# Resumo

O pH é um parâmetro oceanográfico muito importante uma vez que reflete o estado termodinâmico de todos os sistemas ácidos-básicos presentes na água do mar. O aumento da acidificação dos oceanos afeta o processo de calcificação, perturbando a produção de carbonatos de cálcio por algumas espécies, como os corais, dando origem ao branqueamento dos corais.

Assim surge a necessidade da monitorização do nível de pH nos oceanos. No entanto, o pH é das variáveis mais difíceis de medir devido à dificuldade da adaptação da tecnologia desenvolvida para medição na superfície da terra a um ambiente marítimo. A medição de pH é feita recorrendo a sensores cujo preço é muito alto como resposta ao desenvolvimento de sistemas de medição de pH menores e mais robustos, para ambientes de altas temperaturas e pressões.

Como forma de responder a este problema, é apresentado nesta dissertação a otimização de um sensor de pH comercial, de dimensões reduzidas, através da aplicação de um filtro FIR que permite a eliminação de ruído e o aumento da precisão das leituras recolhidas pelo sensor. O tamanho reduzido permite que o sensor seja adaptável a qualquer tipo de ambiente.

**Palavras-Chave:** pH, acidificação, medição ,filtragem, precisão

# Abstract

The pH is a very important oceanographic parameter since it reflects the thermodynamic state of all acid-basic systems present in seawater. The increased acidification of the oceans affects the calcification process, disturbing the production of calcium carbonates by some species, such as corals, giving rise to coral bleaching.

Thus arises the need for monitoring the pH level in the oceans. However, pH is one of the most difficult variables to measure due to the difficulty of adapting technology developed for measurement on the land surface to a marine environment. The pH measurement is made using sensors that are very expensive as a response to the development of smaller and more robust pH measurement systems for low temperature and high pressure environments.

As a way to respond to this problem, it is presented in this dissertation the optimization of a commercial pH sensor, of reduced size, through the application of a FIR filter that allows increasing the accuracy of the readings collected by the sensor. The reduced size allows the sensor to be adaptable to any kind of environment.

**Keywords: pH, acidification, measurement, filtering, accuracy**

# Índice

**Agradecimentos** ..... **iv**
**Resumo** ..... **vi**
**Abstract** ..... **vii**
**Índice** ..... **viii**
**Lista de Figuras** ..... **x**
**Lista de Tabelas** ..... **xiii**
**Lista de Acrónimos** ..... **xiv**
**1. Introdução** ..... **16**
**1.1 Motivação** ..... **18**
**1.2 Objetivos** ..... **19**
**1.3 Estrutura da dissertação** ..... **19**
**2. Estado de Arte** ..... **20**
**2.1 Definição de pH** ..... **20**
**2.2 Escalas pH aquático** ..... **20**
**2.3 Métodos Potenciométricos** ..... **21**
2.3.1 Elétrodo de Membrana de vidro ..... 22
2.3.2 Dispositivos no mercado baseados no elétrodo de membrana de vidro ..... 25
2.3.3 Ion Selective Field Effect Transistor (ISFET) ..... 28
2.3.4 Dispositivos no mercado baseados em ISFET ..... 30
**2.4 Métodos óticos** ..... **36**
2.4.1 Corantes indicadores ..... 36
2.4.2 Sensores óticos de pH ..... 38
**2.5 Sumário dos dispositivos disponíveis no mercado** ..... **43**
**3. Fundamentos Teóricos** ..... **45**
**3.1 Filtros Digitais** ..... **45**
3.1.1 Obtenção dos coeficientes FIR ..... 46
**3.2 Microcontrolador STM32F767** ..... **53**

3.2.1 Conversor analógico-digital (ADC) ..... 54
3.2.2 Timers ..... 56
3.2.3 UART /USART ..... 56
**4. Método Analítico ..... 60**
**4.1 Regressão linear dos dados da caracterização do sensor ISFET ..... 60**
**4.2 Aproximação de um filtro FIR usando o método das janelas ..... 62**
**5. Implementação Prática ..... 69**
**5.1 Configuração dos periféricos da STM32 ..... 69**
5.1.1 UART ..... 69
5.1.2 Conversor analógico-digital (ADC) ..... 70
**5.2 Calibração do sensor ..... 72**
**5.3 Implementação filtro FIR ..... 75**
**5.4 Cálculo do ganho em regime permanente ..... 79**
**6. Testes e Resultados ..... 82**
**6.1 Testes de bancada ..... 82**
**6.2 Testes de simulação real ..... 84**
**7. Conclusão ..... 86**
**8. Referências ..... 88**

# Lista de Figuras

Figura 1 - Exemplificação do branqueamento dos corais (à esquerda coral saudável, no centro coral em risco e à direita coral sem cor) [3] ..... 17
Figura 2 - Representação real do branqueamento de corais [5]. ..... 17
Figura 3 – Constituição do elétrodo de vidro ..... 23
Figura 4 – Demonstração da sonda pH [14]. ..... 25
Figura 5 – Demonstração da sonda pH [15]. ..... 26
Figura 6 – Demonstração da sonda pH [16]**.** ..... 26
Figura 7 – Demonstração da sonda pH [17] ..... 27
Figura 8 - Exemplificação do princípio de funcionamento das sondas pH Atlas Scientific [14]. ..... 28
Figura 9- (a)Esquemático do MOSFET; (b)Esquemático do ISFET; (c)Circuito equivalente do MOSFET e do ISFET [38]. ..... 29
Figura 10 - À esquerda MSFET-3330 pH sensor e à direita o seu respetivo esquemático [21]. ..... 31
Figura 11 - Elétrodo de referência MSFET 1 [21]. ..... 31
Figura 12- À esquerda a interface analógica MSFET-ANALOG e à direita o seu respetivo circuito de medição [21]. ..... 32
Figura 13 - Sensor de pH Durafet [22]. ..... 33
Figura 14 - Sensor de pH *SeaFET* [23]. ..... 33
Figura 15- À esquerda o sensor de pH, no centro o elétrodo de referência e à direita o modulo *Analog Front-end* [39]. ..... 35
Figura 16 -Ligações entre os módulos do *pH-kit* [39]. ..... 35
Figura 17 - Esquemático da instrumentação usada para o desenvolvimento do sensor de pH recorrendo a membranas de Nafion [24]**.** ..... 39
Figura 18 - Fotografia e esquema da cela para colocar as membranas [24]**.** ..... 40
Figura 19 - Sensor ótico de pH baseado em polianilina [25]. ..... 41
Figura 20 - Esquemático da extremidade da sonda [28]. ..... 42
Figura 21- Resposta em frequência de um filtro passa-baixo ideal. ..... 47
Figura 22 – Gráfico da resposta ao impulso desejada $hdn$ em relação ao número de amostras. ..... 48
Figura 23 – Gráfico da resposta ao impulso desejada $hdn$ em relação ao número de amostras, depois do truncamento e atraso. ..... 49

Figura 24- Resposta ao impulso de filtros ideais, nomeadamente, passa-baixo, passa-alto, passa-banda e rejeita-banda ..... 50
Figura 25 – Gráfico representativo das formas de onda das janelas Retangular, Hamming, Hanning para M=21. ..... 52
Figura 26 – Fluxograma para o modo de conversão único ..... 55
Figura 27 - Fluxograma para o modo de conversão contínua ..... 55
Figura 28-Representação de um pacote de dados ..... 58
Figura 29 - Código Matlab usado para obter a regressão linear dos dados medidos pelo sensor Sentron pH-kit ISFET ..... 61
Figura 30 - Gráfico ilustrativo da comparação entre o pH medido pelo sensor Sentron pH-kit ISFET e o pH real das soluções *buffer* ..... 61
Figura 31 – Código MATLAB utilizado para simular o comportamento do filtro FIR aquando aplicadas as diferentes janelas ..... 62
Figura 32 – Gráfico ilustrativo do comportamento do filtro FIR aquando aplicadas as diferentes janelas ..... 63
Figura 33 - Análise do comportamento da aplicação da janela Hamming no filtro FIR ..... 64
Figura 34 - Análise do comportamento da aplicação da janela retangular no filtro FIR ..... 65
Figura 35 - Análise do comportamento da aplicação da janela Hanning no filtro FIR ..... 66
Figura 36 – Comparação entre a utilização do filtro FIR na aquisição de dados com valor de pH 10. . 67
Figura 37 – Código implementado para a receção de dados via UART ..... 70
Figura 38 – Definição da frequência de amostragem no software STM32CubeMX ..... 71
Figura 39 - Código implementado para a aquisição dos dados provenientes do sensor ..... 71
Figura 40 – Gráfico representativo da equação de calibração quando aplicada uma linha de tendência Logarítmica ..... 73
Figura 41 - Gráfico representativo da equação de calibração quando aplicada uma linha de tendência Linear ..... 73
Figura 42 - Gráfico representativo da equação de calibração quando aplicada uma linha de tendência de Potência ..... 74
Figura 43 – Representação da implementação de um filtro, baseado na relação entrada-saída de um sistema LTI ..... 75
Figura 44 – Exemplificação de um *buffer* circular com (a) n=5, (b) n=6, (c) n=7 e (d) n=8 ..... 76
Figura 45 – Código para a definição da *struct* que representa o *buffer* circular ..... 77

Figura 46 – Código para implementação da função de inicialização do *buffer* circular ..... 77
Figura 47 – Código para a implementação do cálculo do sinal de saída filtrado através de convolução ..... 78
Figura 48 – Código para a obtenção do valor de pH filtrado ..... 79
Figura 49 - Código para a obtenção do valor de pH filtrado com multiplicação do valor do ganho em regime permanente ..... 80
Figura 50 – Comparação entre aquisição de leituras de valores de pH com e sem aplicação de filtro. 83
Figura 51– Representação do sistema para a realização dos testes de bancada ..... 84
Figura 52 - Comparação entre aquisição de leituras de valores de pH com e sem aplicação de filtro.. 85

# Lista de Tabelas

Tabela 1- Comparação das características das diferentes sondas de pH ..... 28
Tabela 2 - Características MSFET-3330 pH sensor ..... 31
Tabela 3 - Características do sensor de pH SeaFET ..... 34
Tabela 4-Características do sensor de pH *Sentron pH-kit ISFET* ..... 35
Tabela 5 – Comparação das características dos dispositivos disponíveis no mercado para medição de pH ..... 43
Tabela 6 – Dados relativos à calibração do sensor de pH após a recolha de 150 amostras para cada uma das soluções *buffer* de pH ..... 73
Tabela 7 – Média e desvio-padrão para os valores de pH não filtrado e pH filtrado para cada solução *buffer* de pH. ..... 79
Tabela 8 – Média e desvio-padrão para os valores de pH filtrado para cada solução buffer de ph após multiplicação do valor do ganho em regime permamente ..... 81
Tabela 9 – Média e desvio-padrão dos valores de pH não filtrado e pH filtrado para os testes em bancada ..... 82
Tabela 10 - Média e desvio-padrão dos valores de pH não filtrado e pH filtrado para os testes de simulação real ..... 85

# Lista de Siglas e Acrónimos

| | |
|---|---|
| pH | Potencial de Hidrogénio |
| NIST | Instituto nacional de padrões e tecnologia |
| GEOSECS | Estudo das secções geoquímicas dos oceanos |
| ISFET | Transístor de efeito de campo seletivo de iões |
| ISE | Elétrodo de iões seletivos |
| MOSFET | Transístor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor |
| CMOS | Metal-óxido-semicondutor complementar |
| FFC | Cabo plano flexível |
| PANI | Polianilina |
| FIR | Filtro de resposta ao impulso finito |
| IIR | Filtro de resposta ao impulso infinito |
| DTFT | Transformada de Fourier de tempo discreto |
| SRAM | Memória estática de acesso aleatório |
| RAM | Memória de acesso aleatório |
| AXI | Interface extensível avançada |
| APB | Barramento periférico avançado |
| AHB | Barramento de alto desempenho avançado |
| ADC | Conversor analógico-digital |
| DAC | Conversor digital-analógico |
| RTC | Relógio de tempo real |
| PWM | Modulação por largura de pulso |
| RNG | Gerador de números aleatórios |
| I2C | Circuito inter-integrado |
| I2S | *Integrated inter-IC sound bus* |

| | |
|---|---|
| UART | Recetor-transmissor assíncrono universal |
| USART | Recetor-transmissor síncrono e assíncrono universal |
| DSP | Processador de sinal digital |
| SPI | Interface periférico série |
| CPU | Unidade central de processamento |
| ISR | Rotina do serviço de interrupção |
| DMA | Acesso direto à memória |
| Tx | Transmissão de dados |
| Rx | Receção de dados |
| HAL | Biblioteca de anotação de hardware |
| LTI | Linear invariante no tempo |
| *Redox* | Reação de redução-oxidação |
| LED | Díodo Emissor de Luz |

# 1. INTRODUÇÃO

Os oceanos representam mais de dois terços da superfície da Terra e consequentemente influenciam a biodiversidade do planeta permitindo a criação de alimento para as mais diversas espécies. O aquecimento global, ultimamente, tem atraído uma considerável atenção global e como consequência um consentimento científico de que o aumento dos níveis atmosféricos de $CO_2$, provocados pela ação humana, dão origem ao aumento das temperaturas médias globais [1][2].

Nos últimos 200 anos, os oceanos absorveram aproximadamente metade do dióxido de carbono ($CO_2$) produzido pela queima de combustível fóssil e produção de cimento, o que leva a mudanças químicas tornando-os mais ácidos, fazendo com que o pH da superfície dos oceanos diminua. Estima-se que estejam a absorver quase um terço de todas as emissões antropogénicas de $CO_2$, a cada dia [1]. Através de medições da superfície dos oceanos, vários estudos mostram que o pH da superfície da água do mar diminuiu 0,1 unidades correspondentes a um aumento de 30% na concentração de iões de hidrogénio [1][2].

Os organismos marinhos são, por definição, adaptados ao seu ambiente. No entanto, as mudanças na química dos oceanos como a acidificação do oceano, tem efeitos diretos e indiretos substanciais sobre estes organismos e sobre os habitats em que vivem. Os efeitos diretos incluem o impacto do aumento da concentração de $CO_2$ e da acidez, que pode afetar todas as fases do ciclo de vida. Os efeitos indiretos incluem o impacto nos organismos, decorrente de mudanças na disponibilidade ou composição de nutrientes como resultado do aumento da acidez [1].

O processo de calcificação, que para alguns organismos marinhos, é importante para a sua biologia e sobrevivência é impedido progressivamente à medida que a água se torna ácida (menos alcalina). Este efeito adverso sobre a calcificação é um dos mais óbvios e possivelmente um dos mais graves dos prováveis impactos ambientais da acidificação dos oceanos [1].

A acidificação dos oceanos afeta o processo de calcificação, perturbando a produção de carbonatos de cálcio por algumas espécies, como os corais, dando origem ao branqueamento dos corais.

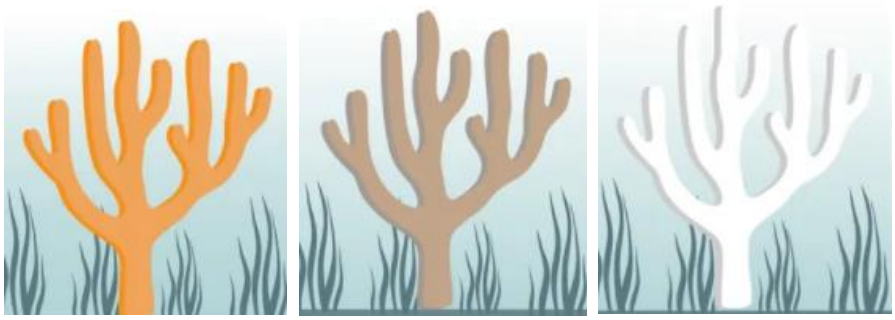


Figura 1 - Exemplificação do branqueamento dos corais (à esquerda coral saudável, no centro coral em risco e à direita coral sem cor) [3]

Um coral saudável é caracterizado por possuir nos seus tecidos algas que lhe serve de alimentação primária e dá-lhe a sua cor. A partir do momento em que os corais começam a ser influenciados pela acidificação dos oceanos e consequente aumento da temperatura da água, os corais ficam em risco uma vez que as algas começam a abandonar os corais, podendo levar até um ponto extremo em que os corais ficam sem cor e vulneráveis. Sem as algas, os corais ficam sem a sua maior fonte de alimentação, tornando-se branco e mais suscetível a doenças [3][4].



Figura 2 - Representação real do branqueamento de corais [5].

Em 2016, o *El Niño* foi responsável por um aumento na temperatura do oceano, que levou a um nível sem precedentes de branqueamento em dois terços dos corais da grande barreira de corais. Especialistas apontam que 95% dos corais pesquisados em 2016 estavam severamente branqueados. Apesar de os recifes cobrirem apenas 0,2% do fundo do oceano, são responsáveis por pelo menos um quarto de todas as espécies marinhas, proporcionando um habitat crítico e uma fonte fundamental de proteína, bem como de medicamentos que salvam vidas. Estima-se que centenas de milhões de pessoas em todo o mundo, dependam deles para alimentação, emprego e proteção contra tempestades e erosão.

Segundo o relatório "Estado dos Recifes de Coral do Mundo: 2020", regista-se a perda de aproximadamente 14% dos corais desde 2009 [5].

## 1.1 Motivação

O pH da água do mar foi medido pela primeira vez por Sorensen e Palitzsch em 1910, e por muitos anos o pH foi medido como um parâmetro químico de rotina nas grandes expedições oceanográficas, como a Expedição norueguesa de alto mar e no estudo das secções geoquímicas dos oceanos (GEOSECS). No entanto, a medição do pH oceânico caiu amplamente devido a problemas com a medição experimental e consequentemente com a sua interpretação [6].

O pH é um parâmetro oceanográfico muito importante uma vez que reflete o estado termodinâmico de todos os sistemas ácidos-básicos presentes na água do mar, particularmente o sistema de dióxido de carbono geoquimicamente importante e é, portanto, um indicativo dos processos envolvidos na produção biológica e na respiração [6].

No entanto, o pH é das variáveis mais difíceis de medir devido à dificuldade de adaptação da tecnologia desenvolvida para um ambiente marítimo de forma a corresponder à necessidade de uma grande resolução e precisão nos valores lidos de pH.

A medição de pH é feita recorrendo a sensores cujo preço é muito alto como resposta ao desenvolvimento de sistemas de medição de pH menores e mais robustos, para ambientes de altas temperaturas e pressões. Além disso existe a tendência para o desenvolvimento de sistemas de medição de pH menores e mais robustos, para ambientes agressivos, como ambientes de baixas temperaturas e altas pressões.

Em ambientes agressivos, como é o caso do mar, os sensores estragam-se mais facilmente, diminuindo assim o seu tempo de vida devido ao degradamento de toda a eletrónica envolvida, levando à incorreta leitura dos valores de pH. A acumulação de algas e outras espécies marítimas ao redor dos sensores contribui também para uma mais rápida degradação dos mesmos e consequentemente uma incorreta leitura dos valores de pH.

## 1.2 Objetivos

O objetivo desta dissertação é  a otimização de um sensor de pH para ambientes marinhos de forma a conseguir obter resultados de leituras com elevada precisão e fiabilidade.

Desta forma para medir o valor de pH recorre-se a métodos potenciométricos que tem como princípio a exposição da atividade química dos iões de hidrogénio num sinal elétrico, como diferença de potencial elétrico ou alteração na condutância elétrica. Desses métodos fazem parte os sensores com elétrodo de membrana de vidro, que permite leituras mais precisas em soluções iónicas baixas, e os sensores ISFET, transístor de efeito de campo seletivo de iões, caracterizados por uma boa estabilidade, resposta rápida e alta precisão.

Posto isto, a escolha do método a usar recai sobre os sensores ISFET, pelo tamanho reduzido e boa performance na aquisição de leituras. Como forma de aumentar a precisão das leituras, o principal objetivo desta dissertação diz respeito à implementação de um filtro FIR e consequente observação e constatação do efeito da sua aplicação a leituras provenientes do sensor.

Assim, a precisão dos valores de pH, ao longo do tempo, deve ser de 0,01 unidades de pH, tanto em ambientes controlados como em ambientes agressivos, mar.

## 1.3 Estrutura da dissertação

A estrutura da dissertação é apresentada em baixo:

No capítulo dois são descritas as escalas de pH, bem como os diferentes métodos de medição de pH e os sensores disponíveis no mercado baseados nesses métodos.

No capítulo três são apresentados os fundamentos teóricos necessários para o desenvolvimento desta dissertação, bem como filtros digitais e os periféricos do microcontrolador a ser usado para processamento das leituras prevenientes do sensor.

No capítulo quatro é apresentada a implementação do filtro FIR através do software MATLAB.

No capítulo cinco é descrito o processamento das leituras adquiridas pelo sensor através do microcontrolador STM32, bem como a aplicação do filtro FIR em software.

No capítulo seis são apresentados os diferentes testes realizados ao sistema e os seus respetivos resultados, nomeadamente testes em bancada e testes em ambiente de simulação real.

No capítulo sete são apresentadas as conclusões retiradas do desenvolvimento e validação do sistema. Além disso, este capítulo propõe o trabalho futuro para melhorar o sistema

# 2. ESTADO DE ARTE

Neste capítulo são apresentados os métodos de medição de pH mais utilizados até ao momento e consequentemente as propostas de solução baseadas nestes métodos, disponíveis atualmente no mercado. Dado que o principal objetivo desta dissertação é a medição de pH em ambientes marinhos é necessário um estudo mais cuidado em relação à escolha do sensor com as melhores características existentes atualmente no mercado e que quando adaptado para monitorização marinha este consiga ir de encontro às necessidades.

Conforme a informação encontrada até ao momento, pode concluir-se que existem dois grandes métodos de medição do valor de pH, os métodos óticos e os métodos potenciométricos.

## 2.1 Definição de pH

O pH, ou potencial de hidrogénio, é usado para especificar o grau de acidez ou basicidade de uma solução aquosa. Pode ser expresso pelo negativo do logaritmo de base 10 da atividade do ião de hidrogénio, $a_{H+}$, para simplificar a utilização de concentrações muito pequenas encontradas na natureza [7].

$$pH = -\log_{10}[a_{H+}] \tag{2.1}$$

Os valores de pH normalmente assumem valores entre 0 e 14. Com um valor de pH de 7, a atividade do ião de hidrogénio é igual à atividade do ião hidróxido ($a_{HO-}$), o que indica um valor de pH neutro. Nesta escala, valores inferiores a 7 representam uma solução ácida, aumento da atividade do ião hidrogénio, e os valores maiores que 7 representam uma solução básica, aumento da atividade do ião hidróxido [8].

## 2.2 Escalas pH aquático

Existem várias escalas que permitem obter a medição de valor de pH em ambientes marinhos, nomeadamente [9]:

### I. *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)*

Esta escala tem como princípio o uso de padrões e *buffers* indicados pelo Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia (NIST) que atualmente não é recomendado para uso na medição do pH da água do mar devido ao erro inerente, maior que 0,05 unidades de pH, mesmo com medições meticulosas.

### II. *"Free" Hydrogen Ion Concentration Scale*

Através da concentração de iões de hidrogénio livres numa solução, $[H^+]_f$ , é possível representar esta escala na equação 2.2:

$$pH = -\log_{10}[H^+]_f \tag{2.2}$$

### III. *"Total" Hydrogen Ion Concentration Scale*

Esta escala define o pH com base na soma da concentração de iões de hidrogénio livres e da concentração de iões de sulfato, expressa equação 2.3:

$$pH = -\log_{10}[H^+]_T = -\log_{10}[H^+]_f\left(1 + \frac{[SO_4^{2-}]_T}{K(HSO_4^-)}\right) \tag{2.3}$$

Onde $[SO_4^{2-}]_T$ é a concentração de iões de sulfato e $K(HSO_4^-)$ representa a constante de dissociação do ião bissulfato na água do mar.

### IV. *Seawater Scale*

Considera a interação dos iões de hidrogénio com os iões de sulfato e de flúor na água do mar:

$$pH = -\log_{10}[H^+]_{SW\,S} = -\log_{10}[H^+]_f\left(1 + \frac{[SO_4^{2-}]_T}{K(HSO_4^-)} + \frac{[F^-]_T}{K(HF)}\right) \tag{2.4}$$

Onde $[F^-]_T$ representa a concentração total de fluoreto e $K(HF)$ é a constante de dissociação do fluoreto de hidrogénio na água do mar.

## 2.3 Métodos Potenciométricos

Os métodos potenciométricos determinam o pH usando o potencial elétrico de elétrodos sensíveis ao pH como um sinal de medição [10]. A medição do pH utiliza dispositivos que convertem a atividade química do ião de hidrogénio num sinal elétrico como uma diferença de potencial elétrico ou uma mudança na condutância elétrica [7].

A medição de pH com um elétrodo de vidro depende da medição de uma diferença de potencial. Para medir a diferença de potencial são necessários dois pontos com diferentes valores de potencial elétrico. O elétrodo seletivo de iões de hidrogénio (ISE) com membrana de vidro fornece um potencial elétrico que depende da atividade dos iões de hidrogénio $[\ H^+]$na solução da amostra. A diferença entre esses potenciais determina o valor de pH com base na equação de *Nernst*. Portanto, tanto o elétrodo de referência como o ISE de hidrogénio são necessários para determinar o pH.

A equação de *Nernst* estabelece uma relação entre o potencial elétrico e a atividade dos iões de hidrogénio, representada na seguinte equação 2.5 [10]:

$$E = E_o + \frac{RT}{nF}\log a_H^+ \tag{2.5}$$

Onde $E$ é o potencial elétrico, $E_o$ representa o potencial padrão do elétrodo num ponto de referência, $R$ e $F$são constantes universal e constantes de Faraday, respetivamente, $T$é a temperatura em Kelvin, $n$ representa a carga iónica elétrica e $\log a_H^+$ é a atividade do ião de hidrogénio.

Assim, a razão da solução para mudar para uma unidade de pH pode ser expressa por uma parte da equação de *Nernst*:

$$S = \frac{RT}{nF} \tag{2.6}$$

As secções seguintes abordam a medição do pH, com ênfase no elétrodo de membrana de vidro e na operação dos pH-FETs, mais concretamente o transístor de efeito de campo seletivo de iões (ISFET).

### 2.3.1 Elétrodo de Membrana de vidro

Um elétrodo de membrana de vidro consiste tipicamente num tubo de vidro, fechado na parte inferior, com um bulbo de vidro de parede fina que contém uma solução de pH constante (um *buffer* de cloreto) e um elétrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl).

Este elétrodo é um exemplo de elétrodo de iões seletivos (ISE), pois possui uma membrana seletiva para iões de hidrogénio. O elétrodo de membrana de vidro mede a diferença de potencial elétrico entre o elétrodo de membrana de vidro e o elétrodo de referência imerso na amostra.

Normalmente um elétrodo de vidro é utilizado para gerar força eletromotriz necessária devido à diferença de pH. Em contrapartida, um elétrodo de referência é utilizado para não causar força eletromotriz devido à diferença no pH.

Existem diferentes categorias de elétrodos de vidro de pH. Alguns deles têm características melhoradas para trabalhar num meio muito alcalino ou ácido, no entanto, quase todos os elétrodos podem operar na faixa de pH de 1 a 12 [11][12].

Além da membrana de vidro e do elétrodo de referência, este elétrodo possui uma junção de referência e um eletrólito de referência. A constituição do elétrodo de vidro é ilustrada na figura 3 [13].

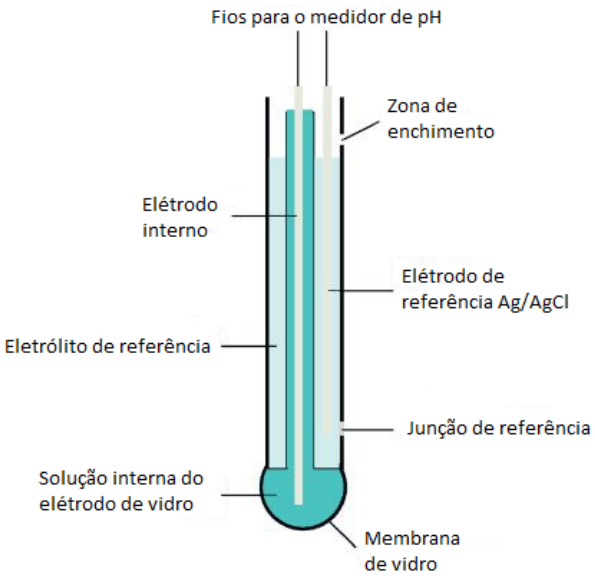



Figura 3 – Constituição do elétrodo de vidro

## Membrana de vidro

O vidro da membrana contém iões alcalinos, $[N^+]$. Estes iões, em conjunto com os iões de hidrogénio da solução, formam uma "camada de gel" muito fina nas partes interna e externa do vidro. Essa camada troca os iões alcalinos pelos iões de hidrogénio da amostra.

Assim, dependendo do pH da amostra, os iões de hidrogénio entram ou saem da camada de gel.

A membrana de vidro é composta por uma solução de pH igual a 7. Isto significa que o pH na membrana tem uma concentração constante de iões de hidrogénio.

Assim, quando a membrana de vidro é submersa numa solução de pH diferente, devido a uma diferença nas concentrações de iões de hidrogénio, a troca de iões cria um potencial elétrico. A membrana possui diversos formatos, de modo a garantir a sua humidificação em diferentes ambientes [10].

## Elétrodo de referência

O elétrodo de referência deve ser estável e precisa de ter um potencial conhecido. É imerso numa solução eletrolítica de referência que entra em contacto com a amostra através da junção de referência.

O exemplo mais comum de elétrodo de referência usado atualmente é prata/cloreto de prata ($Ag/AgCl$). O elétrodo é construído a partir de um fio de prata que foi revestido com cloreto de prata e imerso num eletrólito saturado com cloreto de prata. A corrente flui facilmente através da *interface* elétrodo/eletrólito pela redução do cloreto de prata para formar o metal prata e o ião de cloreto [7].

Outro elétrodo de referência bastante usado é o mercúrio/cloreto de mercúrio ($Hg/HgCl_2$). É mais estável do que o elétrodo de prata /cloreto de prata, portanto, é utilizado para medições de alta precisão [7].

Para além dos elétrodos referidos anteriormente existe ainda outro elétrodo de referência baseado na redução de iodo a iodeto. Baseado na redução-oxidação (*redox*) difere dos elétrodos $Ag/AgCl$ e $Hg/HgCl_2$ dado que cria um potencial que é relativamente insensível à temperatura. A estabilidade deste elétrodo de referência com mudanças de temperatura resulta em medições estáveis [10].

## Eletrólito de referência

O eletrólito tem uma ligação com a amostra através da junção, visto que serve para fechar o circuito elétrico do elétrodo. Um eletrólito de referência deve ter certas qualidades, tais como boa condutividade elétrica e ser quimicamente neutro.

Os iões da solução eletrolítica devem ser móveis. Caso os iões se dispersem de forma diferente, um potencial elétrico pode ser formado devido à divisão entre a carga positiva e negativa. Este potencial indesejado pode ser bastante problemático para medir o pH. Como solução, o cloreto de potássio (KCl) é a solução eletrolítica mais usada.Os eletrólitos podem ser de três tipos:  gel, polímero e líquido [10].

## Junção de referência

A junção de referência cria contacto elétrico entre o sistema de referência e a solução. Muito parecido com o eletrólito de referência, a junção de referência deve possuir certas qualidades, desempenhando um papel importante na precisão das medições.

Semelhante ao eletrólito de referência, deve ter boa estabilidade, ser quimicamente inerte e permeável. Além disso, a sua resistência elétrica deve ser baixa [10].

### 2.3.2 Dispositivos no mercado baseados no elétrodo de membrana de vidro

Nesta secção será feita uma comparação entre os diferentes tipos de sondas de pH baseadas no elétrodo de membrana de vidro.

#### I. *Consumer grade pH probe*

A sonda de pH *Atlas Scientific Consumer Grade* fornece leituras precisas num determinado intervalo de pH. Esta sonda foi projetada para funcionar em aplicações comuns de leitura de pH. Esta sonda funciona bem para a maioria das aplicações gerais de deteção de pH. Pode ser totalmente submersa em água fresca ou salgada [14].




Figura 4 – Demonstração da sonda pH [14].

## II. *Lab pH probe*

Esta sonda de pH *Atlas Scientific Lab Grade* é a sonda de pH com mais precisão. A dupla junção interna permite ler o pH de soluções ricas em proteínas sem danificar a sonda. A ponta de vidro EXR facilita a deteção de pH em água altamente pura. O vidro de deteção avançada EXR está localizado na ponta do bulbo de vidro e permite reações mais rápidas e leituras mais precisas em soluções iónicas baixas.

O corpo é feito de epóxi extrudido dando-lhe uma resistência a ácidos e bases fortes. Pode ser totalmente submersa em água fresca ou salgada [15].




Figura 5 – Demonstração da sonda pH [15].

## III. *Spear tip pH probe*

Uma sonda de pH *spear tip* tem como objetivo a leitura de pH do solo ou dos alimentos. A ponta é uma ponta de vidro sólida resistente e consegue ler o pH com a mesma precisão da *Lab pH probe*. Esta sonda destina-se (não é obrigatório) para a perfuração de um material. Pode ser totalmente submersa em água fresca ou salgada [16].




Figura 6 – Demonstração da sonda pH [16]**.**

## IV. *Industrial pH probe*

A sonda de pH industrial da *Atlas Scientific* possui todas as características da *Lab pH probe*. Como a sonda é maior, esta contém mais eletrólitos internos. Isto significa que tem uma expectativa de vida de quase duas vezes mais longa do que a *Lab pH probe*. A estrutura exterior, revestida de Ryton, é quimicamente inerte e indestrutível. Ao contrário das tradicionais sondas de pH que têm um bulbo de vidro na ponta, esta sonda tem uma área de deteção plana. Isto significa que o vidro não tem a possibilidade de partir na solução.

O vidro de deteção avançada EXR está localizado na ponta do bulbo de vidro e permite reações mais rápidas e leituras mais precisas em soluções iónicas baixas. Pode ser totalmente submersa em água fresca ou salgada [17].



Figura 7 – Demonstração da sonda pH [17]

### Princípio de funcionamento das sondas pH Atlas *Scientific*

A sonda de pH mede a atividade do ião de hidrogénio num líquido. Na ponta da sonda de pH existe uma membrana de vidro. A membrana de vidro aceita iões de hidrogénio da solução, permitindo a dispersão na camada externa do vidro, enquanto iões maiores permanecem na solução. A diferença na concentração de iões de hidrogénio (fora da ponta da sonda vs. na ponta da sonda) cria uma corrente muito pequena. Esta corrente é proporcional à concentração de iões de hidrogénio no líquido que é medido[14][15][16][17].

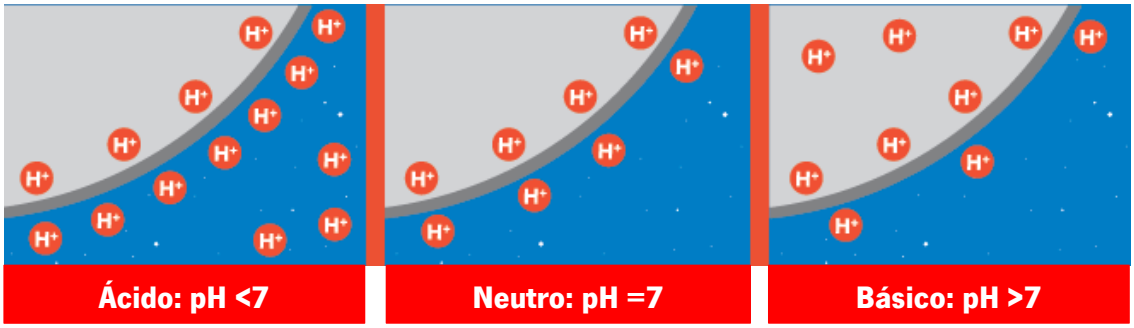



Figura 8 - Exemplificação do princípio de funcionamento das sondas pH Atlas Scientific [14].

Tabela 1- Comparação das características das diferentes sondas de pH

| | ***Consumer grade pH probe*** | ***Lab pH probe*** | ***Speer tip pH probe*** | ***Industrial pH probe*** |
|---|---|---|---|---|
| **Alcance** | 2-13 | 0-14 | 0-14 | 0-14 |
| **Resolução** | +/-0.1 | +/-0.001 | +/-0.001 | +/-0.001 |
| **Precisão** | +/-0.1 | +/-0.002 | +/-0.002 | +/-0.002 |
| **Tempo de resposta** | 95% em 4s | 95% em 1s | 95% em 1s | 95% em 1s |
| **Temperatura** | 1-60°C | -5-99°C | -5-110°C | -5-99°C |
| **Pressão Máxima** | 50 PSI | 100 PSI | 100 PSI | 100 PSI |
| **Profundidade Máxima** | 35m | 70m | 70m | 70m |
| **Sensor de T. Interno** | Não | Não | Não | Sim |
| **Tempo antes de recalibração** | ~1 ano | ~1 ano | ~1 ano | ~1 ano |
| **Tempo de vida** | ~12-18 meses | ~2.5 anos+ | ~2.5 anos+ | ~4 anos+ |
| **Elétrodo de referência** | Ag/AgCl | Ag/AgCl | Ag/AgCl | Ag/AgCl |

### 2.3.3 Ion Selective Field Effect Transistor (ISFET)

Um desenvolvimento relativamente recente na medição de pH é a introdução de sensores baseados no uso de transístores de efeito de campo de iões seletivos (ISFET) como elemento de deteção. Os ISFET são derivados do transístor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (MOSFET). Estes circuitos integrados de silício permitem a junção da membrana responsiva ao pH muito parecida à do

elétrodo de vidro com a amplificação de um transístor de efeito de campo. A amplificação integral e o tamanho reduzido levam ao desenvolvimento de sistemas de medição de pH de baixo custo. Estes dispositivos encontram-se em expansão na medição de soluções fortemente alcalinas onde os elétrodos de vidro convencionais fornecem uma má leitura [7].

Os transístores de efeito de campo de iões seletivos pertencem à família de sensores potenciométricos assim como os elétrodos de iões seletivos com os quais compartilham uma membrana de iões seletiva como sendo a fonte do sinal de deteção. A principal diferença entre estas duas categorias de sensores potenciométricos é a colocação da membrana: no ISE a membrana é colocada simetricamente entre duas soluções, enquanto no ISFET a membrana está situada entre a solução da amostra e um sólido [18].

O ISFET tem como vantagens, quando comparado com os elétrodos de iões seletivos (ISE), o tamanho pequeno, baixo custo e robustez. A integração do circuito de medição ISFET com o sensor ISFET no mesmo circuito integrado de silício pode ser vantajoso para obter um sistema de tamanho pequeno e de custo baixo. O funcionamento do ISFET pode ser descrito fazendo uma comparação com o transístor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor para uma melhor compreensão [19].

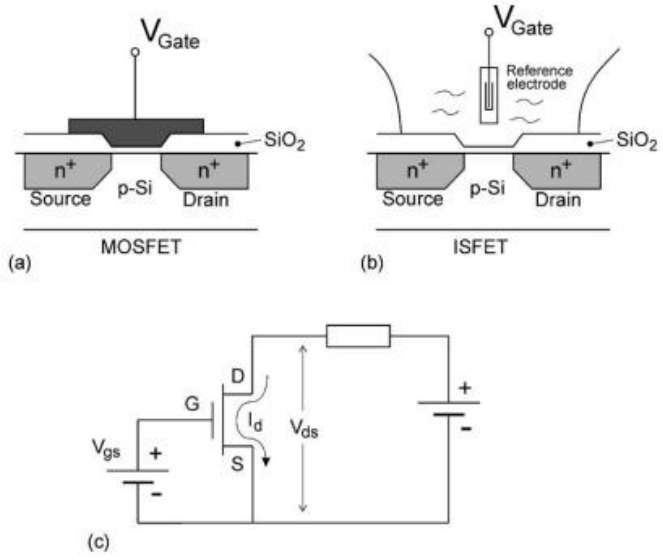



Figura 9- (a)Esquemático do MOSFET; (b)Esquemático do ISFET; (c)Circuito equivalente do MOSFET e do ISFET [38].

A *gate* de metal do MOSFET da figura 9(a) é substituída pelo metal de um elétrodo de referência, enquanto a solução na qual este elétrodo está inserido faz a ligação com o isolador da *gate insulator* (figura 9(b)). Ambos os dispositivos possuem o mesmo circuito elétrico equivalente, apresentado na figura 9(c). No entanto, a construção dos circuitos integrados é diferente: um MOSFET pode ser completamente encapsulado, enquanto a *source* ISFET e os condutores de drenagem, bem como as bordas dos circuitos integrados, devem ser encapsulados com cuidado, deixando a área da *gate* aberta para o contato com a solução [20]. Esta área da *gate* consiste numa membrana seletiva de iões de hidrogénio, como óxido de silício e óxido de alumínio[7].

Para ambos os dispositivos, a seguinte equação é válida para a região não saturada:

$$I_d = \mu\, C_{ox}\, \frac{W}{L}\, (V_{gs} - V_T - \frac{1}{2}V_{ds})V_{ds} \tag{2.7}$$

Onde $\mu\, C_{ox}\, \frac{W}{L}$ é uma constante geométrica, $V_T$ é a tensão *threshold*, $V_{ds}$ é a tensão entre a *drain* e a source, $V_{gs}$ é a tensão entre a *gate* e a *source*.

A tensão da *gate* é a tensão no elétrodo de referência, geralmente 0V[20].

O ISFET oferece várias vantagens em relação aos métodos anteriores. Possui baixa impedância, o que contribui para uma redução do ruído. Por ser um semicondutor e um elétrodo de estado sólido, permite uma tolerância de alta pressão. Além disso, possui boa estabilidade, resposta rápida e alta precisão [7].

### 2.3.4 Dispositivos no mercado baseados em ISFET

Nesta secção será feita uma comparação entre os diferentes tipos de sensores de pH disponíveis no mercado baseadas em ISFET.

#### I. MSFET-3330 pH sensor

Os dispositivos ISFET são realizados com tecnologia microeletrónica compatível com processos metal-óxido-semicondutor complementar (CMOS). Os dispositivos ISFET de *gate* isolada de pentóxido de tântalo( $Ta_2O_5$) medem o valor de pH numa ampla gama de soluções básicas a ácidas. O elemento de deteção é um Transístor de Efeito de Campo, cuja *gate* metálica é substituída por um elétrodo de referência e a solução aquosa[21].

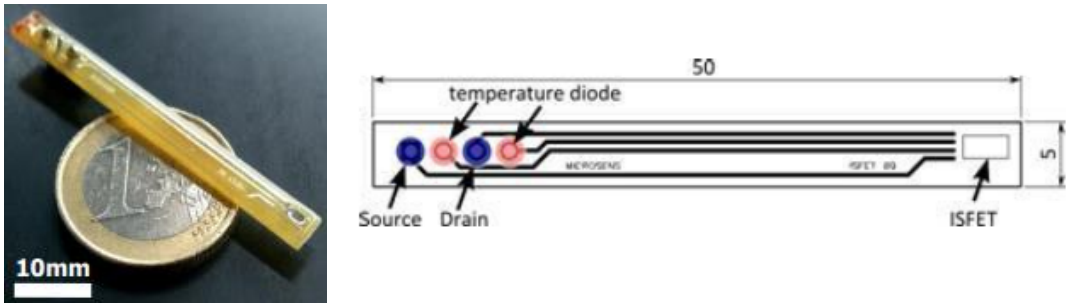



Figura 10 - À esquerda MSFET-3330 pH sensor e à direita o seu respetivo esquemático [21].

Para medições estáveis é necessário recorrer ao uso de um elétrodo de referência Ag/AgCl, o MSREF 1. O elétrodo de referência de estado sólido é submerso na mesma solução que o circuito integrado ISFET, e atua como um elétrodo de *gate* a fornecer um potencial de referência estável.



Figura 11 - Elétrodo de referência MSFET 1 [21].

Tabela 2 - Características MSFET-3330 pH sensor

| | |
|---|---|
| **Sensibilidade** | 55mmV/pH unit |
| **Alcance** | 1-12 |
| **Precisão** | 0.05 |
| **Temperatura de operação** | 0-80°C |
| **Tempo de resposta** | Abaixo de 1s |

Assim o sensor pH MSFET-3330 em conjunto com o elétrodo de referência MSREF1 resulta numa interface analógica MSFET-ANALOG, através do circuito de medição apresentado na figura 11 que permite manter uma corrente de drenagem constante fornecendo uma tensão de saída (Vs) linearmente dependente do pH.

Esta placa de interface implementa um circuito de medição convertendo a tensão de saída num valor digital. Consegue fornecer informações sobre o estado do ISFET, através de um LED e funciona com tensões de entrada DC (8-16V). Este método facilita a obtenção direta do valor do pH, mas não permite controlo sobre a medição real.

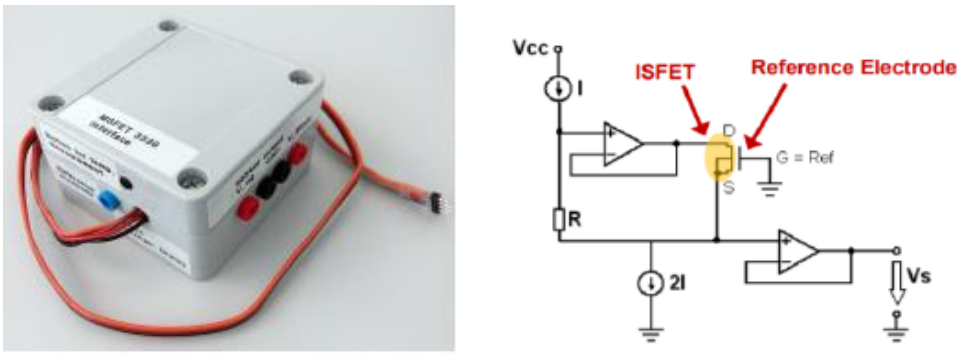



Figura 12- À esquerda a interface analógica MSFET-ANALOG e à direita o seu respetivo circuito de medição [21].

## II. Durafet

O sensor Durafet da Honeywell é industrial, sem vidro, inquebrável, baseado em ISFET, revestido de Ryton, quimicamente resistente para diversas aplicações, como industriais ou sanitárias.

O Durafet da Honeywell é a combinação de um elétrodo de medição e um elétrodo de referência, bem como um compensador de temperatura automático integral num único produto. Além disso, tem uma junção de referência preenchida com gel de cloreto de potássio. É um sensor de pH robusto, sem vidro, que resiste à quebra para uso normal e oferece respostas até dez vezes mais rápidas do que com o vidro. O sensor de pH de estado sólido baseado em ISFET emite um sinal estável e de baixa impedância que elimina a necessidade de calibrações frequentes. É um sensor caracterizado por oferecer uma solução precisa, económica e estável para a medição de pH. O sensor de pH de estado sólido baseado em ISFET minimiza os custos de substituição do elétrodo, manutenção e calibração [22].



Figura 13 - Sensor de pH Durafet [22].

## III. $SeaFET^{TM}$ V2

O $SeaFET^{TM}$ V2 é um sensor de pH com um transístor de efeito de campo de iões seletivos (ISFET). Este sensor tem sido usado para deteção de pH em processos industriais, processamento de alimentos, análises clínicas e monitorização ambiental. As suas vantagens incluem robustez, estabilidade e precisão, que o tornam adequado para medição de pH em ambientes marinhos a baixa pressão.

A estabilidade do $SeaFET^{TM}$ V2 e a rápida amostragem facilitam implementações mais longas do que os sensores de elétrodo de vidro e uma maior densidade de dados do que as técnicas de medição colorimétrica. O $SeaFET^{TM}$ V2 pode obter cerca de 1 milhão de amostras de pH num único ano antes da recalibração. O principal elemento de deteção do $SeaFET^{TM}$ V2 é o ISFET, um sensor de estado sólido. Possui dois elétrodos de referência diferentes: a referência interna e a referência externa. Cada um fornece um potencial de referência separado para o ISFET, produzindo valores de pH separados (pH interno e pH externo). Após aplicar as correções de temperatura e salinidade, o pH interno e o pH externo devem ser semelhantes, permitindo verificar a validade das medições do sensor[23].



Figura 14 - Sensor de pH *SeaFET* [23].

**Referência interna**

A referência interna faz parte do sensor *Durafet* e consiste num elétrodo envolvido numa solução saturada de KCl, cloreto de potássio. Os iões na água do mar difundem-se no gel de referência interno e propagam carga para o elétrodo de referência interno. O elétrodo permanece isolado do meio detetado, permitindo que as medições de pH interno permaneçam relativamente estáveis [23].

**Referência externa**

A referência externa consiste num elétrodo de referência Ag / AgCl em contacto direto com a água do mar. Este sensor responde tanto ao pH quanto à salinidade na água do mar o que pode reduzir significativamente o erro de medição, fornecendo os dados de pH mais precisos e estáveis [23].

Tabela 3 - Características do sensor de pH SeaFET

| | |
|---|---|
| **Alcance** | 6.5 – 9.0 |
| **Precisão inicial** | +/-0.05 |
| **Tempo de resposta** | 95% em 4s |
| **Temperatura de operação** | 0-50°C |
| **Tensão de alimentação** | 6-18 VDC |
| **Profundidade Max** | 50m |
| **Power Consumption: Sampling** | 340-400 mW |
| **Power Consumption: Sleep** | 10uA |
| **Baterias** | 12 D-*cell* |

### *IV. Sentron pH-kit ISFET*

O *pH-Kit* consiste num sensor de pH ISFET, um elétrodo de referência e um módulo *Analog Front-end*. Devido ao tamanho reduzido do sensor de pH ISFET e do elétrodo de referência, este pode ser utilizado para medir pequenos volumes ou desenvolver aplicações com fatores de forma pequenos. O sensor ISFET é ligado ao módulo *Analog Front-end* através

de um conector FFC, cabo plano flexível. A ligação do elétrodo de referência é feita através do pino sete, sendo que os restantes seis servem de pinos de saída para o módulo *Analog Front-end*.

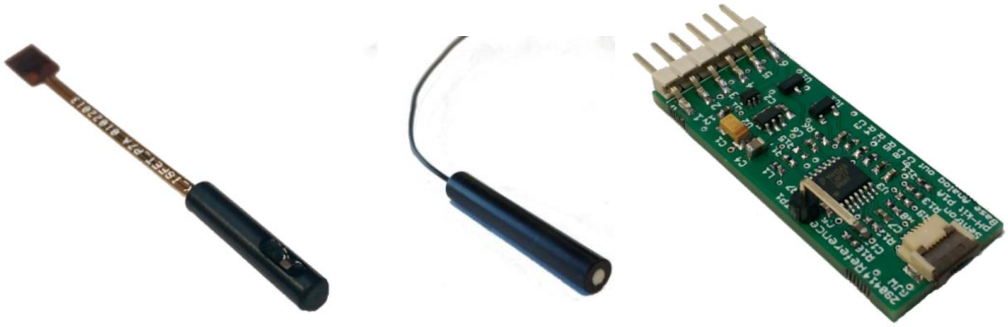


Figura 15- À esquerda o sensor de pH, no centro o elétrodo de referência e à direita o modulo *Analog Front-end* [39].

O elétrodo de referência do *pH-kit* é composto por Ag/AgCl e é submerso no mesmo conteúdo que o sensor de pH atuando como um elétrodo de *gate* a fornecer um potencial de referência estável.

O módulo *Analog Front-end* fornece um sinal de saída de tensão analógica quando o módulo do sensor de pH ISFET e o elétrodo de referência estão ligados a este**.** Esse sinal de saída analógico de pH não calibrado tem uma tensão de saída que varia entre 0-3,3V de ≈52 mV/pH e com um valor de pH igual a 7 entre 500 mV e 1800 mV.

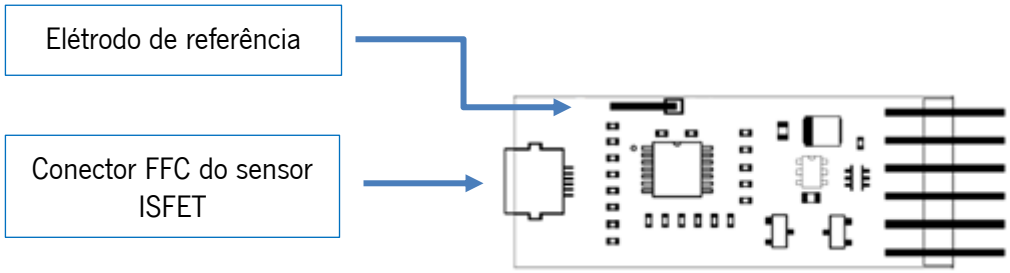



Tabela 4-Características do sensor de pH *Sentron pH-kit ISFET*

| | |
|---|---|
| **Alcance** | 0.00 – 14.00 |
| **Precisão** | +/-0.01pH |
| **Desvio (após 24 horas em pH7 a 25°C)** | 0.14pH |
| **Corrente de consumo típica** | 100 nA |
| **Tipo de conetor** | 6p FFC 0.5 $m^2$ |

## 2.4 Métodos óticos

Para algumas aplicações, os métodos óticos oferecem vantagens sobre o uso do elétrodo de vidro ou outros dispositivos eletroquímicos para a medição de pH. As moléculas de corantes orgânicos com propriedades espectrais dependentes do pH são usadas para titulações ácido-base e em papéis indicadores de pH. Esses corantes, muitos de origem natural, são usados como indicadores para medir o pH localizado em células vivas e no desenvolvimento de sondas de fibra ótica para medir o pH no corpo [7]. As secções a seguir cobrem os princípios básicos da medição ótica de pH.

### 2.4.1 Corantes indicadores

A medição ótica do pH é baseada no uso de moléculas de corantes orgânicos que são ácidos ou básicos fracos. A perda ou ganho de um protão altera a estrutura elétrica da molécula, produzindo uma mudança mensurável na maneira como a molécula interage com a luz. Essa interação pode ser a absorção de luz num determinado comprimento de onda ou fluorescência por uma forma da molécula. Existe um equilíbrio entre as formas de ácido e base do corante, seja livre em solução ou quimicamente ligado a uma membrana de suporte, e pode ser descrito pelo equilíbrio[7]:

$$Dye^{z} + H^{+} \overset{K_a}{\leftrightarrow} Hdye^{z+1} \tag{2.8}$$

$$K_a = \frac{a_{Dye^{z}}\ a_{H^{+}}\ a}{a_{Dye^{z+1}}} \tag{2.9}$$

Onde $Hdye^{z+1}$ é a forma monoprótica e $Dye^{z}$ é a forma desprotonada do corante indicador. A equação 2.9 diz respeito à dissociação da constante ácida, $K_a$ [7].

Compreender as possíveis interações entre o corante indicador e a amostra é importante no uso eficaz de corantes indicadores óticos para medição de pH. Fatores como temperatura, concentração de eletrólito e a presença de solventes orgânicos podem causar uma mudança no pKa, cologaritmo da constante ácida do corante indicador e, consequentemente, atrapalha a medição, às vezes, mais de uma unidade de pH. A adição de corantes indicadores para uma amostra podem alterar o pH, particularmente em amostras fracamente tamponadas. Além disso, a adição do corante indicador na amostra pode alterar o seu pH. Por esse motivo é necessário um reconhecimento da composição da amostra a ser medida, bem como o valor de algumas variáveis no meio da amostra, para uma nova calibração da solução do corante indicador de modo a minimizar o erro [8].

## Corante Indicador de absorção

As formas conjugadas de ácido e base dos corantes indicadores de absorção diferem em dois comprimentos de onda característicos, designados por absorvência máxima (λmax), nos quais absorvem a energia luminosa.

A forma ácida do corante tem um máximo de absorção no λmax = 435 nm, enquanto a forma básica absorve no máximo no λmax = 565 nm. As alturas relativas dos picos de absorção mudam, refletindo uma mudança nas concentrações das duas formas. Para medição quantitativa de pH, a absorção de luz pelo indicador é medida por um espectrómetro ou refletómetro num comprimento de onda específico ou conjunto restrito de comprimentos de onda correspondentes ao comprimento de onda de absorção máxima, λmax para a forma ácida ou básica da molécula de corante. A lei de *Beer-Lambert* descreve a proporcionalidade entre a absorvência, $A$, e a concentração do indicador, $c_{dye}$, em moles por litro.

$$A = \log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon b c_{dye} \tag{2.10}$$

A quantidade $\frac{I}{I_0}$ representa a razão da intensidade da luz transmitida através da amostra e o coeficiente de extinção da molécula do corante[7].

## Corante Indicador fluorescente

Os corantes indicadores fluorescentes absorvem a luz de uma determinada cor (ou comprimento de onda) e reemitem parte da energia absorvida como luz de uma cor diferente. A absorção de luz pelo indicador promove a molécula de energia do estado fundamental, $E_g$, para um estado de energia superior, $E_1$. Processos subsequentes, como colisões moleculares, levam a uma transição para um estado de excitação de baixa energia, $E_2$. A molécula pode então emitir um fotão de energia $E_2$ - $E_g$, resultando no retorno da molécula ao estado fundamental a partir desse estado intermediário.

A luz emitida está num comprimento de onda maior do que o comprimento de onda excitante, e a diferença é conhecida como deslocamento de *Stokes*. Uma medição de fluorescência é mais sensível do que uma medição de absorção porque a única luz medida pelo detetor provém de moléculas fluorescentes [7].

### 2.4.2 Sensores óticos de pH

Os sensores óticos são baseados nas mudanças das propriedades óticas do reagente imobilizado, através de medidas de reflexão, dispersão, difusão de luz, interferência, absorção, refração e difração. Quando um destes fenómenos acontece, as mudanças nas propriedades óticas resultam na modulação de uma ou mais das seguintes propriedades: comprimento de onda (cor), amplitude, fase ou polarização[24].

O princípio de funcionamento básico dos sensores óticos é simples. A luz de uma fonte apropriada é introduzida na fibra ótica e conduzida para a região onde interage com a fase sensorial. Esta interação resulta numa modificação do sinal ótico, que está relacionado com a informação química desejada, o sinal volta pela mesma ou outra fibra, sendo conduzido até um sistema de deteção de luz, para ser medido[24].

Em comparação com elétrodos convencionais, os sensores óticos podem oferecer algumas vantagens que incluem imunidade a ruídos elétricos e campos magnéticos, maior flexibilidade e possibilidade de monitorização contínua e remota [24].

## Membrana de Nafion

O Nafion, produzido pela Du Pont, é um polímero de troca iónica perfluorosulfonado, encontrado comercialmente na forma de filmes ou numa solução hidroalcoólica. A sua estrutura não homogénea, com a sua estabilidade e insolubilidade em meio aquoso, torna-o um polímero bastante utilizado como suporte para sensores para medições de pH. O Nafion apresenta propriedades excelentes, tais como estabilidade química, mecânica e térmica, seletividade a diferentes catiões e alta condutividade, sendo bastante adequado para a produção de filmes [24].

A caracterização de uma membrana à base de Nafion envolve um estudo prévio do indicador a ser utilizado, devido às interações entre essas duas espécies. Indicadores como o violeta de metilo, que contém carga positiva, são apropriados para a preparação de membranas à base do polímero, pois há uma forte interação eletrostática entre o grupo de carga positiva do indicador e o grupo sulfonato da molécula do polímero, em meio básico.

### I. Instrumentação do sistema de medição

A instrumentação utilizada está representada na Figura 17, sendo constituída por uma fonte radiométrica com lâmpada tungsténio-halogénio de 12 V e 50 W; *"Chopper"* ótico que modula a luz da fonte a uma frequência adequada, cabos de fibras óticas bifurcados que conduzem a luz modulada para a fase sensorial e a luz refletida até o monocromador, provido de um motor de passo. A luz refletida é medida no sistema de deteção de luz, constituído pelo Tubo fotomultiplicador, Pré-amplificador, Amplificador *"lock-in"* sincronizado com a frequência do *"chopper"* ótico e um microcomputador para controlar o monocromador e o amplificador *"lock-in"* [24].

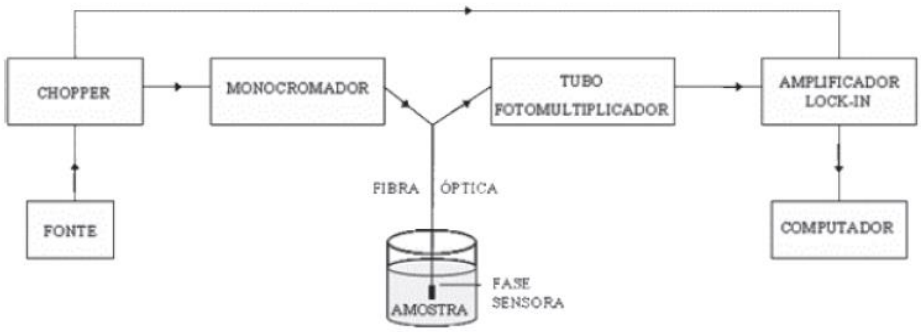



Figura 17 - Esquemático da instrumentação usada para o desenvolvimento do sensor de pH recorrendo a membranas de Nafion [24].

A forma utilizada para acomodar as membranas é composta por duas partes de acrílico de 30 x 30 mm, com espessuras de 15 mm (superior) e 3 mm (inferior). Na parte superior estão acopladas a fibra ótica e os tubos de *Tygon* com ligação para entrada e saída de solução, sendo a membrana alojada na parte inferior.

Uma folha de alumínio é colocada no suporte inferior de acrílico, com o objetivo de aumentar a intensidade de radiação que atinge o detetor. Entre as partes superior e inferior há um espaçador de borracha de 1 mm de espessura, que permite a passagem da solução. Utilizam-se parafusos para conectar as partes superior e inferior [24].

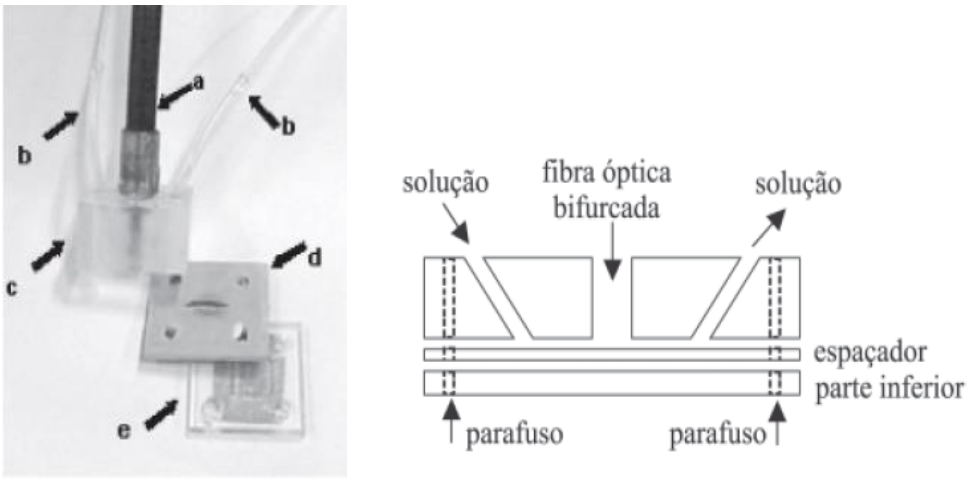



Figura 18 - Fotografia e esquema da cela para colocar as membranas [24].

## Fita PET/PANI

A polianilina tem sido caracterizada como um polímero condutor com propriedades óticas adequadas para ser utilizada em sensores óticos de pH, dado que a sua banda de absorção, sensível a mudanças no pH, é muito grande e os sensores óticos que utilizam camada ativa com esse polímero são adequados para medidas de pH na faixa de 2 a 12 [25]. A polianilina oferece excelentes propriedades devido à variedade de oxidação de estados e à variedade de cores em que o polímero pode aparecer[26].

Dessa forma, os sensores óticos de pH com polianilina representam uma alternativa para o desenvolvimento de sensores baseados em indicador, normalmente utilizados para medidas de pH, trazendo vantagens como tamanho, custo e tempo de resposta [25].

A estabilidade dos sensores óticos baseados em polianilina é altamente dependente da média de armazenamento. Esta melhora significativamente com o aumento do tempo de reação na preparação dos filmes de polianilina. Os filmes são estáveis por meses quando armazenados em água [27].

### I. Princípio de funcionamento do sistema ótico

O princípio de operação do sistema eletrónico desenvolvido para a obtenção da leitura do pH baseia-se na mudança da coloração do filme fino de PANI (polianilina) com o pH. Dessa forma, este sistema utiliza um LED, que emite luz em três cores (vermelho, verde e azul) e um foto transístor comercial como detetor.

O sensor ótico de pH (fita PET/PANI) é colocado num compartimento adequado simetricamente situado entre o LED e o foto transístor. O sinal detetado devido à atenuação do mesmo em virtude da interação da luz emitida pelo LED com o sensor de pH é enviado para um microcontrolador para leitura, controlo e geração de tensão de referência. Todo o sistema é alimentado com tensão contínua, sendo utilizado uma bateria de 9,0 V [25].

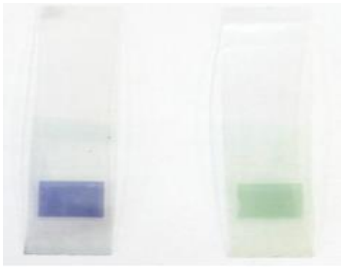


Figura 19 - Sensor ótico de pH baseado em polianilina [25].

## Hidrogel

Consoante o mecanismo de deteção, o sensor de pH baseado em fibra ótica pode ser classificado em duas categorias: sensores baseados em sol-gel e baseados em hidrogel.

A primeira categoria de sensores usa a combinação básica de onda evanescente com sol-gel estruturado 3-D, sendo basicamente fluorescentes. No entanto, os sensores de pH baseados em sol-gel enfrentam a flutuação extrema da intensidade da luz e da temperatura. Esta desvantagem do sensor sol-gel motiva a desenvolver outra categoria de sensor baseado em hidrogel. A natureza hidrofílica do hidrogel causa a mudança no índice de refração do líquido, o princípio básico dos sensores de pH revestidos com hidrogel [28].

## I. Protótipo da sonda

O diagrama esquemático da extremidade de deteção é mostrado na Figura 21. Uma secção de 2 cm de comprimento de NCF foi acrescentada entre dois cordões de SMA 905 usando o SUMITOMO-39 *splicer*. O diâmetro do núcleo do SMA 905 é de 8μm, enquanto o diâmetro do revestimento do *patch chord* é de 125μm, igual ao do NCF. Antes da emenda, a extremidade do NCF foi cortada e limpa usando um cortador de fibra. A porção emendada foi primeiro enxaguada 4–5 vezes usando água desmineralizada e, antes de imobilizar o material de deteção de pH, a superfície da fibra foi modificada para que o hidrogel adira à superfície da fibra [28].

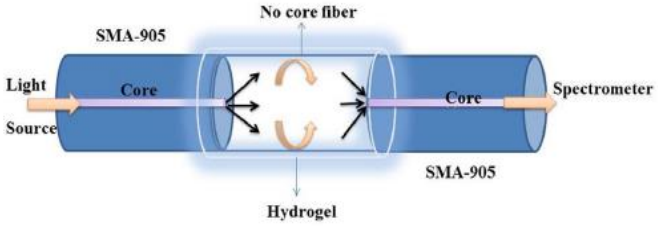



Figura 20 - Esquemático da extremidade da sonda [28].

## 2.5 Sumário dos dispositivos disponíveis no mercado

Tabela 5 – Comparação das características dos dispositivos disponíveis no mercado para medição de pH

| **Produto** | **Alcance** | **Precisão** | **Aplicação** |
|---|---|---|---|
| Consumer grade pH *probe* | 2-13 | +/-0.1 pH | Laboratório |
| Lab pH *probe* | 0-14 | +/-0.002 pH | Laboratório |
| Spear pH *probe* | 0-14 | +/-0.002 pH | Laboratório |
| Industrial pH *probe* | 0-14 | +/-0.002 pH | Laboratório |
| Durafet | 0-14 | - | Industrial |
| $\boldsymbol{SeaFET^{TM}}$ V2 | 6.5 – 9 | +/-0.05 pH | Marinha |
| MSFET-3330 pH *probe* | 1-12 | 0.05 pH | Marinha |
| Sentron pH-kit ISFET | 0–14 | +/-0.01 pH | Marinha |
| Membrana de NAFION | - | - | Laboratório |
| Fita PET/PANI | 2-12 | - | Laboratório |
| Hidrogel | 3-10 | - | Laboratório |

Tendo por base a tabela 5 e em consideração que o sensor comercial a ser escolhido tem como objetivo a monitorização marinha, a escolha recai nos sensores de pH baseados em ISFET. O $SeaFET^{TM}$ V2 e MSFET-3330 pH *probe* quando comparados com o Sentron pH-kit ISFET apresentam uma precisão menor, mais concretamente de 0.05 pH ao passo que a do Sentron pH-kit ISFET é de 0.01 pH. Este parâmetro é o mais importante a ter em consideração dado que o objetivo do projeto diz respeito à realização de medições com uma precisão bastante elevada. Para além disso o $SeaFET^{TM}$ V2 consegue um alcance entre 6.5 e 9.0, o MSFET-3330 pH *probe* entre 1.0 e 12.0 ao passo que o Sentron pH-kit ISFET apresenta um alcance de 0.0 a 14.0.

A opção do sensor *Lab* pH *probe*, foi utilizada em iterações anteriores para a mesma aplicação, monitorização marinha, tendo sido inserida numa sonda que fazia aquisição de dados. No entanto devido à pressão marinha, o bulbo de vidro presente no sensor partiu e este deixou de fazer aquisição de dados. Para além disso, devido à sua grande dimensão, 176mm de comprimento, torna-se difícil a sua adaptação a qualquer tipo de aplicação.

As dimensões reduzidas do Sentron pH-kit ISFET, sensor e do elétrodo de referência 46x15x3 mm e 300x40x6 mm, respetivamente, tornam-no uma opção válida, não só pelas suas características,

mas, porque tal permite que este seja adaptado a qualquer ambiente e aplicação, sem perder alcance e precisão nas medições. No entanto, devido à sua alta sensibilidade torna-se difícil a sua utilização, uma vez que este sofre com qualquer alteração, sendo por isso necessário muito cuidado aquando da aquisição de dados. A área de deteção de pH do sensor necessita de estar imersa na solução na sua totalidade ou irá apresentar leituras incorretas, bem como o caso do elétrodo de referência que também precisa de estar imergido na solução na sua totalidade. O não cumprimento destas duas necessidades provoca leituras erradas e o sensor deixa de apresentar as características que o tornam a melhor opção para a aplicação em curso.

Perante todas as informações abordadas ao longo do capítulo e tendo em consideração as conclusões acima discutidas, conclui-se que o sensor adequado para a aplicação em específico é o Sentron pH-kit ISFET.

# 3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Escolhido o sensor a usar, é necessário ter em consideração os objetivos definidos para o projeto, mais concretamente na aquisição dos dados provenientes do sensor. Esta aquisição necessita de ser o mais precisa possível, no entanto a grande maioria dos sistemas de leitura introduzem ruído no sistema. Como se trata de um sistema de leitura muito sensível qualquer ruído adicional influência bastante na medição, deixando assim a leitura de ser precisa. Posto isto a solução passa por eliminar ou diminuir, o mais possível, o ruído. Tal pode ser feito através da utilização de filtros digitais.

A implementação de um filtro digital é feita através de um microcontrolador neste caso STM32, tornando possível obter e analisar as medições em tempo real.

## 3.1 Filtros Digitais

Os filtros digitais têm diversas aplicações para diferentes domínios, nomeadamente em sistemas de comunicação. Para além disso auxiliam na equalização de canais bem como na eliminação de distorções, ruídos e interferências através de canais com ou sem fios.

O principal objetivo da projeção de filtros digitais é o cálculo dos coeficientes do filtro de modo que a resposta ao impulso do filtro corresponda à resposta em frequência ideal usando algoritmos de otimização.

Os filtros digitais são classificados em dois tipos, filtros de resposta ao impulso finito (FIR) e resposta ao impulso infinito (IIR). Fase linear, estabilidade, baixa sensibilidade ao efeito de comprimento de palavra finito e fácil implementação são as principais características do filtro FIR. No caso dos filtros IIR, estes têm coeficientes de filtro menores, precisam de menos memória e são implementados em aplicações que exigem cortes nítidos e cálculos mais baixos[29].

Os filtros FIR são caracterizados por uma função de transferência $H_d(z)$ que é um polinómio de $z^{-1}$ e é dada como a transformada z da sua resposta ao impulso.

$$H_d(z) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} h_d[n] z^{-n} \tag{3.1}$$

Quando a equação anterior é analisada no círculo unitário, z =$e^{-j\omega n}$, obtém-se a resposta em frequência (ou a DTFT) do filtro dada por

$$H_d(e^{j\omega}) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} h_d[n]e^{-j\omega n} \quad (3.2)$$

onde $h_d[n]$ é a sequência da resposta ao impulso correspondente.

A resposta em frequência do sinal de tempo discreto é periódica e, portanto, a expressão da equação anterior é uma série de Fourier e $h_d[n]$ são os coeficientes da série de Fourier que podem ser dados como

$$h_d[n] = \frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi} H_d(e^{j\omega})e^{j\omega n}\, d\omega \quad (3.3)$$

O filtro ideal necessário para eliminar altas frequências e permitir apenas baixas frequências é o passa-baixo. Este filtro tem uma resposta ao impulso de comprimento infinito de $-\infty - < \mathrm{n} < \infty$.

No entanto, é um filtro não causal e instável sendo por isso necessário encurtar o filtro para o comprimento desejado e atrasá-lo para torná-lo causal, através do método da janela[30].

Uma forma de obter um filtro FIR causal de $h_d[n]$ é truncar $h_d[n]$, ou seja, definir um novo sistema com resposta ao impulso $h[n]$, que pode ser representada como o produto da resposta ao impulso desejada e a "janela" de comprimento finita dada por[31]:

$$h[n] = h_d[n]w[n] \quad (3.4)$$

Assim, a definição de um filtro FIR diz respeito à obtenção da resposta ao impulso $h[n]$, caracterizada pelos coeficientes obtidos pela multiplicação do filtro passa-baixo com o método da janela.

### 3.1.1 Obtenção dos coeficientes FIR

Um dos métodos de obtenção dos coeficientes do filtro FIR é recorrendo ao uso de um filtro passa-baixo, conseguido através da transformada de Fourier. É necessário a obtenção dos coeficientes de modo que a resposta ao impulso se aproxime da resposta em frequência desejada como a um de filtro passa-baixo, passa-alto, passa-banda ou rejeita-banda[32].

## Filtro passa-baixo

O filtro passa-baixo ideal possui uma frequência de corte normalizada $\Omega_c$, em que a magnitude da resposta em frequência em termos de frequência normalizada $\Omega$ é a seguinte:

$$H_d(e^{j\Omega}) = \begin{cases} 1, & 0 \leq |\Omega| \leq \Omega_c \\ 0, & \Omega_c \leq |\Omega| \leq \pi \end{cases} \tag{3.5}$$

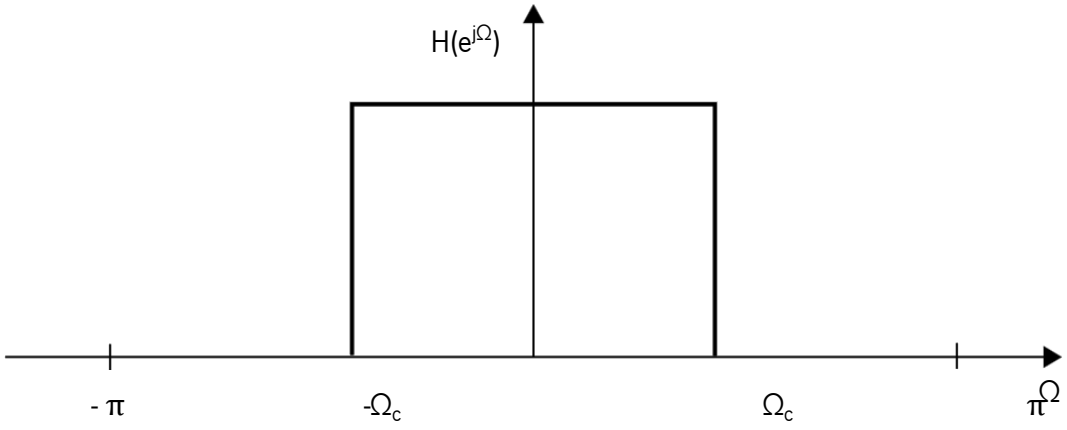



Figura 21- Resposta em frequência de um filtro passa-baixo ideal.

Como a resposta em frequência é periódica, com um período de $\Omega$=2$\pi$ radianos esta pode ser aproximada usando uma expansão complexa da série de Fourier, originando:

$$H_d(e^{j\Omega}) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} c_n e^{-j\omega_0 n\Omega} \tag{3.6}$$

e os coeficientes de Fourier são dados por:

$$c_n = \frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi} H_d(e^{j\Omega}) e^{j\omega_0 n\Omega}\ d\Omega \text{ para } -\infty < n < \infty \tag{3.7}$$

As equações 3.6 e 3.7 são obtidas através da substituição no domínio do tempo da variável de tempo t pela variável da frequência normalizada $\Omega$ na expansão da série de Fourier. A frequência fundamental é dada por:

$$\omega_0 = \frac{2\pi}{T} = \frac{2\pi}{2\pi} = 1 \tag{3.8}$$

Substituindo $\omega_0 = 1$ e introduzindo $h_d[n] = c_n$, resposta ao impulso desejada do filtro ideal, obtém-se a transformada de Fourier como:

$$h_d[n] = \frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi} H_d(e^{j\Omega}) e^{jn\Omega}\ d\Omega \text{ para } -\infty < n < \infty \tag{3.9}$$

Substituindo $e^{j\Omega} = z$ e $\omega_0 = 1$ na equação 3.6, a função de transferência de z é dada por:

$$H_d(z) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} h_d[n]z^{-n}$$
$$\ldots + h_d(-2)z^2 + h_d(-1)z^1 + h_d(0) + h_d(1)z^{-1} + h_d(2)z^{-2} + \cdots \quad (3.10)$$

Assim, a resposta ao impulso desejada do filtro passa-baixo ideal é dada por:

Para $n = 0$

$$h_d[n] = \frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi} H(e^{j\Omega})e^{j\Omega\times 0}\, d\Omega$$
$$= \frac{1}{2\pi}\int_{-\Omega_c}^{\Omega_c} 1\, d\Omega = \frac{\Omega_c}{\pi}$$

Para $n \neq 0$

$$h_d[n] = \frac{1}{2\pi}\int_{-\pi}^{\pi} H(e^{j\Omega})e^{jn\Omega}\, d\Omega = \frac{1}{2\pi}\int_{-\Omega_c}^{\Omega_c} e^{jn\Omega} d\Omega$$
$$= \frac{e^{jn\Omega}}{2\pi jn}\Big|_{-\Omega_c}^{\Omega_c} = \frac{1}{\pi n}\frac{e^{jn\Omega} - e^{-jn\Omega}}{2j} = \frac{\sin(\Omega_c n)}{\pi n} \quad (3.11)$$

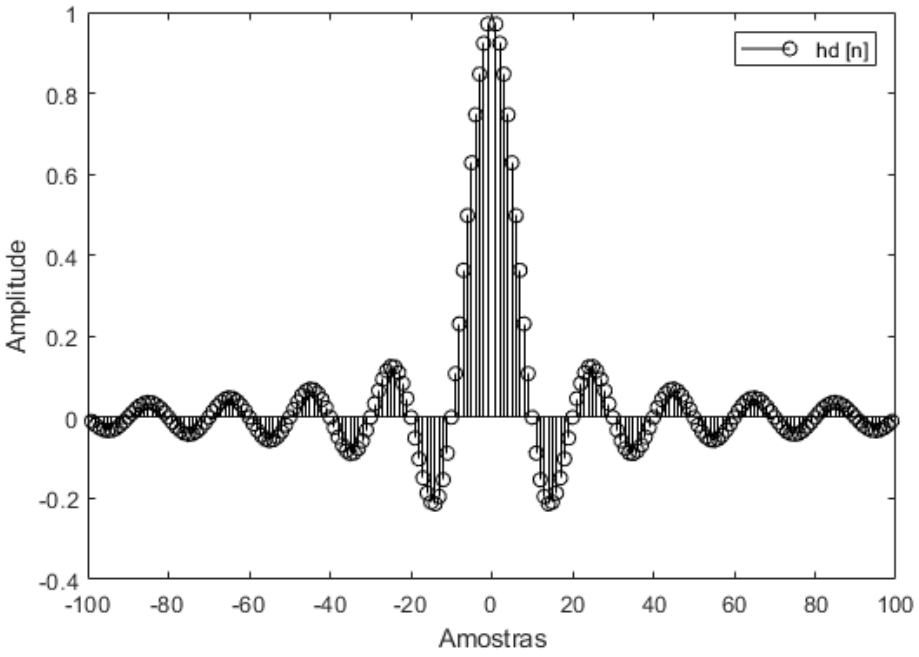



Figura 22 – Gráfico da resposta ao impulso desejada $h_d[n]$ em relação ao número de amostras.

A amplitude da sequência da resposta ao impulso $h_d[n]$, torna-se cada vez mais pequena à medida que $n$ aumenta, no entanto, nunca chega a ser zero. Como solução para resolver esse problema é necessário truncar a sequência de comprimento infinito $h_d[n]$ como forma de determinar os coeficientes dominantes 2M+1, usando a simetria do coeficiente, ou seja:

$$H_d(z) = h_d(M)z^M + \cdots + h_d(1)z^1 + h_d(0) + h_d(1)z^{-1} + \cdots + h_d(M)z^{-M} \quad (3.12)$$

O filtro obtido é uma função de transferência de z não causal do filtro FIR, uma vez que a saída do filtro depende das entradas futuras do mesmo. Para corrigir essa característica, é preciso recorrer ao atraso, desvio para a direita, da resposta ao impulso truncada por M amostras, originando o seguinte filtro FIR causal:

$$H_d(z) = b_0 + b_1z^{-1} + \cdots + b_{2M}(2M)z^{-2M} \quad (3.13)$$

onde o atraso é dado por:

$$b_n = h_d(n - M) \quad \text{para} \quad n = 0,1,\ldots,2M \quad (3.14)$$

Assim, a resposta ao impulso desejada, depois de passar pelo processo de truncamento e atraso, como forma de resolver os problemas de comprimento infinito e filtro não causal, respetivamente, é representada da seguinte forma:

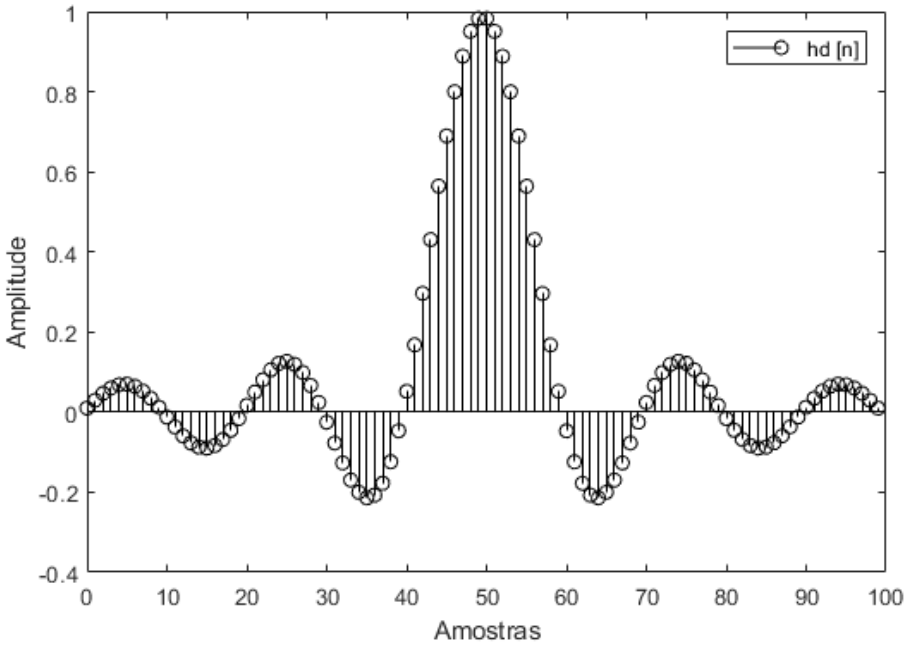
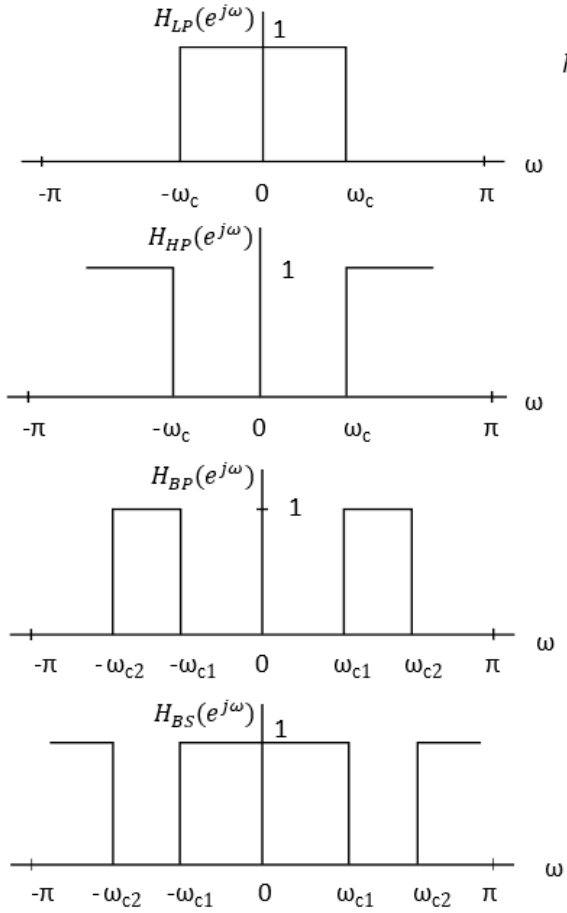



Figura 23 – Gráfico da resposta ao impulso desejada $h_d[n]$ em relação ao número de amostras, depois do truncamento e atraso.

Este processo, para a obtenção da resposta ao impulso como forma de obter os coeficientes que definem o filtro FIR, pode ser feita recorrendo a outros filtros FIR para além do filtro passa-baixo, nomeadamente filtro passa-alto, passa-banda e rejeita-banda, recorrendo às suas respetivas respostas em frequência e a equação 3.9.

A figura 24 apresenta um sumário de todas as fórmulas para cálculos dos coeficientes de um filtro FIR.




$$h_{LP}[n]=\frac{\sin(\omega n)}{n\pi}, -\infty \leq n \leq \infty$$

$$h_{HP}[n]=\begin{cases} 1-\frac{\omega_C}{\pi}, & n=0 \\ -\frac{\sin(\omega_C n)}{n\pi}, & n\neq 0 \end{cases}$$

$$h_{BP}[n]=\frac{\sin(\omega_{C1} n)}{n\pi}-\frac{\sin(\omega_{C2} n)}{n\pi}$$

para $|n|\geq 0$

$$h_{BS}[n]=\begin{cases} 1-\frac{\omega_{C2}-\omega_{C1}}{\pi}, & n=0 \\ \frac{\sin(\omega_{C1} n)}{n\pi}-\frac{\sin(\omega_{C2} n)}{n\pi}, & n\neq 0 \end{cases}$$

Figura 24- Resposta ao impulso de filtros ideais, nomeadamente, passa-baixo, passa-alto, passa-banda e rejeita-banda.

## Método da janela

O truncamento da resposta ao impulso ideal $h_d[n]$ de comprimento infinito pela multiplicação da janela $w[n]$ de comprimento finito, provoca na função de transferência do filtro ideal um comportamento oscilatório. Esse comportamento oscilatório é conhecido como fenómeno de *Gibbs*[30].

As oscilações de *Gibbs* surgem devido ao truncamento abrupto da sequência de coeficientes de comprimento infinito. A solução passa por recorrer a uma janela simétrica e que gradualmente, leva os coeficientes FIR até zero em ambas as extremidades para o intervalo de $-M \leq n \leq M$.

Ao fazer uso das funções da janela é necessário ter em atenção alguns parâmetros, nomeadamente:

I. $\omega_p$ e $\omega_s$ são as frequências de limite da banda passante e da banda de rejeição filtro desejado, respetivamente.
Assim a frequência de corte é

$$\omega_c = \frac{\omega_p + \omega_s}{2} \tag{3.15}$$

II. A largura de banda de transição é

$$\Delta\omega = \omega_s - \omega_p \tag{3.16}$$

III. A largura de transição da janela é sempre menor que a largura do lóbulo principal.

As funções da janela mais usadas para a implementação de um filtro FIR são as seguintes:

1. **Janela Retangular**

$$w[n] = 1, -M \leq n \leq M \tag{3.17}$$

2. **Janela Triangular (Bartlett)**

$$w[n] = 1 - \frac{|n|}{M}, -M \leq n \leq M \tag{3.18}$$

3. **Janela Hanning**

$$w[n] = 0.5 + 0.5\cos\left(\frac{n\pi}{M}\right), -M \leq n \leq M \tag{3.19}$$

4. **Janela Hamming**

$$w[n] = 0.54 + 0.46\cos\left(\frac{n\pi}{M}\right), -M \leq n \leq M \tag{3.20}$$

5. **Janela Blackman**

$$w[n] = 0.42 + 0.5\cos\left(\frac{n\pi}{M}\right) + 0.08\cos\left(\frac{2n\pi}{M}\right), -M \leq n \leq M \tag{3.21}$$

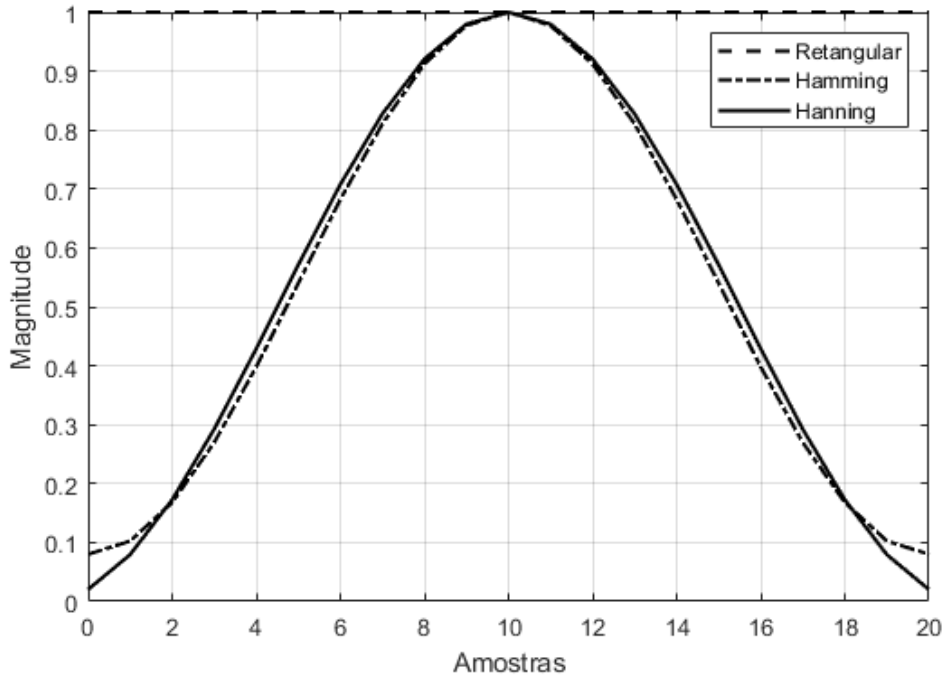



Figura 25 – Gráfico representativo das formas de onda das janelas Retangular, Hamming, Hanning para M=21.

Assim, o desenvolvimento de um filtro FIR passa-baixo através do método da janela inclui três etapas. O primeiro passo é obter a resposta ao impulso truncada $h_d[n]$, onde $-M \leq n \leq M$; posteriormente multiplica-se a sequência obtida $h_d[n]$ pela sequência de dados da janela selecionada originado os coeficientes do filtro FIR não causal $h[n]$; o passo final é atrasar a sequência não causal janelada $h[n]$ por M amostras para obter os coeficientes do filtro FIR causal, $b_n = h(n - M)$. O processo da definição de um filtro FIR através do método da janela é resumido da seguinte forma:

1. Obter os coeficientes do filtro FIR $h_d[n]$ através do método da transformada de Fourier.
2. Multiplicar os coeficientes do filtro FIR gerados pela sequência da janela selecionada

$$h[n] = h_d[n]w[n], \qquad n = -M, \dots, 0, 1, \dots, M \tag{3.22}$$

onde $w[n]$ é uma das janelas anteriormente referidas.

3. Atrasar a sequência de impulso janelada h[n] por M amostras para obter os coeficientes do filtro FIR janelados
4. 

$$b_n = h(n - M), \qquad n = 0, 1, \dots, 2M \tag{3.23}$$

## 3.2 Microcontrolador STM32F767

STM32 é uma família de microcontroladores de 32 bits produzidos pela STMicroelectronics. Internamente, cada microcontrolador consiste no núcleo do processador, memória RAM estática, memória flash e vários periféricos.

Os dispositivos STM32F765xx, STM32F767xx, STM32F768Ax e STM32F769xx são baseados no núcleo RISC de 32 bits ARM Cortex-M7 de alto desempenho a operar em frequências de até 216 MHz. O núcleo Cortex-M7 possui uma unidade de ponto flutuante (FPU) que suporta instruções de processamento de dados de dupla precisão. Implementa um conjunto completo de instruções do processador de sinal digital (DSP) e uma unidade de proteção de memória (MPU) que aumenta a segurança do dispositivo.

Estes dispositivos incorporam memórias de alta velocidade com memória Flash de até 2 Mbytes, 512 Kbytes de memória estática de acesso aleatório (SRAM), 16 Kbytes de memória de acesso aleatório (RAM), 4 Kbytes de SRAM de backup disponíveis nos modos de energia mais baixos e uma gama ampla de periféricos entrada/saída com interface a dois barramentos periféricos avançados (APB), dois barramentos de alto desempenho avançado (AHB), um barramento multi-AHB de 32 bits *Matrix* e uma interconexão AXI, interface extensível avançada, multicamada que suporta acesso a memórias internas e externas. Todos os dispositivos oferecem três conversores analógico-digital (ADC) de 12 bits, dois conversores digital-analógico (DAC), um relógio de tempo real (RTC) de baixa potência, doze temporizadores de 16 bits de uso geral, incluindo dois temporizadores de modulação por largura de pulso (PWM) para controlo do motor, dois temporizadores de 32 bits de uso geral e um, um gerador de números aleatórios (RNG).

Para além disso apresentam interfaces de comunicação padrão e avançada:

- Quatro *Inter-Integrated Circuit* (I2C)
- Seis *Serial Peripheral Interface* (SPI), três *integrated inter-IC sound bus* (I2S) em modo *half-duplex*
- Quatro recetor-transmissor síncrono e assíncrono universal (USART) e quatro recetor-transmissor assíncrono universal (UART)

### 3.2.1 Conversor analógico-digital (ADC)

Um conversor analógico-digital, ou ADC, é um dispositivo ou periférico que converte sinais analógicos em sinais digitais. No mundo real, os sinais existem principalmente na forma analógica. Assim é necessário recorrer ao ADC de um microcontrolador para amostrar tais sinais, e dessa forma os sinais possam ser convertidos em valores digitais[33].

A STM32 F767ZI fornece 3 conversores analógico-digitais (ADC). Este periférico é capaz de adquirir diversas tensões de entrada analógicas, compará-las com uma referência e convertê-las num número. O ADC requer uma tensão de referência à qual a entrada analógica é comparada para produzir a saída digital. A saída digital é a relação da entrada analógica em relação a esta tensão de referência.

Os ADCs desta placa possuem resolução de 12 *bits*, portanto existe um intervalo de 4096 valores diferentes. Desta forma com uma tensão de referência de 3.3V a resolução é de $3.3/4096 \approx$ 0,8mV. Para calcular a tensão com o valor de representação($x$):

$$V_{in} = \frac{V_{ref}}{4096} * x \tag{3.24}$$

A frequência de amostragem diz respeito à velocidade de conversão do sinal analógico para o resultado digital. Com isto, a frequência de amostragem ADC deve ser pelo menos duas vezes a frequência do sinal analógico, não originando perda de informação. No entanto se a frequência de amostragem for menor, a informação será perdida[33].

As taxas de amostragem mais altas podem ser alcançadas através da diminuição da resolução. Desta forma, a resolução pode ser reduzida para 10 bits, 8 bits ou 6 bits e, portanto, o tempo de conversão é muito menor e a taxa de amostragem maior. Esta escolha pode ser configurada e implementada em software.

A STM32F767 dispõe até 18 canais multiplexados, permitindo medir sinais de 16 fontes externas e duas internas. A conversão A/D dos vários canais pode ser realizada em modo único e contínuo. O resultado do ADC é armazenado num registo de dados de 16 bits [34].

#### I. Modo de conversão único

Este é o modo ADC mais simples. Neste modo, o ADC realiza uma única conversão (uma amostra) de um único canal e termina quando a conversão é concluída.

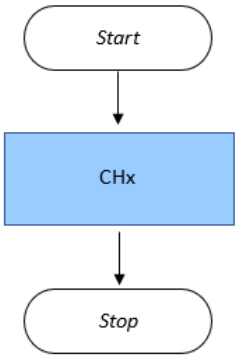



Figura 26 – Fluxograma para o modo de conversão único

### II. Modo de conversão contínua

Este modo converte um único canal continuamente e indefinidamente. O recurso do modo contínuo permite que o ADC funcione em segundo plano. O ADC converte os canais continuamente com menos intervenção do CPU. Este modo é iniciado através de um *trigger* externo.

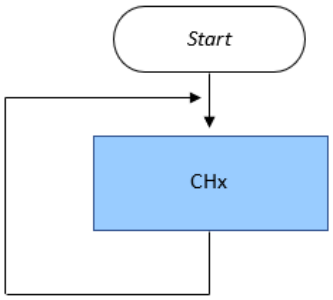



Figura 27 - Fluxograma para o modo de conversão contínua

## Métodos de leitura ADC

### I. Método de *polling*

É a forma mais fácil de realizar uma conversão de analógico para digital usando o ADC num canal de entrada analógico. No entanto, não é eficiente em todos os casos, pois é considerada uma forma de bloqueio de uso do ADC. Desta forma, inicia-se a conversão A/D e aguarda-se que o ADC conclua a conversão para que a CPU possa retomar o processamento do código principal.

### II. Método de Interrupção

O método de interrupção é eficiente para fazer a conversão do ADC porque permite que o CPU possa retomar a execução da rotina de código principal até que o ADC conclua a conversão e ative

um sinal de interrupção fazendo com que o CPU possa alternar para o contexto da rotina do serviço de interrupção (ISR) e guardar os resultados da conversão para processamento posterior.

**III. Método DMA**

O método de acesso direto à memória (DMA) é a forma mais eficiente de converter vários canais ADC com taxas muito altas, transferindo os resultados para a memória sem intervenção da CPU permitindo economizar tempo[34].

### 3.2.2 Timers

Um *timer* é um contador de execução livre com uma frequência de contagem que é uma fração do seu relógio de origem. A velocidade de contagem pode ser reduzida usando um *prescaler* para cada timer. Dependendo do tipo de temporizador, este pode ser cronometrado pelo relógio interno, por uma fonte de relógio externa ou por outro temporizador utilizado como "mestre".

Os temporizadores STM32 podem ser agrupados por categorias.

- **Timers básicos:** Esta é a forma mais simples de timers na STM32.

  São temporizadores de 16 bits usados como geradores de base de tempo especificamente para ativar o conversor digital-analógico (DAC). Os temporizadores são conectados internamente ao DAC, são completamente independentes e não compartilham nenhum recurso.

- **Timers de uso geral:** São timers de 16/32 bits que fornecem todos os recursos que um timer geralmente implementa. Estes são usados para qualquer aplicação no modo *Output Compare* (temporização), modo *One-Pulse*, modo *Input Capture* (para sinal externo). Também podem ser usados como um *timer* básico.

Os registos *Period* e *Prescaler* determinam a frequência do timer, ou seja, quanto tempo demora para chegar a *overflow* (ou então com que frequência é gerado um *Update Event*), de acordo com esta fórmula [35] :

$$UpdateEvent = \frac{Timer_{clock}}{(Prescaler + 1)(Period + 1)} \tag{3.25}$$

### 3.2.3 UART /USART

A USART (*universal synchronous asynchronous receiver transmitter*) ou UART (*universal asynchronous receiver transmitter*) é um dos protocolos de comunicação dispositivo-a-dispositivo mais usados.

## Diferença entre USART e UART

A diferença entre os dois protocolos diz respeito à capacidade de a USART conseguir funcionar tanto no modo assíncrono como no modo síncrono enquanto a UART apenas consegue trabalhar no modo síncrono.

A capacidade de gerar dados com *clock* permite que USART opere em taxas de transmissão muito além dos recursos da UART. No modo síncrono, a USART possui a capacidade de gerar um *clock* que usa uma linha de transmissão completamente separada para enviar o sinal de *clock*. O uso do *clock* externo permite que a taxa de dados da USART seja muito superior à da UART.

Uma USART possui os mesmos recursos assíncronos de uma UART, ou seja, uma USART pode gerar o mesmo tipo de dados série.

## Modo assíncrono

UART transmite dados de forma assíncrona, o que significa que não há sinal de *clock* para sincronizar a saída de bits da UART transmissor para a amostragem de bits pela UART recetor. Ao invés de um sinal de *clock*, a UART de transmissão adiciona bits de início e fim ao pacote de dados a ser transferido. Esses bits definem o início e o fim do pacote de dados para que a UART recetor saiba quando começa a ler os bits.

Os dados são transferidos do barramento de dados para a UART transmissor de forma paralela. Depois de a UART de transmissão obter os dados paralelos do barramento de dados, adiciona 1 *start bit*, 1 *parity bit* e *1 stop bit*, originando o pacote de dados. Em seguida, o pacote de dados é emitido em série, bit a bit, no pino de transmissão de dados (*Tx)*. A UART recetor lê o pacote de dados bit a bit no pino de receção de dados (*Rx)* e converte os dados novamente para o formato paralelo e remove o *start bit*, o *parity bit* e os *stop bits*. Finalmente, a UART recetor transfere o pacote de dados em paralelo ao barramento de dados na extremidade recetora.

A taxa de transmissão precisa ser definida da mesma forma no dispositivo de transmissão e receção e corresponde à taxa na qual a informação é transferida para um canal de comunicação, ou seja, representa o número máximo de bits por segundo a serem transferidos.

## Transmissão de dados UART

Na UART, o modo de transmissão é na forma de pacote. Um pacote contém 1 *start bit, data frame* (5 a 9 *data bits*), 1 *parity bit* (opcional) e 1 ou 2 *stop bits*.

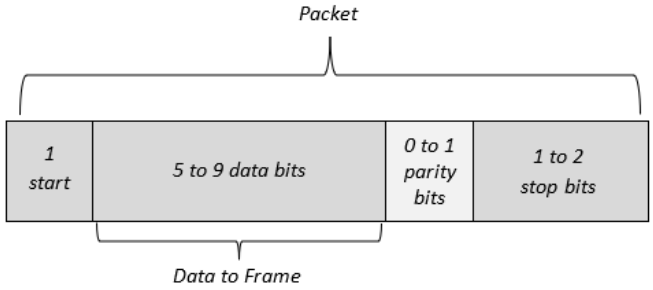



Figura 28-Representação de um pacote de dados

### *I. Start Bit*

A linha de transmissão de dados UART normalmente está num nível de alta tensão quando não se encontra a transmitir dados. Para iniciar a transferência de dados, ocorre uma transição de alta para baixa tensão realizada pela UART transmissor. Assim quando a UART recetor deteta essa transmissão, começa a ler os bits no *data frame* à frequência da taxa de transmissão.

### *II. Data frame*

O *data* frame contém os dados a ser transferidos. Pode ter entre 5 *bits* e 8 *bits*, se for usado um parity bit. Caso não seja usado, o *data* frame pode ter 9 *bits* de comprimento. Na maioria dos casos, os dados são enviados com o *bit* menos significativo primeiro.

### *III. Parity bit*

O bit de paridade é uma forma de a UART recetor detetar se algum dado foi alterado durante a transmissão. Após a UART recetor ler os pacotes de dados, esta conta o número de bits com valor 1 e verifica se o total é um número par ou ímpar. Se o bit de paridade for 0 (paridade par), os bits 1 nos pacotes de dados devem totalizar um número par. Se o bit de paridade for 1 (paridade ímpar), os bits 1

nos pacotes de dados devem totalizar um número ímpar. Quando o bit de paridade corresponde aos dados, a UART sabe que a transmissão foi livre de erros. No entanto se o bit de paridade for 0 e o total for ímpar; ou o bit de paridade for 1 e o total for par, a UART sabe que os bits nos pacotes de dados foram alterados.

#### *IV. Stop Bit*

Para finalizar a transferência de dados, ocorre uma transição de baixa para alta tensão realizada pela UART recetor de pelo menos duas durações de bits[36].

## Receção dos dados UART

### I. Método de *polling*

Os dados são recebidos no modo bloqueio, ou seja, a unidade central de processamento (CPU) bloqueia todas as outras operações até que a receção dos dados seja concluída. Este método é utilizado quando se usa unicamente a UART, caso contrário todas as outras operações são afetadas.

### II. Método de Interrupção

No modo de interrupção, a receção ocorre em segundo plano. O CPU inicializa o *hardware* de receção UART para que este ative um sinal de interrupção sempre que um novo *byte* de dados seja recebido. Os dados recebidos são guardados, na função ISR, num *buffer* para posterior processamento.

### III. Método DMA

O método DMA funciona da mesma forma que o método interrupção, o que significa que a transferência de dados está no modo sem bloqueio. Ao contrário do método de interrupção, não requer nenhuma intervenção do CPU, sendo por isso necessário configurá-lo e executar o código principal. O DMA notifica o CPU após a conclusão da receção, que o *buffer* dos dados recebidos está no local pré-programado[37].

# 4. MÉTODO ANALÍTICO

Após a abordagem dos fundamentos teóricos necessários, de forma a executar a otimização do sensor Sentron pH-kit ISFET, é necessário realizar simulações em MATLAB com o objetivo de comparar resultados aquando da implementação prática e posterior aquisição de dados obtidos pelas leituras do sensor.

Assim neste capítulo serão abordadas as simulações efetuadas no programa MATLAB nomeadamente a regressão linear dos dados da caracterização do sensor ISFET e a aproximação de um filtro FIR usando o método das janelas.

## 4.1 Regressão linear dos dados da caracterização do sensor ISFET

De forma a comparar o valor de pH medido e o verdadeiro valor de pH e consequentemente, permitir ter uma ideia da diferença de leituras e posterior diminuição dessa diferença, foi necessário recorrer a simulações em MATLAB.

A realização desta comparação é conseguida através da utilização de 3 soluções *buffer*, solução de referência com um valor de pH conhecido utilizada para a calibração de um sensor, com pH de 4, pH de 7 e pH de 10. Assim o registo das medições é feito através da colocação do sensor Sentron pH-kit ISFET numa das soluções durante um determinado intervalo de tempo usando o microcontrolador STM32. Posteriormente, é feita a média dos dados com o objetivo de obter um valor de pH para cada solução *buffer* de pH.

Com isto, é possível chegar à regressão linear dos dados e observar que as medições experimentais são consideravelmente mais altas que o pH real e consequentemente com pouca precisão. Como o objetivo do desenvolvimento deste projeto consiste na obtenção de uma precisão elevada, com esta simulação é percetível a necessidade da implementação de recursos, nomeadamente de filtros digitais, para reduzir a interferência de ruído nas medições do sensor.

```
pH_real =[4; 7; 10];
pH_medido = [4.22; 7.44; 10.30];

N=length(pH_real);

pHr = [ones(N,1) pH_real];
    Relation= mldivide(pHr,pH_medido);
    m=Relation(2,1);
    b=Relation(1,1);
x=linspace(0,11,100);

pH_reta=m*x +b;

scatter(pH_real,pH_medido,'k');
axis([0 11 0 11]);
hold on
plot (x, pH_reta, 'k','LineWidth',1);
xlabel('pH Real');
ylabel('pH Medido');
title('Medição do pH através do sensor Sentron pH-kit ISFET');
grid on

text(5,3, ['pH Medido=', num2str(m),'*pH Real + ', num2str(b)]);
```

Figura 29 - Código Matlab usado para obter a regressão linear dos dados medidos pelo sensor Sentron pH-kit ISFET

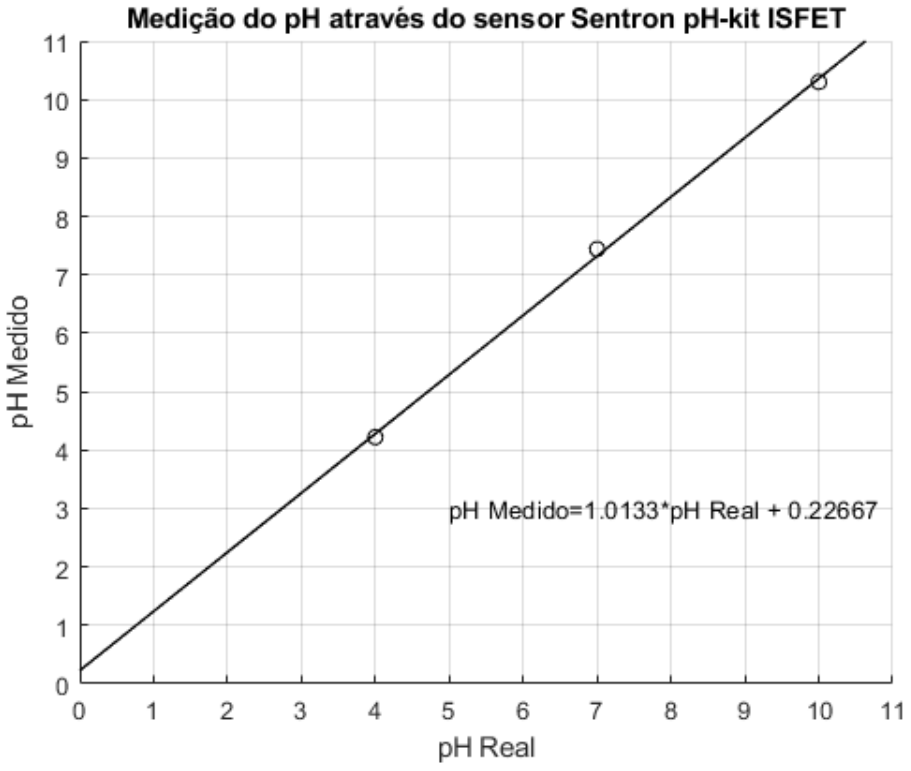



Figura 30 - Gráfico ilustrativo da comparação entre o pH medido pelo sensor Sentron pH-kit ISFET e o pH real das soluções *buffer*

## 4.2 Aproximação de um filtro FIR usando o método das janelas

A implementação de filtros digitais requer a obtenção dos coeficientes FIR para que estes possam ser usados aquando da aquisição dos dados lidos pelo sensor e posterior filtragem. Desta forma recorreu-se ao MATLAB para o cálculo de tais valores.

Primeiramente é necessária a definição do filtro com as características pretendidas, mais concretamente com uma frequência de corte normalizada, $\Omega_c$, de 0,02 e de ordem 11. Posto isto é desenvolvido um filtro FIR passa-baixo com tais características. Este filtro é obtido pelo método das janelas, referido no capítulo 3. Assim é feita uma simulação onde é possível observar o comportamento das diferentes janelas.

```
order = 11;
Wc = 0.02;

hammingWindow = hamming(order);
rectWindow = rectwin(order);
hanningWindow = hann(order);

n = 0:order-1;
hIdeal = (2*Wc/pi) * sin(2*pi*Wc*(n - order/2))./(n - order/2);

b=1;
fpos    = [0,0];
fpos(3) = 600;
fpos(4) = 400;
f = figure ('Position',fpos)
figure(b)

f = linspace(0, 0.5, 1000);
w = 2*pi*f;

[Hhamming,~]= freqz(hIdeal .* hammingWindow',1,w);
[Hrect,~]= freqz(hIdeal .* rectWindow', 1,w);
[Hhanning,~]= freqz(hIdeal .* hanningWindow',1,w);

coefficientsHamming = hIdeal .* hammingWindow' / sum(hIdeal .* hammingWindow');
coefficientsRect = hIdeal .* rectWindow' / sum(hIdeal .* rectWindow');
coefficientsHanning = hIdeal .* hanningWindow' / sum(hIdeal .* hanningWindow');


plot(f, abs(Hhamming), 'k', f, abs(Hrect), '--k', f, abs(Hhanning), '-.k', 'LineWidth', 1.5);
xlabel('Frequência normalizada');
ylabel('Amplitude');
ylim([0 0.02]);
title('Projeção de um filtro FIR usando o método das janelas')
legend('Hamming', 'Rectangular', 'Hanning');
grid on;
```

Figura 31 – Código MATLAB utilizado para simular o comportamento do filtro FIR aquando aplicadas as diferentes janelas

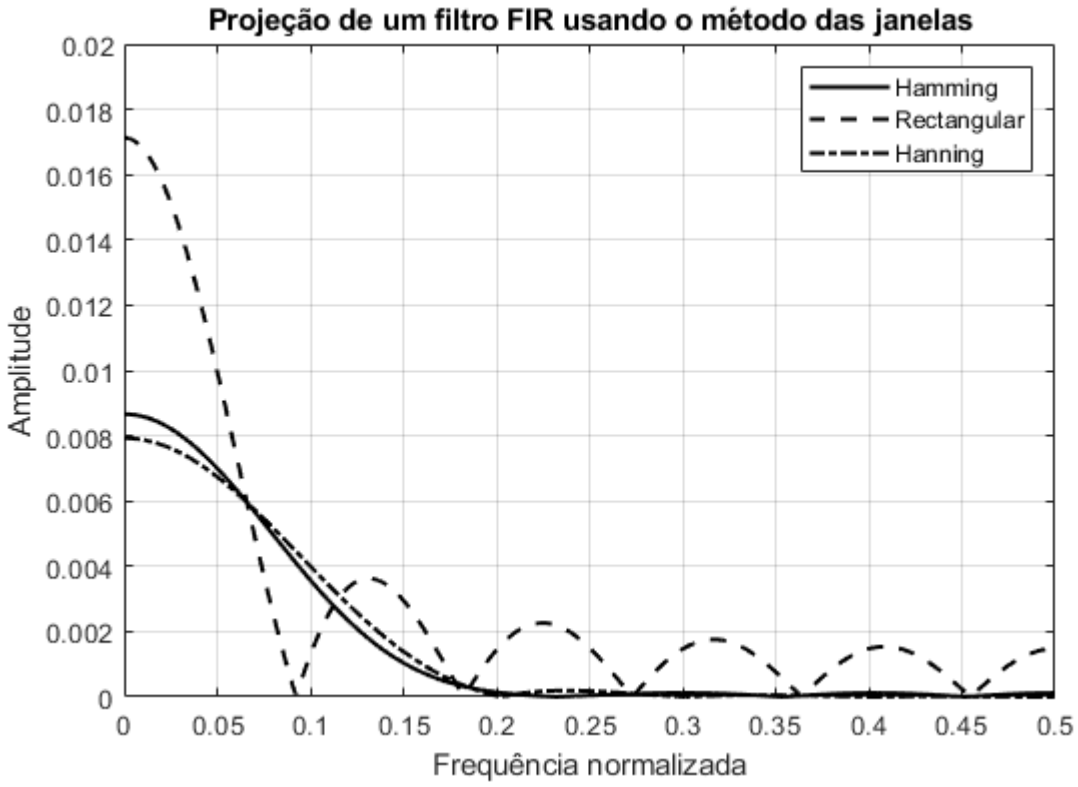



Figura 32 – Gráfico ilustrativo do comportamento do filtro FIR aquando aplicadas as diferentes janelas

O gráfico da figura 32 apresenta a resposta em frequência de magnitude para um filtro FIR, quando aplicada a janela Hamming, a janela rectangular e a janela Hanning. O eixo x representa a frequência normalizada em unidades de radianos por amostra, e o eixo y representa a magnitude da resposta em frequência.

Com base na figura 32, é possível observar que as três janelas apresentam características idênticas do compostamento de um fitro passa-baixo, com uma frequência de corte de 0,02. A principal diferença entre as janelas diz respeito à forma da banda de transição entre a banda passante e a banda de rejeição. As janelas de Hamming e Hanning proporcionam transições mais suaves quando comparadas com a janela rectangular, o que resulta numa atenuação mais gradual da banda de rejeição.

As janelas Hamming e Hanning são mais eficazes na produção de respostas de filtragem com uma transição mais suave entre a banda passante e a banda de rejeição, resultando numa atenuação mais gradual da banda passante. Por outro lado, a janela rectangular produz uma resposta do filtro com uma transição mais acentuada, mas devido a uma maior atenuação da banda de rejeição.

Quando comparadas as janelas de Hamming e Hanning, a janela de Hamming proporciona uma transição ligeiramente mais nítida entre a banda passante e a banda de rejeição do que a janela de Hanning, resultando numa transição mais abrupta. No entanto, a janela de Hanning proporciona uma transição mais suave, resultando numa atenuação gradual da banda de rejeição.

A janela de Hamming também tem a mesma largura do lóbulo principal da janela de Hanning, mas gera menos oscilações nos lóbulos laterais quando comparada com a janela de Hanning. Portanto, a janela de Hamming é geralmente preferida ao invés da janela de Hanning.

Como forma de eleger a janela a ser utilizada, realizou-se uma simulação onde é possível observar como cada janela afeta a resposta em frequência e a resposta em fase de um filtro passa-baixo ideal.

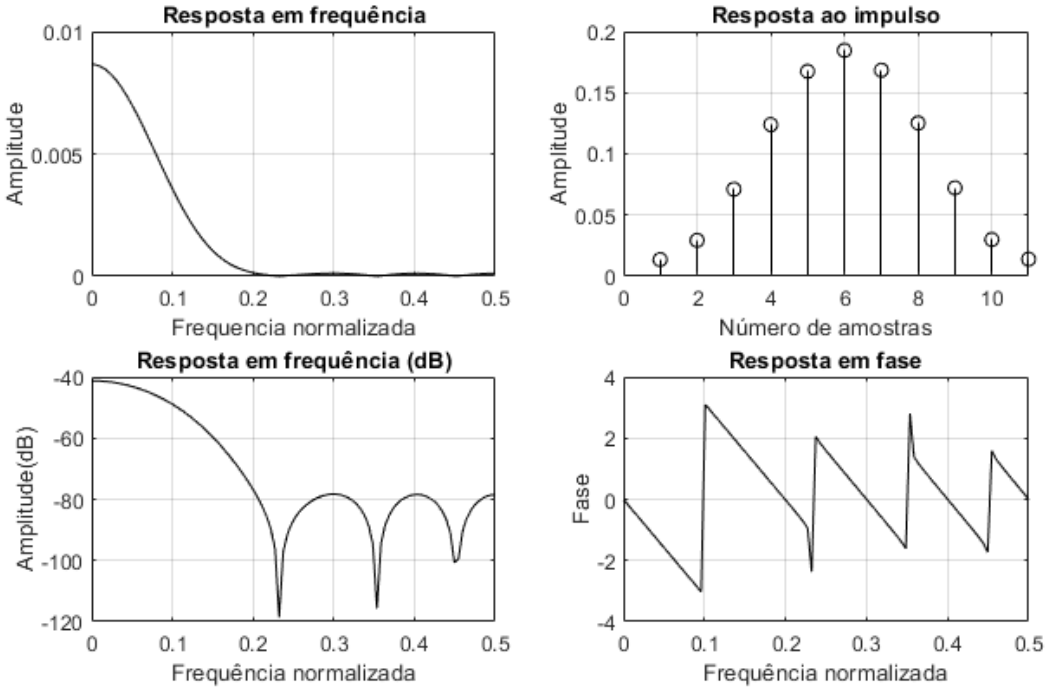



Figura 33 - Análise do comportamento da aplicação da janela Hamming no filtro FIR

A figura 33 mostra que em relação à resposta em frequência, a janela de Hamming apresenta uma resposta brusca na frequência de corte especificada, e a transição entre a banda passante e a banda de rejeição é suave. A atenuação da banda de rejeição é elevada, o que indica boas características de filtragem. Em relação à resposta ao impulso é possível observar que o filtro apresenta uma duração finita, o que é esperado para um filtro de resposta ao impulso finito (FIR). A resposta por impulso é descrita por um número finito de amostras não nulas, e decai rapidamente para zero. A resposta em

fase é linear na banda passante, o que é desejável para preservar a forma do sinal filtrado. O deslocamento da fase é zero na frequência de corte.

A figura 34 mostra que em relação à resposta em frequência, a janela retangular apresenta uma forma semelhante à janela de Hamming, no entanto a transição entre a banda passante e a banda de rejeição não é tão suave. É possível observar que existe ondulação na banda de rejeição, indicando que

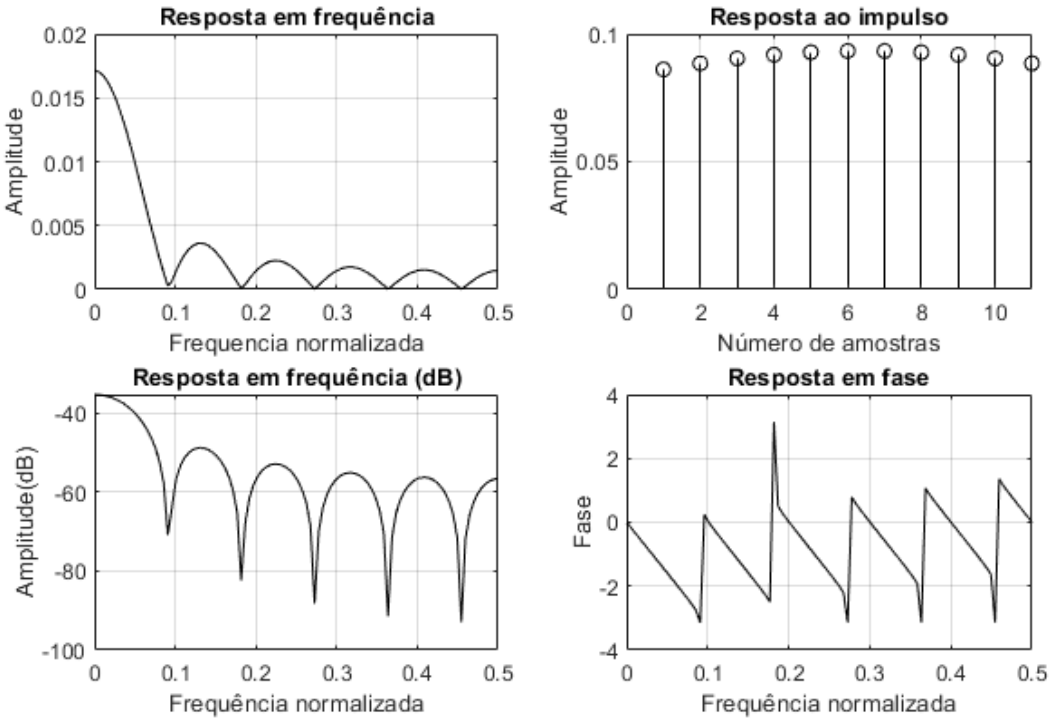



Figura 34 - Análise do comportamento da aplicação da janela retangular no filtro FIR

o filtro pode introduzir distorção no sinal filtrado. A atenuação de da banda de rejeição não é tão alta como no caso da janela de Hamming, indicando que o filtro pode não ser tão eficaz na remoção de frequências indesejadas. Em relação à resposta ao impulso a sua forma não é a ideal, e pode introduzir distorção no sinal filtrado. A resposta em fase é linear na banda passante, o que é desejável para preservar a forma do sinal filtrado. O deslocamento da fase é zero na frequência de corte.

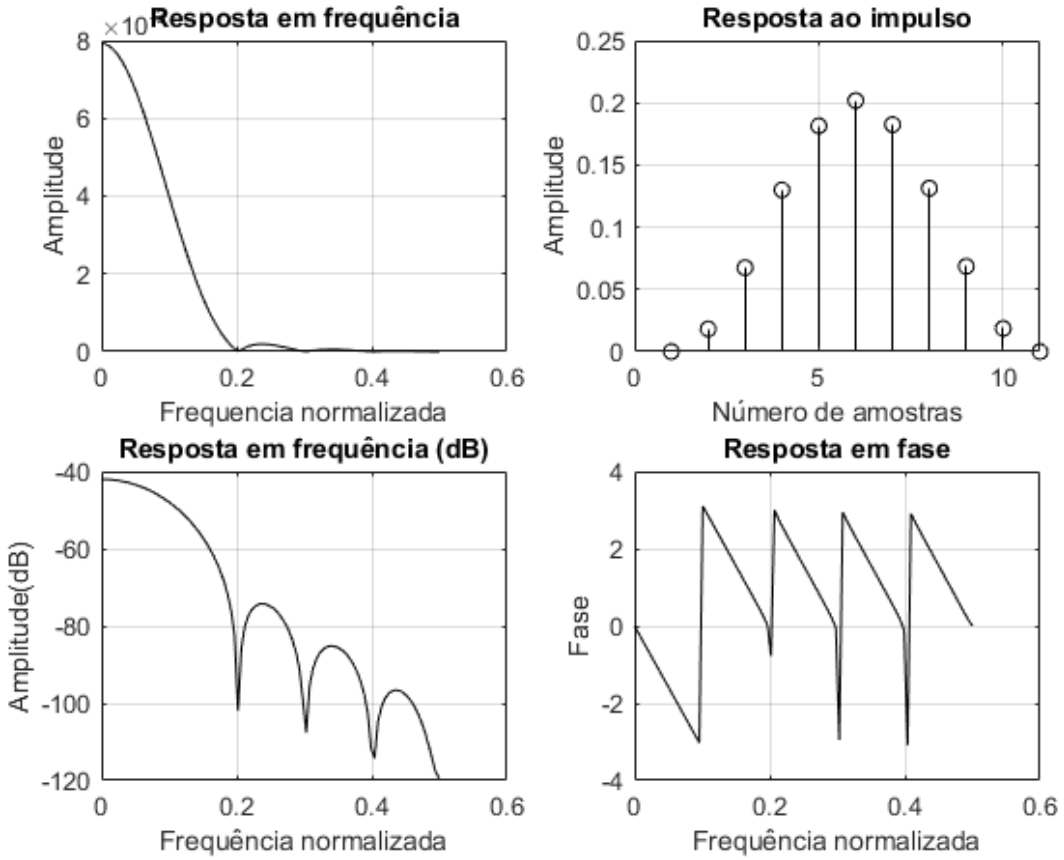



Figura 35 - Análise do comportamento da aplicação da janela Hanning no filtro FIR

A figura 35 mostra que em relação à resposta em frequência, a janela Hanning apresenta um comportamento idêntico ao da janela de Hamming, com um lóbulo principal e lóbulos laterais, no entanto os lóbulos laterais são mais baixos em amplitude. O lóbulo principal tem uma largura de banda maior do que a da janela de Hamming. Em relação à resposta ao impulso esta apresenta uma duração mais curta do que a da janela de Hamming, o que é esperado dado que o lóbulo principal é mais largo no domínio da frequência. A resposta em fase do filtro para a janela de Hanning é semelhante à da janela de Hamming, com uma fase linear na banda passante e uma fase não linear na banda de rejeição.

No geral, o filtro de janela Hamming apresenta melhor desempenho do que o filtro de janela rectangular e desempenho comparável ao do filtro de janela Hanning.

A janela de Hamming e a janela Hanning têm um comportamento bastante parecido, no entanto a diferença encontra-se na capacidade de tornar o sinal estável. Tal como é percetível nas figuras 33 e 35 quando comparados os gráficos de magnitude e fase de ambas as janelas, comprova-se que a janela de Hamming proporciona mais estabilidade ao sistema, dado que não apresenta tantas oscilações.

Quando comparados os mesmos gráficos com a janela retangular é possível concluir que a janela retangular tem menor estabilidade de entre as três janelas simuladas.

Desta forma e depois de analisadas as simulações da aplicação do método da janela, é possível chegar à conclusão de que a janela de Hamming é a que melhor se adequa e, portanto, a mais adequada a ser utilizada e implementada.

Assim, através da resposta ao impulso presente na figura 33, chega-se ao conjunto de 11 coeficientes que definem um filtro FIR usando a janela Hamming e que serão usados posteriormente na implementação do mesmo aquando da aquisição dos dados lidos pelo sensor. Os 11 coeficientes que definem o filtro FIR são definidos pelos seguintes valores, 0.0136269559630636, 0.0293752828541630, 0.0711346806639977, 0.123926447401619, 0.167472458690347, 0.184572596912163, 0.168357491427582, 0.125243924275775, 0.0722781871033083 , 0.0300114261770874, 0.0140005485308936.

Tendo em conta a obtenção dos 11 coeficientes, realizou-se uma simulação com o intuito de observar o comportamento da aplicação do filtro FIR na aquisição de dados com valor de pH 10.

Na figura 36 observa-se uma comparação entre as leituras de pH originais sem filtragem e as

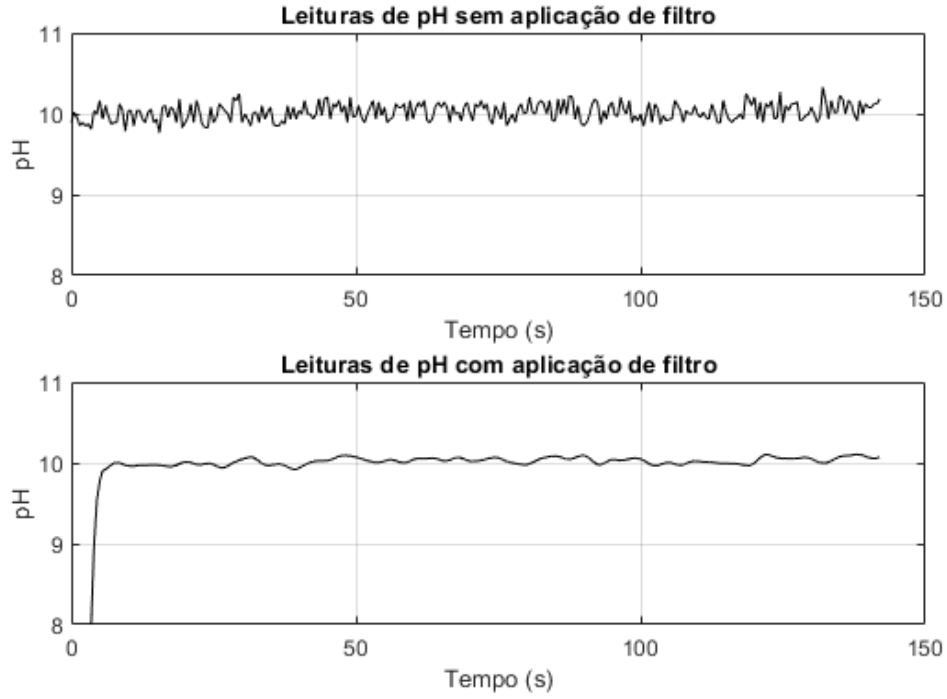



Figura 36 – Comparação entre a utilização do filtro FIR na aquisição de dados com valor de pH 10.

mesmas leituras de pH após terem sido filtradas utilizando os coeficientes obtidos anteriormente. O gráfico das leituras de pH sem aplicação de filtro apresenta flutuações nos valores de pH ao longo do

tempo, com alguns picos significativos. Estas flutuações podem ser criadas pela existência de ruído no sinal. Estas leituras são ruidosas e irregulares, sendo difícil a identificação de quaisquer padrões ou tendências nos dados. O gráfico das leituras de pH com aplicação de filtro apresenta uma versão mais suave das mesmas leituras de pH com os picos, anteriormente identificados, removidos. Estas leituras são regulares e previsíveis, sendo fácil a identificação de padrões e tendências nos dados. Isto sugere que o processo de filtragem foi bem sucedido na eliminação do ruído do sinal.

Esta simulação realça a importância do processo de filtragem na aquisição de dados, permitindo a eliminação do ruído e outros componentes indesejados que podem tornar difícil a interpretação dos dados.

# 5. IMPLEMENTAÇÃO PRÁTICA

Este capítulo tem como objetivo mostrar o trabalho desenvolvido ao longo do projeto, mais concretamente na deteção da variação do valor de pH lido pelo sensor Sentron pH-Kit ISFET para monitorização marinha. Como abordado anteriormente, é necessária a implementação de um filtro digital para reduzir a interferência de ruído nas medições. O filtro digital a implementar será do tipo FIR passa-baixo. No entanto, antes da aplicação do filtro é necessário fazer a aquisição de dados usando a STM32 através da configuração e programação do ADC, bem como da UART para posterior apresentação e análise das leituras.

Seguidamente será apresentada a calibração do sensor de pH e a sua respetiva equação que relaciona o valor de pH e o valor digital da tensão (ADC). Posteriormente, será também abordada a implementação do filtro FIR passa-baixo.

## 5.1 Configuração dos periféricos da STM32

### 5.1.1 UART

Conforme apresentado no capítulo 3 a receção de dados por ser implementada de três métodos diferentes, *polling*, interrupção e DMA. Neste caso o método utilizado foi por interrupção. Para receber uma sequência de bites pela USART, através de interrupção recorreu-se a uma função fornecida pela biblioteca de anotação de hardware (HAL):

```
HAL_StatusTypeDef
HAL_UART_Receive_IT (UART_HandleTypeDef *huart, uint8_t *pData, uint16_t Size);
```

Fazendo uso do gerador de código, STM32CubeMX, configurou-se a USART3 tendo em conta as características desejadas. Selecionou-se o modo assíncrono, definiu-se o *Baud Rate* de 115200 bits/s, o pacote de dados de 8 bits incluindo paridade e 1 stop bit. Para além disso como a implementação da UART foi realizada através do método de interrupção, foi necessário ativar a interrupção global da USART3.

De forma geral, a receção de dados foi conseguida através da codificação da interrupção da UART, na função HAL_UART_RxCpltCallback(UART_HandleTypeDef* huart). Quando um novo byte de dados é recebido, é ativado um sinal de interrupção e os dados recebidos são guardados, na função ISR, no buffer UART3Rx_Buffer para posterior processamento. No ficheiro *main*, código principal do projeto onde acontecem as inicializações, nomeadamente dos periféricos da UART configurados na STM32CubeMX e a definição da interrupção da receção de dados da UART3, e o print da mensagem de início.

```
void init_UART3(){
	HAL_UART_Receive_IT(&huart3, &UART3Rx_Buffer[UART3Rx_index],1);
}


void HAL_UART_RxCpltCallback(UART_HandleTypeDef* huart){
	if(huart->Instance == USART3){
		UART3Rx_index++;
		UART3Rx_index &= ~(1<<7);
		HAL_UART_Receive_IT(&huart3, &UART3Rx_Buffer[UART3Rx_index],1);
	}
}
```

Figura 37 – Código implementado para a receção de dados via UART

### 5.1.2 Conversor analógico-digital (ADC)

Para a implementação do ADC, optou-se pelo modo de conversão contínua, uma vez que converte um único canal continuamente e indefinidamente, que corresponde exatamente ao pretendido para as leituras provenientes do sensor de pH. Além disso outra grande vantagem diz respeito ao facto de a conversão ocorrer com menos intervenção do CPU.

Recorrendo à mesma ferramenta usada para configurar os periféricos da UART, começou por definir-se o timer a ser utilizado pelo ADC, neste caso foi configurado o TIMER6 com as seguintes características:

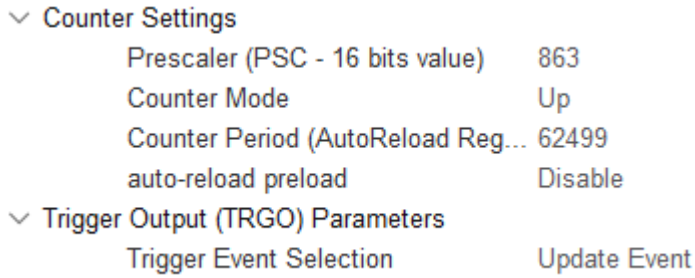



Figura 38 – Definição da frequência de amostragem no software STM32CubeMX

Assim, definiu-se que a frequência de amostragem dos dados é de 2Hz e recorrendo a uma calculadora do timer, chegou-se ao valor de *Prescaler* e de *Counter Period*. Como visto anteriormente, o modo de conversão contínua é iniciado através de um trigger externo, sendo por isso necessário definir o *trigger Event Selection* como *Update Event*.

Após configurado o timer, é necessário configurar o ADC. A STM32 F767ZI fornece 3 conversores analógico-digitais (ADC), e, portanto, foi necessário escolher um, optou-se pelo ADC1. Este ADC é configurado para uma resolução de 12-bits, proporcionando um intervalo de 4095 valores diferentes. É necessária a definição do parâmetro *External Trigger Conversion* como *Timer 6 Trigger Out Event,* permitindo que através da ativação da interrupção do ADC, seja possível a obtenção dos valores provenientes do sensor.

A conversão dos valores análgicos em digitais acontece através da codificação da interrupção do ADC, conseguida usando a seguinte função HAL_ADC_ConvCpltCallback (ADC_HandleTypedef *hadc ). Com isto a cada 500ms é convertido um valor analógico em digital e armazenado no *buffer* adc_samples para posterior filtragem.

```
void HAL_ADC_ConvCpltCallback(ADC_HandleTypeDef *hadc){
      if(hadc->Instance==ADC1){
            adcFlag=1;
            adc_samples[adc_index] = HAL_ADC_GetValue(&hadc1);
            adc_index++;
            adc_index &= bufAdc_size-1;
      }
}
```

Figura 39 - Código implementado para a aquisição dos dados provenientes do sensor

## 5.2 Calibração do sensor

Configurados os periféricos essenciais para a aquisição de dados, prosseguiu-se para a calibração do sensor. Esta é conseguida tendo em conta a equação de conversão do valor analógico, valor de tensão lido pelo sensor, para valor digital, dado por:

$$V_{in} = \frac{3.3}{4095} * ADC \tag{5.1}$$

A obtenção da reta de calibração para a conversão de um valor de tensão analógico para um valor de pH, apresenta resultados credíveis uma vez que o sensor faz aquisição de leituras de tensões num determinado intervalo, entre 1.6 V e 1.9 V. Com isto, não haverá leituras muito dispares, permitindo fazer recurso ao uso da reta de calibração como forma de conversão para obtenção do valor de pH.

Desta forma, e tendo em conta a definição da resolução do ADC, 12 bits, é possível estabelecer uma relação entre a variável pH e a variável ADC. Como já abordado a resolução de 12-bits permite obter 4095 valores diferentes, ou seja, a variável de ADC toma valores compreendidos entre 0 e 4095, ao mesmo passo que a variável de tensão lida pelo sensor, $V_{in}$, toma valores compreendidos entre 0 e 3.3 V.

Para um valor máximo de pH igual a catorze o valor de tensão lido pelo sensor é de 3.3V, o que corresponde ao valor digital de 4095. O mesmo se aplica para um valor mínimo de pH igual a zero onde o valor de tensão lido pelo sensor é de 0 V, o que corresponde ao valor digital de 0.

O processo de calibração é realizado para 3 soluções aquosas com diferentes valores de pH, solução *buffer* de pH 4.00, solução *buffer* de pH 7.00 e solução *buffer* de pH 10.00. Assim, e realizando a aquisição do valor de tensão analógico fornecido pelo sensor para cada solução, é possível obter a reta de calibração. Para cada solução *buffer* foram realizadas 150 leituras.

Através da implementação da equação 5.1 em código é possível realizar a conversão dos valores de tensão analógicos para digitais para a respetiva solução *buffer* de pH. Como forma de chegar à equação de calibração que apresenta o melhor comportamento, foram analisadas várias opções. Os valores apresentados na tabela 6 correspondem à média das 150 leituras.

Tabela 6 – Dados relativos à calibração do sensor de pH após a recolha de 150 amostras para cada uma das soluções *buffer* de pH

| **Tensão ($V_{in}$)** | **ADC** | **pH** |
|---|---|---|
| 1.66249 | 2063,11039 | 4 |
| 1.81905 | 2257,266234 | 7 |
| 1.92340 | 2386,746753 | 10 |

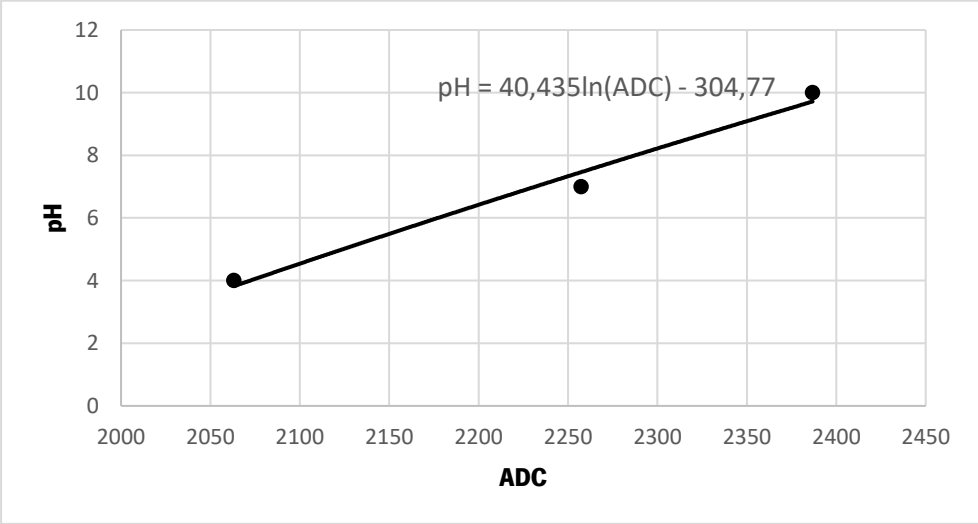



Figura 40 – Gráfico representativo da equação de calibração quando aplicada uma linha de tendência Logarítmica

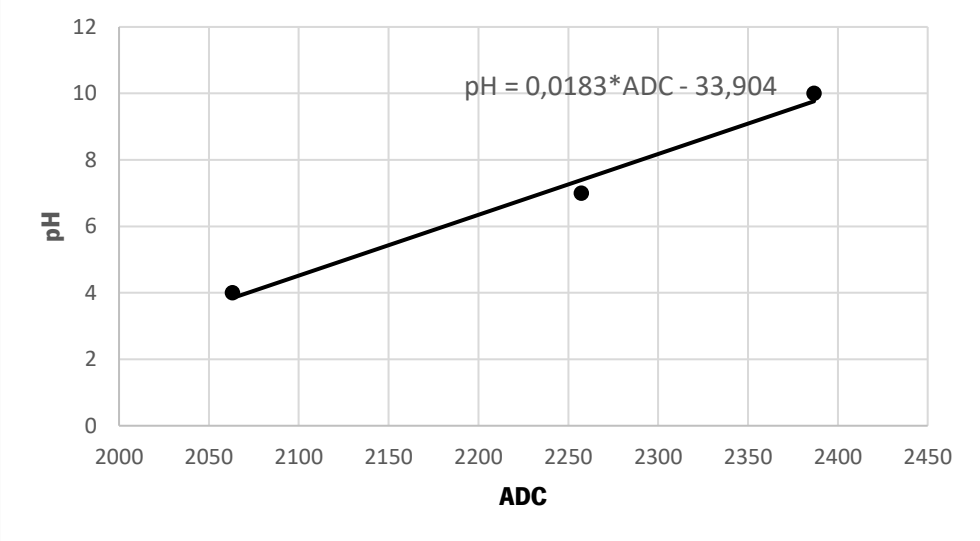



Figura 41 - Gráfico representativo da equação de calibração quando aplicada uma linha de tendência Linear

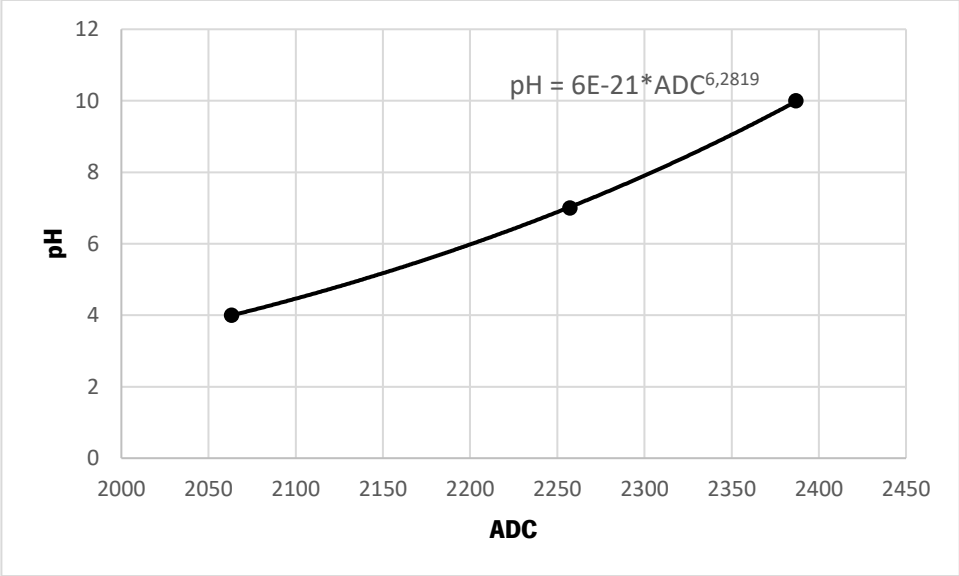



Figura 42 - Gráfico representativo da equação de calibração quando aplicada uma linha de tendência de Potência

Através dos dados apresentados na tabela 6, foi possível chegar aos gráficos acima apresentados e as suas respetivas equações de calibração. Para cada solução buffer de pH foi feita a média das 150 leituras sendo, por isso, possível chegar a um gráfico que relaciona o valor ADC com o valor de pH. Quando analisado o comportamento de cada linha de tendência, o gráfico que melhor se ajusta aos dados obtidos na calibração do sensor, diz respeito à aplicação da linha de tendência de Potência. Neste caso a curva de Potência, presente na figura 42, ajusta-se na perfeição nos três pontos que representam o valor de pH.

Com esta análise, na escolha da linha de tendência que melhor se ajusta aos dados de calibração, espera-se que seja possível diminuir desvios do valor real de pH.

Assim, a equação de calibração que permite obter o valor de pH não filtrado é dada por:

$$pH = 6E - 21 * ADC^{6,2819} \quad (5.2)$$

## 5.3 Implementação filtro FIR

A implementação do filtro FIR por software, tem como ideia base a relação entrada-saída de um sistema linear invariante no tempo (LTI). O filtro representado na figura 43, é caracterizado por um sinal de entrada, $x$, que quando aplicado um filtro FIR gera um sinal de saída, $y$, ou seja a aplicação de um impulso à entrada do sistema permite obter uma resposta à saída do mesmo.




Figura 43 – Representação da implementação de um filtro, baseado na relação entrada-saída de um sistema LTI

Se a sequência do sinal de entrada é composta por $x$ =[1,0,0,0, ...,0], isto resulta num sinal de saída onde eventualmente este retorna zero, quando aplicado um filtro FIR.

Os filtros FIR são definidos por uma sequência de números de comprimento finito, h, que representam a resposta ao impulso. Desta forma, o sinal de saída é obtido através da convolução do sinal de entrada, x, com a resposta ao impulso, h.

Matematicamente, a convolução é representada na equação 5.3, no entanto, quando convertida para tempo discreto é representada pela seguinte soma:

$$y = x * h \tag{5.3}$$

$$y[n] = \sum_{j=0}^{M-1} h[j] * x[n-j] \tag{5.4}$$

Onde, cada valor de saída requer $M$ multiplicações e $M$ -1 adições, os coeficientes do filtro são representados por $h[j]$, para $j$=0,...., $M$ -1, em que $M$ é o comprimento do filtro e o comprimento do sinal é de $n$ amostras.

Assim, é com base nesta equação que se torna possível implementar um filtro FIR por *software*.

Começando pela partição da equação, chega-se à expressão:

$$y[n] = h[0] * x[n] + h[1] * x[n-1] + \cdots + h[n-1] * x[n-M+1] \tag{5.5}$$

Analisando esta nova equação, é possível chegar à conclusão que o *buffer* do sinal de entrada altera o seu conteúdo constantemente, à medida que são recebidas novas amostras de entrada do impulso, ou seja, é necessário fazer *shift* às amostras pelo comprimento da resposta ao impulso. Com isto, surge a necessidade do uso de *buffers* circulares, dado o elevado número de operações matemáticas que precisam de ser realizadas, bem como a transferência de dados.

O *buffer* circular é um método eficiente de armazenar os dados do sinal de entrada de um sistema em tempo real. Recorrendo ao uso desta técnica, é necessário apenas realizar uma única operação de escrita na memória para cada nova amostra. A cada nova amostra adquirida, a posição da amostra mais recente avança uma posição na memória da Figura 44 (a) para a Figura 44 (c). No entanto, quando a nova posição da amostra atinge o final do *buffer* na Figura 44 (c), esta volta para o início da memória alocada. Quando se atinge o fim do *buffer*, a próxima posição na memória é a primeira posição do *buffer*. Isto explica o nome escolhido para esta técnica, *buffer* circular.

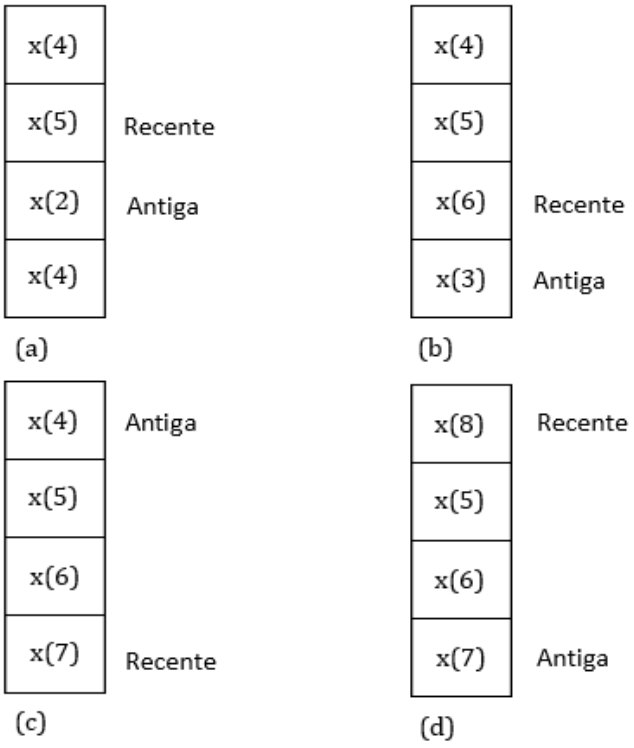



Figura 44 – Exemplificação de um *buffer* circular com (a) n=5, (b) n=6, (c) n=7 e (d) n=8

Com base na projeção do filtro FIR, abordado no capítulo 4, chegou-se à resposta ao impulso, caracterizada por um buffer de comprimento igual à ordem do filtro, neste caso ordem 11. Posto isso,

através da convolução do sinal de entrada, leituras adquiridas pelo sensor, com a resposta ao impulso, buffer definido por 11 coeficientes que caracterizam um filtro FIR, é possível obter o sinal de saída do sistema filtrado.

Começou-se pela definição de uma *struct* que representa o *buffer* circular. Este buffer é caracterizado por 11 posições, correspondendo ao número de coeficientes que definem o filtro FIR. Para além disso é declarado o índice do *buffer* circular, *buffIndex*, bem como a variável de saída do *buffer* circular, *out*. Esta *struct* é definida por *FIRFilter*.

```
typedef struct{
    float buff[FIR_FILTER_LENGTH];
    uint8_t buffIndex;
    float out;
} FIRFilter;
```

Figura 45 – Código para a definição da *struct* que representa o *buffer* circular

A implementação do filtro assenta na codificação de duas funções, **FIRFilter_init (FIRFilter *fir)** e **FIRFilter_calc (FIRFilter *fir, float inputVal).**

A primeira função corresponde à inicialização do *buffer* circular, que recorre ao uso de um apontador para a variável FIRFilter, fir, fazendo com que não seja necessário copiar o valor da memória, tornando o código mais eficiente. Nesta função é necessário fazer *clear* ao *buffer* circular, *clear* à variável de saída do *buffer* circular bem como *reset* à varável de índice do *buffer* circular.

```
void FIRFilter_init(FIRFilter *fir){
    for(int i=0;i<FIR_FILTER_LENGTH;i++){
        fir->buff[i]=0.0f;
    }
    fir->buffIndex=0;
    fir->out=0.0f;
}
```

Figura 46 – Código para implementação da função de inicialização do *buffer* circular

A segunda função tem como objetivo o cálculo do sinal de saída filtrado, através do uso da *struct* fir e da última amostra do sinal de entrada, retornando o último sinal de saída filtrado. Este processo é inicializado com a implementação do buffer circular, começando-se por armazenar a última amostra do

sinal de entrada, *inputVal*, no buffer circular. Seguidamente é necessário incrementar o índice do buffer circular, com o intuito de que a próxima amostra do sinal de entrada não fique na posição anterior.

Para a implementação do buffer circular é necessário criar condições de verificação com o propósito de impedir que o *buffIndex* seja maior do que o próprio filtro FIR. Assim, quando o *buffIndex* é igual ao tamanho do filtro, este volta a zero.

Posto isto, o próximo passo diz respeito à convolução do sinal de entrada com a resposta ao impulso, ou seja, percorrer a resposta ao impulso desde zero até ao comprimento desta e multiplicá-la pelas amostras deslocadas do sinal de entrada do *buffer* circular. Com isto é possível retornar o sinal de saída filtrado, *out*.

```
float FIRFilter_calc(FIRFilter *fir, float inputVal){
    fir->buff[fir->buffIndex]=inputVal;
            fir->buffIndex++;

    uint8_t sumIndex=fir->buffIndex;
    if(fir->buffIndex==FIR_FILTER_LENGTH){

        fir->buffIndex=0;
    }

    fir->out=0.0f;

    for(uint8_t n=0;n<FIR_FILTER_LENGTH;n++){
        if(sumIndex>0){
            sumIndex--;
        }
        else{
            sumIndex=FIR_FILTER_LENGTH-1;
        }

        fir->out=(fir->out+fir->buff[sumIndex]*FIR_FILTER_IMPULSE_RESPONSE[n]);
    }
    return fir->out;
}
```

Figura 47 – Código para a implementação do cálculo do sinal de saída filtrado através de convolução

O *buffer FIR_FILTER_IMPULSE_RESPONSE,* diz respeito aos 11 coeficientes obtidos no capítulo 4 e que caracterizam o filtro FIR passa-baixo com uso de janela Hamming.

A aquisição dos valores de tensão lidos pelo sensor, é feita na interrupção do ADC a cada 500ms, na função *HAL_ADC_ConvCallback(ADC_HandleTypeDef *hadc)*. Esses valores, ADC, são armazenados

num buffer *adc_samples*, que posteriormente passam pela equação de calibração com o propósito da obtenção do valor de pH correspondente ao valor de ADC.

Obtido o valor de pH, segue-se para a sua filtragem através da função **FIRFilter_calc (FIRFilter *fir, float inputVal),** que retorna o valor de pH filtrado e é armazenado no *buffer filteredInput*. Os valores de pH não filtrados, obtidos após a passagem pela equação de calibração ficam armazenados no *buffer* pH_nao_filtrado.

```
if(adcFlag){
     pH_nao_filtrado[ph_index]= 6e-21 * pow(adc_samples[(adc_index-1) & bufAdc_size-1], 6.2819);
     FIRFilter_calc(&fir, (float) pH_nao_filtrado[ph_index]);
     filteredInput[count]=(fir.out);
}
```

Figura 48 – Código para a obtenção do valor de pH filtrado

## 5.4 Cálculo do ganho em regime permanente

Após apresentado o funcionamento geral da aquisição de leituras de pH e a sua posterior filtragem, surge a necessidade de calcular o valor do ganho em regime permanente e se necessário diminuí-lo para que seja possível a obtenção de valores de pH o mais próximo do real possível.

Desta forma, realizou-se uma aquisição de 250 leituras para cada solução buffer de pH. Com o objetivo de verificar a aplicação de um filtro a leituras de valores de pH, esta aquisição apresenta para cada solução buffer o seu respetivo valor de pH filtrado e pH não filtrado.

Tabela 7 – Média e desvio-padrão para os valores de pH não filtrado e pH filtrado para cada solução *buffer* de pH.

| | | **Média** | **Desvio-padrão** |
|---|---|---|---|
| **pH 10** | **pH não filtrado** | 9.872762664 | 0.123863057 |
| | **pH filtrado** | 9.870842184 | 0.067455142 |
| **pH 7** | **pH não filtrado** | 6.98646652 | 0.095524931 |
| | **pH filtrado** | 6.98924812 | 0.040892635 |
| **pH 4** | **pH não filtrado** | 3.935214368 | 0.062135813 |
| | **pH filtrado** | 3.937297416 | 0.021790917 |

Posto isto e tendo em consideração a informação apresentada na tabela 7 segue-se o cálculo do valor do ganho em regime permanente para cada uma das soluções *buffer* de pH. Neste caso, apenas importa o ganho em regime permanente do valor de pH filtrado, uma vez que, o valor de saída do sistema diz respeito ao valor de pH após a passagem pelo processo de filtragem. Assim, as equações 5.6, 5.7 e 5.8 correspondem ao ganho em regime permanente para as soluções *buffer* de pH 4, pH 7 e pH 10, respetivamente.

Este valor é calculado através da razão entre o valor de referência, valor da solução *buffer* de pH, e o valor de saída do sistema, média do valor de pH filtrado para o respetivo valor de referência.

$$\frac{Valor\ de\ referência}{Valor\ de\ saída\ do\ sistema} = \frac{4}{3.937297416} = 1{,}015925285 \tag{5.6}$$

$$\frac{Valor\ de\ referência}{Valor\ de\ saída\ do\ sistema} = \frac{7}{6.98924812} = 1{,}001538346 \tag{5.7}$$

$$\frac{Valor\ de\ referência}{Valor\ de\ saída\ do\ sistema} = \frac{10}{9.870842184} = 1{,}013084782 \tag{5.8}$$

Tendo em consideração o ambiente onde o sensor se irá inserir para monitorização marinha, a recolha de valores de pH será compreendida entre 6 e 8. Desta forma, o valor do ganho em regime permanente para uma solução buffer de pH 7 é utilizado para ajudar na diminuição do desvio dos valores do pH real. Tal, é conseguido através da multiplicação do valor do ganho em regime permanente para a solução buffer de pH 7 ao valor de saída do sistema, valor de pH filtrado.

Quando aplicada esta correção ao valor de pH filtrado, é possível chegar aos resultados apresentados na tabela abaixo para uma aquisição de 250 amostras.

```
if(adcFlag){
     pH_nao_filtrado[ph_index]= 6e-21 * pow(adc_samples[(adc_index-1) & bufAdc_size-1], 6.2819);
     FIRFilter_calc(&fir, (float) pH_nao_filtrado[ph_index]);
     filteredInput[count]=(fir.out)*1.0015;
}
```

Figura 49 - Código para a obtenção do valor de pH filtrado com multiplicação do valor do ganho em regime permanente

Tabela 8 – Média e desvio-padrão para os valores de pH filtrado para cada solução buffer de ph após multiplicação do valor do ganho em regime permanente

| | | **Média** | **Desvio-padrão** |
|---|---|---|---|
| **pH 10** | **pH filtrado** | 9.885648447 | 0.067556325 |
| **pH 7** | **pH filtrado** | 6.999731992 | 0.040953974 |
| **pH 4** | **pH filtrado** | 3.943203362 | 0.021823603 |

Calculando o valor do ganho em regime permanente para os dados apresentados na tabela 8, é possível concluir que para cada solução *buffer* de pH este valor diminui. Prestando mais atenção ao valor do ganho em regime permanente para a solução *buffer* de pH 7, este valor diminui e estabeleceu-se em ganho unitário, não sendo por isso necessário recorrer a novas correções com o objetivo de diminuir este valor e aproximar de um. Assim, as equações 5.9, 5.10 e 5.11 correspondem ao ganho em regime permanente para as soluções *buffer* de pH 4, pH 7 e pH 10, respetivamente.

$$\frac{Valor\ de\ referência}{Valor\ de\ saída\ do\ sistema} = \frac{4}{3.943203362} = 1{,}01440368 \tag{5.9}$$

$$\frac{Valor\ de\ referência}{Valor\ de\ saída\ do\ sistema} = \frac{7}{6.999731992} = 1{,}000038288 \tag{5.10}$$

$$\frac{Valor\ de\ referência}{Valor\ de\ saída\ do\ sistema} = \frac{10}{9.885648447} = 1{,}011567431 \tag{5.11}$$

Posto isto, concluísse que a otimização do sensor de pH se encontra realizada, sendo que para uma solução *buffer* de pH 7 o valor do ganho em regime permanente é unitário,

# 6. TESTES E RESULTADOS

Após feitas as implementações do filtro, bem como da diminuição do valor do ganho em regime permanente seguiram-se os testes do sistema. Os testes são compostos por dois estágios, testes de bancada e testes em ambiente de simulação real.

O principal objetivo no decorrer dos testes foi a deteção do valor de pH do ambiente onde o sensor foi inserido e a comparação entre as leituras provenientes do sensor com aplicação do filtro. Com isto, é possível concluir a importância de aplicação de um filtro, como forma de aumentar a precisão das leituras do sensor e na redução de ruído, fator presente aquando da aquisição de sinais analógicos.

## 6.1 Testes de bancada

O primeiro conjunto de testes tem como objetivo a deteção do pH da água da torneira e a visualização da influência da aplicação do filtro nos valores adquiridos pelo ADC. Desta forma, com este teste, foi observado o comportamento do filtro ao longo do tempo na aquisição de leituras de pH. O valor de pH expectável para a água da torneira é de 6.5.

Foram lidas 516 amostras de pH durante um intervalo de tempo sendo possível observar que a aplicação do filtro ao longo do tempo tende a aumentar a precisão das leituras de pH, tornando o sinal mais limpo, com menos ruído, como é possível constatar na figura 50.

A tabela 9 apresenta a média e o desvio-padrão das 516 amostras para a aquisição com e sem aplicação de filtro aos valores lidos pelo sensor.

Tabela 9 – Média e desvio-padrão dos valores de pH não filtrado e pH filtrado para os testes em bancada

| | **Média** | **Desvio-padrão** |
|---|---|---|
| **Leituras de pH não filtrado** | 6.704029 | 0.132878 |
| **Leituras de pH filtrado** | 6.710442 | 0.101196 |

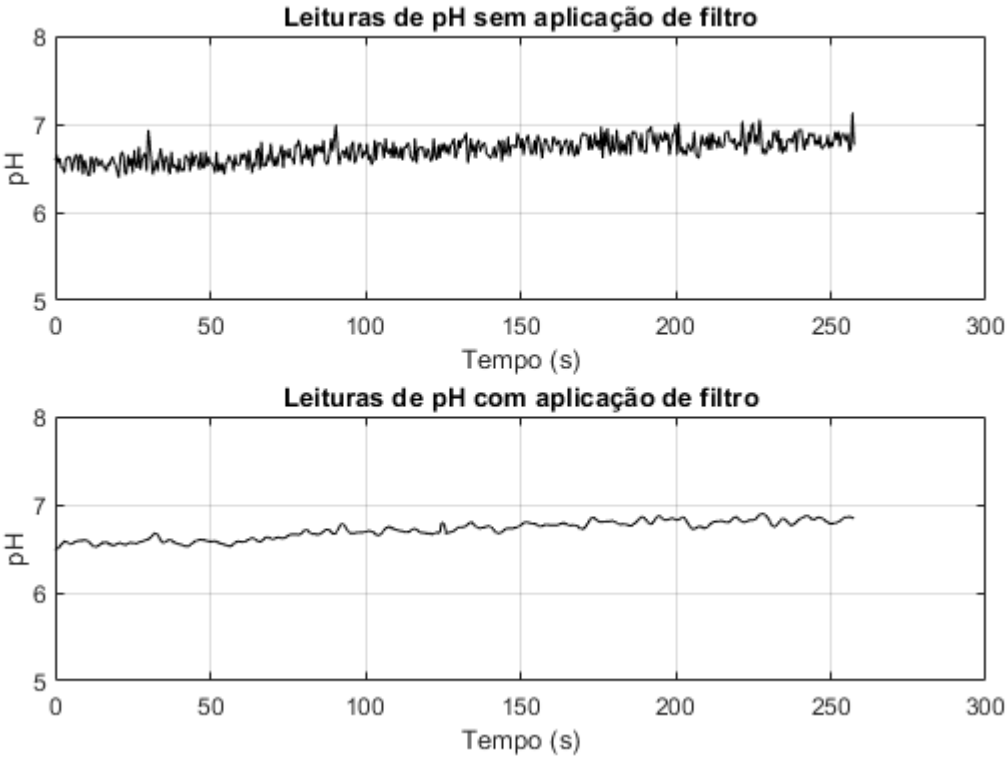



Figura 50 – Comparação entre aquisição de leituras de valores de pH com e sem aplicação de filtro

Comparando este gráfico com o gráfico da figura 36, que corresponde à simulação do comportamento da aplicação do filtro, é possível observar que os resultados obtidos nos testes de bancada vão de encontro ao que seria expectável. Tal como analisado anteriormente na figura 36, o mesmo é possível identificar na figura 50. O gráfico das leituras de pH sem aplicação de filtro apresenta flutuações nos valores de pH ao longo do tempo, com alguns picos significativos. O gráfico das leituras de pH com aplicação de filtro apresenta uma versão mais suave das mesmas leituras de pH com os picos, anteriormente identificados, removidos, apresentando uma solução de aquisição de dados de pH mais suave e mais perto do valor real, sem a presença de ruído.

Desta forma é possível demonstrar que a aplicação do filtro FIR, permite a eliminação de ruído proveniente da aquisição analógica do valor de pH.

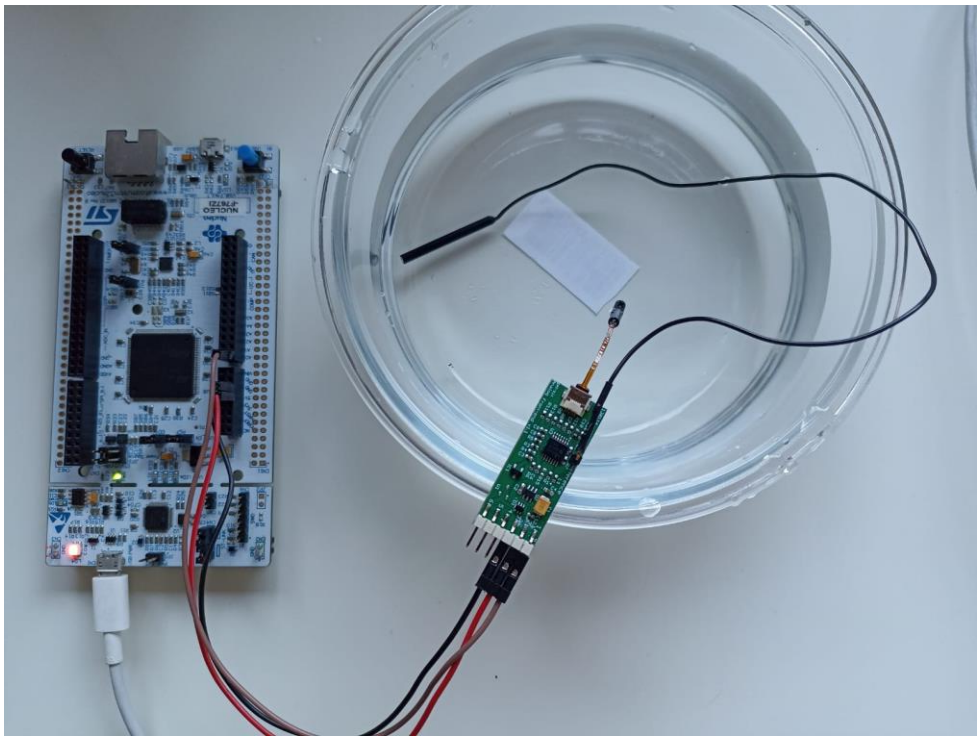


Figura 51– Representação do sistema para a realização dos testes de bancada

## 6.2 Testes de simulação real

Como forma de simular a aquisição de valores de pH em ambiente real, o sensor foi inserido num tanque em que o pH expectável é de 8.3. Este tanque é composto por sais minerais e blocos de cimento que permitem que água apresente um valor de pH mais elevado, permitindo analisar o comportamento do filtro para um valor de pH mais elevado.

Foram lidas 516 amostras de pH durante um intervalo de tempo sendo possível observar que a aplicação do filtro ao longo do tempo tende a aumentar a precisão das leituras de pH, tornando o sinal mais limpo, com menos ruído, como é possível constatar na figura 52.

Comparados os resultados dos testes de bancada com os teste de simulação real, chega-se à conclusão de que para a gama de valores expetáveis, entre 6 e 8, correspondentes aos valores aceitáveis de pH da água do mar, o filtro permite a eliminação de ruído e obtenção de valores de pH correspondentes ao valor real.

A tabela 10 apresenta a média e o desvio-padrão das 516 amostras para a aquisição com e sem aplicação de filtro aos valores lidos pelo sensor.

Tabela 10 - Média e desvio-padrão dos valores de pH não filtrado e pH filtrado para os testes de simulação real

| | **Média** | **Desvio-padrão** |
|---|---|---|
| **Leituras de pH não filtrado** | 8.42104 | 0.128905 |
| **Leituras de pH filtrado** | 8.432948 | 0.042708 |

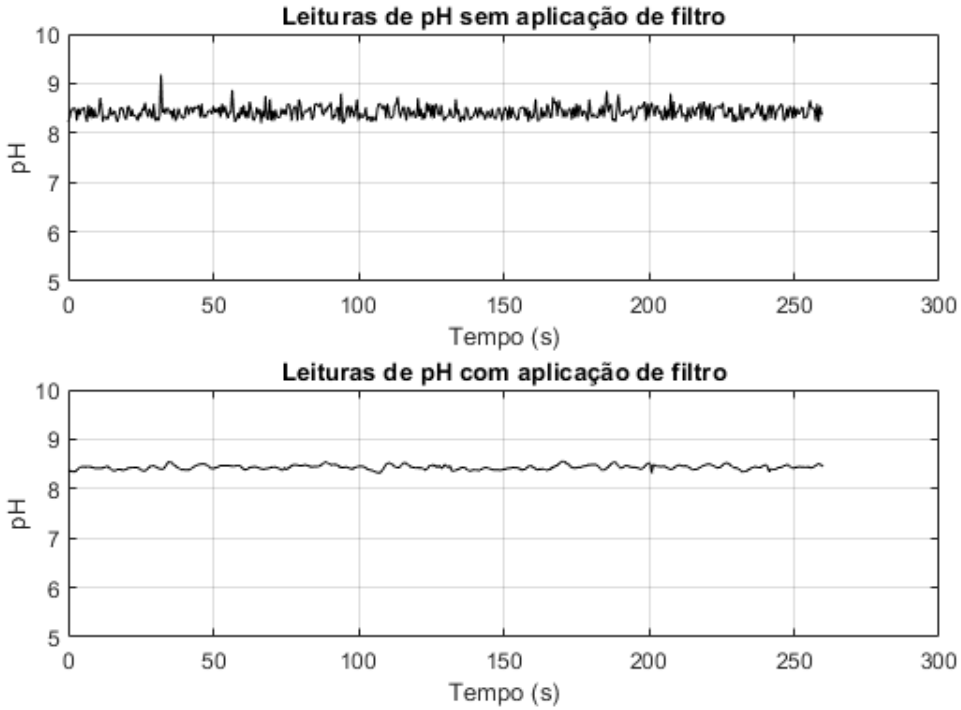



Figura 52 - Comparação entre aquisição de leituras de valores de pH com e sem aplicação de filtro

Comparando o gráfico da figura 52 com o gráfico da figura 50, é possível concluir que para um valor de pH de aproximadamente 8.4, a utilização de um filtro apresenta resultados com maior estabilidade do que para um valor de pH de aproximadamente 6.7. Tal como no gráfico 50 é percetível, no gráfico 52, a eliminação de flutuações nos valores de pH ao longo do tempo com a aplicação do filtro nesses valores de pH em questão.

Desta forma, ambos os gráficos, 50 e 52, apresentam resultados positivos no que diz respeito à eliminação de ruído e no aumento da precisão das leituras feitas pelo sensor, o que corresponde ao principal objetivo desta dissertação.

# 7. CONCLUSÃO

O propósito desta dissertação está relacionado com a implementação de um filtro FIR, como forma de extrair a máxima precisão das leituras provenientes de um sensor de pH comercial, *Sentron pH sensor.* Este filtro FIR passa-baixo tem como características, ordem 11 e frequência de corte normalizada, $\Omega_c$, de 0,02. A utilização de um filtro passa-baixo tem como principal objetivo a eliminação de ruído proveniente de leituras analógicas, através da definição da frequência de corte normalizada. Sendo que a frequência de corte normalizada é de 0,02, significa que o filtro passa-baixo rejeita frequências superiores à frequência de corte normalizada, permitindo a diminuição do ruído presente nas leituras do sensor. Tal foi possível observar nos resultados obtidos na realização dos testes de bancada e dos testes de simulação real.

Tendo em conta os resultados obtidos nos testes em bancada nos testes de simulação real, concluísse que a aplicação de um filtro FIR passa-baixo caracterizado por ordem 11 e frequência de corte normalizada 0,02, conduz à eliminação de ruído proveniente de uma aquisição de leituras analógica e ao aumento da precisão dessas leituras em questão.

No caso dos testes em simulação real, o aumento da precisão é bastante notório quando comparados os valores de desvio-padrão para valores de pH não filtrado e valores de pH filtrado. A diferença entre ambos é de 0.8 unidades, como é possível observar na tabela 10.

Tanto o gráfico 50 e 52, permitem a visualização da eliminação de flutuações nas leituras dos valores de ph não filtrado, tornado o sinal mais limpo e por conseguinte mais próximo do valor real.

Os fatores importantes a ter em consideração que permitem a obtenção destes resultados, dizem respeito à aproximação adequada do filtro FIR, mais concretamente a ordem do filtro e a correta definição da frequência de corte. Um filtro de elevada ordem, como é o caso, torna-se mais lento no que diz respeito à estabilização, podendo demorar alguns minutos até atingir valores aceitáveis, mas em contrapartida irá apresentar valores mais precisos, o que corresponde às necessidades da questão a ser estudada. A frequência de corte normalizada de 0,02, é a ideal para este caso, dado que elimina na perfeição o ruído inconveniente, que provém de medições analógicas, tal como observado anteriormente.

Outro fator importante que contribuiu para alcançar estes resultados diz respeito ao calculo do valor de ganho em regime permanente e conseguinte correção, a fim de obter um ganho unitário.

Em relação aos testes em ambiente real, para aquisição de longa duração, com o objetivo de analisar a mudança de valor de pH para condições do mar quando está maré alta e maré baixa, bem como a correta leitura de valores de pH para diferentes pressões, tal não foi possível devido a um erro no processo de encapsulamento. O sensor em questão foi resinado e quando colocado em ambiente real, não conseguiu fazer a aquisição de valores de pH.

Como futuro trabalho seria interessante perceber a interferência da resina no correto funcionamento do sensor, bem como o estudo de diferentes processos de encapsulamento que permitam a correta encapsulação do sensor para posterior inserção no meio marinho.

Apesar da falta de resultados em ambiente real, é possível concluir que o método desenvolvido ao longo desta dissertação permite a obtenção de valores de pH próximos do valor real, através das eliminação de ruido indesejado, rejeitando frequências acima da frequência de corte normalizada, e do aumento da precisão nos valores de pH.

# 8. REFERÊNCIAS


[1] J. Raven *et al.*, "Ocean acidification due to increasing," *Coral Reefs*, vol. 12/05, no. June, p. 68, 2005, [Online]. Available: http://eprints.ifm-geomar.de/7878/1/965_Raven_2005_OceanAcidificationDueToIncreasing_Monogr_pubid13120.pdf.

[2] K. Friis, A. Körtzinger, and D. W. R. Wallace, "Spectrophotometric pH measurement in the ocean: Requirements, design, and testing of an autonomous charge-coupled device detector system," *Limnol. Oceanogr. Methods*, vol. 2, no. 5, pp. 126–136, 2004, doi: 10.4319/lom.2004.2.126.

[3] "Experts: The Great Barrier Reef cannot be saved - Vox." https://www.vox.com/science-and-health/2017/4/18/15272634/catastrophic-coral-bleaching-great-barrier-reef-map (ac.

[4] N. O. and A. A. US Department of Commerce, "What is coral bleaching?"

[5] "O planeta perdeu 14% de seus corais desde 2009 devido ao aumento da temperatura na superfície do mar." https://www.unep.org/pt-br/noticias-e-reportagens/comunicado-de-imprensa/o-planeta-perdeu-14-de-seus-corais-desde-2009-devido (accessed Dec. 29, 2021).

[6] A. G. Dickson, "The measurement of sea water pH," *Mar. Chem.*, vol. 44, no. 2–4, pp. 131–142, 1993, doi: 10.1016/0304-4203(93)90198-W.

[7] K. O. Honikel, "pH Measurement," *Encycl. Meat Sci.*, pp. 262–266, 2014, doi: 10.1016/B978-0-12-384731-7.00086-6.

[8] "Catarina Filipa Ferreira Araújo Development of a Seawater pH Measurement System," 2017.

[9] T. D. Clayton and R. H. Byrne, "Spectrophotometric seawater pH measurements: total hydrogen ion concentration scale calibration of m-cresol purple and at-sea results," *Deep. Res. Part I*, vol. 40, no. 10, pp. 2115–2129, 1993, doi: 10.1016/0967-0637(93)90048-8.

[10] YSI, "The pH Handbook," *Ysi*, p. 56, 2015, [Online]. Available: https://www.ysi.com/ysi-blog/water-blogged-blog/2015/09/a-practical-guide-to-ph-measurement-the-ysi-ph-handbook.

[11] "What is a Glass Electrode? - Definition from Corrosionpedia." https://www.corrosionpedia.com/definition/592/glass-electrode.

[12] "Medindo o pH com um eletrodo de vidro - HORIBA." https://www.horiba.com/en_en/water-quality/support/electrochemistry/the-basis-of-ph/measuring-ph-using-a-glass-electrode/.

[13] "What is a glass electrode? - Quora." https://www.quora.com/What-is-a-glass-electrode.

[14] "Consumer Grade pH Probe | Atlas Scientific." https://atlas-scientific.com/probes/consumer-grade-ph-probe/.

[15] "Lab Grade pH Probe | Atlas Scientific." https://atlas-scientific.com/probes/ph-probe/.

[16] "Spear Tip pH Probe | Atlas Scientific." https://atlas-scientific.com/probes/spear-tip-ph-probe/.

[17] "Industrial pH Probe | Atlas Scientific." https://atlas-scientific.com/probes/industrial-ph-probe/.

[18] J. Janata, "Historical review: Twenty years of ion-selective field-effect transistors," *Analyst*, vol. 119, no. 11, pp. 2275–2278, 1994, doi: 10.1039/AN9941902275.

[19] J. Bausells, J. Carrabina, A. Errachid, and A. Merlos, "Ion-sensitive field-effect transistors fabricated in a commercial CMOS technology," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 57, no. 1–3, pp. 56–62, 1999, doi: 10.1016/S0925-4005(99)00135-5.

[20] P. Ir, P. B. Em, and F. Ee, "ISFET , Theory and Practice," no. October, pp. 1–26, 2003.

[21] O. Ta, I. Sensitive, and F. Effect, "MSFET-3330 pH sensor MICROSENS Miniature pH Sensing Element," pp. 2–5, 2002.

[22] "Sensor de pH Durafet." https://www.honeywellprocess.com/en-US/explore/products/instrumentation/analytical-instruments-and-sensors/ph-orp/Pages/durafet-non-glass-ph-sensor.aspx.

[23] I. Reference and E. Reference, "Technical Note Best Practices for the SeaFET ™ V2 : Optimizing pH Data Quality Description of Sensor Technology Maintenance and Care," pp. 1–5, 2018.

[24] S. C. L. Pinheiro and I. M. Raimundo Jr, "Uso de membranas de Nafion para a construção de sensores

ópticos para medidas de pH," *Quim. Nova*, vol. 28, no. 5, pp. 932–936, 2005, doi: 10.1590/s0100-40422005000500036.

[25] R. T. Paschoalin, C. Steffens, A. Manzoli, S. Crestana, W. D. B. M. Luiz, and P. S. de P. J. Herrmann, "Desenvolvimento de sensor óptico de baixo custo para o monitoramento do pH baseado em filmes finos de polianilina," *Circ. técnica 50*, pp. 1–6, 2006.

[26] M. Kaempgen and S. Roth, "Transparent and flexible carbon nanotube/polyaniline pH sensors," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 586, no. 1, pp. 72–76, 2006, doi: 10.1016/j.jelechem.2005.09.009.

[27] Z. Jin, Y. Su, and Y. Duan, "Improved optical pH sensor based on polyaniline," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 71, no. 1–2, pp. 118–122, 2000, doi: 10.1016/S0925-4005(00)00597-9.

[28] A. K. Pathak and V. K. Singh, "A wide range and highly sensitive optical fiber pH sensor using polyacrylamide hydrogel," *Opt. Fiber Technol.*, vol. 39, no. September, pp. 43–48, 2017, doi: 10.1016/j.yofte.2017.09.022.

[29] S. Yadav, R. Yadav, A. Kumar, and M. Kumar, "A novel approach for optimal design of digital FIR filter using grasshopper optimization algorithm," *ISA Trans.*, vol. 108, pp. 196–206, 2021, doi: 10.1016/j.isatra.2020.08.032.

[30] S. H. Mneney, "An Introduction to Digital Signal Processing: A Focus on Implementation."

[31] A. Oppenheim and R. Schafer, "Discrete-Time Processing- Second Edition." 1999.

[32] "[Digital signal processing] [li tan] [digital signal processing, fundamentals and applications 2nd ed] - [PDF Document]." https://documents.pub/document/digital-signal-processing-li-tan-digital-signal-processing-fundamentals-and-applications-2nd-ed.html (accessed Jul. 07, 2022).

[33] Freescale Semiconductor, "How to Increase the Analog-to-Digital Converter Accuracy in an Application," *an5250*, pp. 1–20, 2016.

[34] "STM32 ADC Tutorial - Complete Guide With Examples - DMA / Interrupt." https://deepbluembedded.com/stm32-adc-tutorial-complete-guide-with-examples/.

[35] "STM32 Timers Explained Tutorial - Timer Modes Examples Interrupts pwm." https://deepbluembedded.com/stm32-timers-tutorial-hardware-timers-explained/.

[36] "Basics of UART Communication." https://www.circuitbasics.com/basics-uart-communication/.

[37] "How To Receive UART Serial Data With STM32 - DMA / Interrupt / Polling." https://deepbluembedded.com/how-to-receive-uart-serial-data-with-stm32-dma-interrupt-polling/.

[38] P. Bergveld, "Thirty years of ISFETOLOGY: What happened in the past 30 years and what may happen in the next 30 years," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 88, no. 1, pp. 1–20, 2003, doi: 10.1016/S0925-4005(02)00301-5.

[39] "ISFET pH - sensor ISFET pH - sensor kit,".