UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

DÁRIO JOSÉ COSTA JUNIOR JAIME FRANCISCO RIBEIRO HAMANN LUCAS AKIO YOSHIOKA

DESENVOLVIMENTO DE UM CIRCUITO ELETRÔNICO PARA UMA MICROBALANÇA A CRISTAL DE QUARTZO

CURITIBA

2022

# DÁRIO JOSÉ COSTA JUNIOR JAIME FRANCISCO RIBEIRO HAMANN LUCAS AKIO YOSHIOKA

# DESENVOLVIMENTO DE UM CIRCUITO ELETRÔNICO PARA UMA MICROBALANÇA A CRISTAL DE QUARTZO

# Development of an eletronic circuit for a quartz crystal microbalance

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação apresentado como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Controle e Automação/ Engenharia Elétrica do Curso de Engenharia de Controle e Automação/ Engenharia Elétrica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientadora: Prof.<sup>ª</sup> Dr.<sup>ª</sup> Rosângela Bach Rodrigues dos Santos

Coorientador: Prof. Dr. Luiz Marcos de Lira Faria

# CURITIBA 2022



Esta licença permite compartilhamento, remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, mesmo para fins comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es). Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

# DÁRIO JOSÉ COSTA JUNIOR JAIME FRANCISCO RIBEIRO HAMANN LUCAS AKIO YOSHIOKA

# DESENVOLVIMENTO DE UM CIRCUITO ELETRÔNICO PARA UMA MICROBALANÇA A CRISTAL DE QUARTZO

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação apresentado como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Controle e Automação/ Engenharia Elétrica do Curso de Engenharia de Controle e Automação/ Engenharia Elétrica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Data de aprovação: 23/novembro/2022

Rosângela Bach Rodrigues dos Santos Doutora Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Célia Cristina Bojarczuk Fioravanti Doutora Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Alexandre José Tuoto Silveira Mello Doutor Universidade Tecnológica Federal do Paraná

CURITIBA

2022

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos, primeiramente, aos nossos pais. Agradecemos por todo suporte emocional, financeiro, pela segurança e cuidado que nos proporcionaram por toda a vida. Obrigado por serem nossos exemplos e por estarem sempre presentes. Obrigado!

Agradecemos pela orientação da Profa. Dra. Rosângela Bach Rodrigues dos Santos, por nos acolher e nos orientar digitalmente em meio a tantas coisas acontecendo, como pandemia do Covid-19.

Agradecemos, também, pela co-orientação do Prof. Dr. Luiz Marcos de Lira Faria, por nos orientar e nos acolher no laboratório para tirar dúvidas, realizar experimentos e colher resultados.

Agradecemos pelo companheirismo dos amigos, com quem dividimos nossas angústias e conquistas ao longo desses anos na Universidade. Agradecemos grandemente pelas risadas nos corredores, os almoços no restaurante universitário, das noites em claro, festas, estágios e por todas as empreitadas dentro e fora da universidade.

Agradecemos uns aos outros, os autores, pela paciência e dedicação até o final desse trabalho. Agradecemos a todos que, de alguma maneira, participaram da nossa caminhada pela Universidade. Seremos eternamente gratos pela ajuda nessa fase da vida.

Finalmente, agradecemos à UTFPR e ao Departamento Acadêmico de Eletrotécnica pela qualidade excepcional do ensino provido, apesar da precarização na educação pública atual.

#### RESUMO

Este trabalho estudou a capacidade de construir uma microbalança a cristal de quartzo -*Quartz Crystal Microbalance* (QCM) com menor custo no Brasil para fins de pesquisa. As microbalanças utilizadas em pesquisas possuem custos elevados. Procurando uma solução para esse problema, o protótipo criado foi baseado na microbalança da OpenQCM<sup>®</sup>, buscando reduzir custos de fabricação sem perder o desempenho esperado do equipamento. O circuito eletrônico foi conectado a um Arduino UNO<sup>®</sup> para leitura e processamento dos dados medidos. Os *softwares* LtSpice<sup>®</sup> e EasyEDA<sup>®</sup> foram usados para criar e simular o circuito. O *software* OpenQCM<sup>®</sup> Wi2 foi utilizado para visualização gráfica dos dados obtidos. A microbalança teve um desempenho satisfatório em experimentos com fluidos como água, solução de amido e filme de cristal de violeta (formado por *casting* após a adição de uma solução etanólica de corante), resultando em um protótipo que pode ser utilizado em pesquisas acadêmicas como uma alternativa mais barata às disponíveis no mercado. A microbalança cria maiores oportunidades para um melhor desenvolvimento no ambiente acadêmico brasileiro, onde equipamentos eletrônicos tem um custo elevado, inviabilizando sua utilização pelos alunos, principalmente em universidades públicas.

**Palavras-chave:** microbalança a cristal de quartzo; construção de protótipo; equipamentos de custo reduzido; ensaios químicos em laboratórios acadêmicos; arduino.

#### ABSTRACT

This paper studied the capacity to build a QCM at a lower cost in Brazil mainly for research purposes. The microbalances used in the research field are often too expensive. Looking for a solution to this problem, the created prototype was based on the OpenQCM<sup>®</sup> microbalance, seeking to reduce manufacturing costs without losing the expected performance of the equipment. The electronic circuit was connected to an Arduino UNO<sup>®</sup> for reading and processing the measured data. LtSpice<sup>®</sup> and EasyEDA<sup>®</sup> softwares were used to create and simulate the circuit. OpenQCM<sup>®</sup> Wi2 software was used for graphical visualization of the obtained data. The microbalance performed satisfactorily in experiments with fluids such as water, starch solution and crystal violet film (formed by casting after being mixed with an ethanolic dye solution), resulting in a prototype that can be used in academic research as a cheaper alternative to those available on the market. The microbalance creates greater opportunities for a better development in the Brazilian academic environment, where electronic equipment is expensive, making it unfeasible for students to use it, especially in public universities.

**Keywords:** quartz crystal microbalance; prototype construction; low budget equipment; chemical tests in academic laboratories; arduino.

## **LISTA DE FIGURAS**

Figura 1 –	Análise de mudança de fase de um Oscilador Pierce	19
Figura 2 –	Projeto de um sensor piezoelétrico.	20
Figura 3 –	Arduino Uno	21
Figura 4 –	Especificações técnicas do Arduino	21
Figura 5 –	Simbolo elétrico e circuito equivalente de cristal de quartzo	23
Figura 6 –	Variação da impedância com a frequência de um cristal de quartzo	24
Figura 7 –	Corte AT do cristal de quartzo com ângulo de 35°25' em relação ao eixo Z	24
Figura 8 –	Cristal de quartzo com o encapsulamento de proteção	25
Figura 9 –	Cristal de quartzo sem o encapsulamento de proteção	25
Figura 10 –	Circuito básico na configuração de Oscilador Pierce projetado para uma	
	microbalança de cristal a quartzo	28
Figura 11 –	Circuito simulado para testes preliminares no programa LtSpice <sup>®</sup> $\ldots$	29
Figura 12 –	Onda resultante da medição do nó de saída do inversor no domínio da	
	frequência pela Fast Fourier Transform (FFT) do modelo proposto no	
	programa LtSpice <sup>®</sup>	30
Figura 13 –	Onda resultante da medição do nó de saída do inversor no domínio da	
	frequência pela FFT em maior escala do modelo proposto no programa	
	LtSpice <sup>®</sup>	30
Figura 14 –	Circuito eletrônico inicial para Quartz Crystal Microbalance (QCM)	31
Figura 15 –	Valores registrados no osciloscópio na saída do circuito	31
Figura 16 –	Modelo final do circuito eletrônico para uma Microbalança a Cristal de	
	Quartzo (MCQ)	32
Figura 17 –	Simulação 2D e 3D da placa mostrando os componentes a serem utili-	
	zados	33
Figura 18 –	Modelo definitivo do circuito eletrônico para QCM	33
Figura 19 –	Dados de captação com cristal estabilizado e sensor de temperatura	34
Figura 20 –	Interface gráfica OpenQCM <sup>®</sup> Wi2 em operação	35
Figura 21 –	Curva de estabilização do cristal após energização do circuito	37
Figura 22 –	Microbalança da OpenQCM <sup>®</sup>	38
Figura 23 –	Água deionizada sendo depositada sobre o cristal de quartzo	40

Figura 24 –	Resultado de medidas com adição de água deionizada na microbalança	
	desenvolvida	41
Figura 25 –	Resultado de medidas com adição de solução de amido na microba-	
	lança desenvolvida	41
Figura 26 –	Solução do corante cristal de violenta depositada sobre o cristal de	
	quartzo	42
Figura 27 –	Resultado de adição de 10 $\mu$ L de solução etanólica do corante cristal	
	violeta	43

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Tabela de preços de componentes utilizados	36
Tabela 2 –	Medição das microbalanças com dois cristais de quartzo para posteri-	
	ores experimentos	39
Tabela 3 –	Medidas retiradas de experimento com deposição de água deionizada	40
Tabela 4 –	Medidas retiradas de experimento com deposição de solução de amido	42
Tabela 5 –	Medidas retiradas de experimento com filme de cristal de violeta	44

# LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

# Siglas

CI	Circuito Integrado
FFT	Fast Fourier Transform
HCMOS	High-speed Complementary metal-oxide-semiconductor
IDE	Integrated Development Environment
MCQ	Microbalança a Cristal de Quartzo
PCB	Printed Circuit Board
QCM	Quartz Crystal Microbalance

# LISTA DE SÍMBOLOS

# Letras Gregas

nNúmero do harmônico $C$ Coeficiente de sensibilidade teórica da QCM $[ng/cm^2 \cdot Hz]$ $\Delta m$ Variação da massa sob a superfície do filme $[g]$ $\pi$ Pi (constante circular) $[rad]$ $\Delta$ Variação $[mHz]$ $\eta_L$ Viscosidade absoluta do líquido $[g/cm \cdot s]$ $\rho_L$ Densidade do líquido $[g/cm \cdot s]$ $\rho_Q$ Densidade do cristal de quartzo $[g/cm \cdot s]$ $\mu_Q$ Módulo de cisalhamento de cristal de corte AT $[g/cm \cdot s]$ $S_L$ Área do cristal piezoeletricamente ativa (entre os eletrodos) $[cm^2]$	$\Delta f'$	Variação da frequência	[Hz]
$C$ Coeficiente de sensibilidade teórica da QCM $[ng/cm^2 \cdot Hz]$ $\Delta m$ Variação da massa sob a superfície do filme $[g]$ $\pi$ Pi (constante circular) $[rac]$ $\Delta$ Variação $[rac]$ $f_0$ Frequência de vibração nominal do cristal de quartzo $[MHz]$ $\eta_L$ Viscosidade absoluta do líquido $[g/cm \cdot s]$ $\rho_L$ Densidade do líquido $[g/cm \cdot s]$ $\rho_Q$ Densidade do cristal de quartzo $[g/cm \cdot s]$ $\mu_Q$ Módulo de cisalhamento de cristal de corte AT $[g/cm \cdot s]$ $S_L$ Área do cristal piezoeletricamente ativa (entre os eletrodos) $[cm^2]$	n	Número do harmônico	
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	C	Coeficiente de sensibilidade teórica da QCM	$[ng/cm^2 \cdot Hz]$
$\pi$ Pi (constante circular)[rac $\Delta$ VariaçãoVariação $f_0$ Frequência de vibração nominal do cristal de quartzo[MHz $\eta_L$ Viscosidade absoluta do líquido[g/cm·s $\rho_L$ Densidade do líquido[g/cm³ $\rho_Q$ Densidade do cristal de quartzo[g/cm³ $\mu_Q$ Módulo de cisalhamento de cristal de corte AT[g/cm·s²StÁrea do cristal piezoeletricamente ativa (entre os eletrodos)[cm²	$\Delta m$	Variação da massa sob a superfície do filme	[g]
$\begin{array}{llllllllllllllllllllllllllllllllllll$	$\pi$	Pi (constante circular)	[rad]
$f_0$ Frequência de vibração nominal do cristal de quartzo[MHz] $\eta_L$ Viscosidade absoluta do líquido[g/cm·s] $\rho_L$ Densidade do líquido[g/cm³ $\rho_Q$ Densidade do cristal de quartzo[g/cm³ $\mu_Q$ Módulo de cisalhamento de cristal de corte AT[g/cm·s²StÁrea do cristal piezoeletricamente ativa (entre os eletrodos)[cm²	$\Delta$	Variação	
$\eta_L$ Viscosidade absoluta do líquido[g/cm·s] $\rho_L$ Densidade do líquido[g/cm³ $\rho_Q$ Densidade do cristal de quartzo[g/cm³ $\mu_Q$ Módulo de cisalhamento de cristal de corte AT[g/cm·s² $S_L$ Área do cristal piezoeletricamente ativa (entre os eletrodos)[cm²	$f_0$	Frequência de vibração nominal do cristal de quartzo	[MHz]
$\rho_L$ Densidade do líquido $[g/cm^3]$ $\rho_Q$ Densidade do cristal de quartzo $[g/cm^3]$ $\mu_Q$ Módulo de cisalhamento de cristal de corte AT $[g/cm^{s^2}]$ $S_L$ Área do cristal piezoeletricamente ativa (entre os eletrodos) $[cm^2]$	$\eta_L$	Viscosidade absoluta do líquido	[g/cm·s]
$\rho_Q$ Densidade do cristal de quartzo $[g/cm^3]$ $\mu_Q$ Módulo de cisalhamento de cristal de corte AT $[g/cm^{s^2}]$ $S_A$ Área do cristal piezoeletricamente ativa (entre os eletrodos) $[cm^{s^2}]$	$ ho_L$	Densidade do líquido	$[g/cm^3]$
$\mu_Q$ Módulo de cisalhamento de cristal de corte AT [g/cm·s <sup>2</sup> $S_A$ Área do cristal piezoeletricamente ativa (entre os eletrodos) [cm <sup>2</sup>	$ ho_Q$	Densidade do cristal de quartzo	$[g/cm^3]$
$S_{\rm c}$ Área do cristal niezoeletricamente ativa (entre os eletrodos)	$\mu_Q$	Módulo de cisalhamento de cristal de corte AT	$[g/cm\cdot s^2]$
	$S_A$	Área do cristal piezoeletricamente ativa (entre os eletrodos)	$[cm^2]$

# SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	Tema	14
1.1.1	Delimitação do Tema	14
1.2	Problemas e Premissas	15
1.3	Objetivos	16
1.3.1	Objetivos específicos	16
1.4	Justificativa	16
1.5	Estrutura do trabalho	17
2	REFERENCIAL TEÓRICO	18
2.1	Oscilador Pierce	18
2.2	Sensores Piezoelétricos	19
2.3	Arduino UNO	20
2.4	Programa de computador e linguagem C++	22
2.5	Instrumentação	22
2.5.1	Princípios básicos de uma micropesagem	22
2.6	Microbalança a cristal de quartzo - QCM	23
2.6.1	Cristal de quartzo	23
2.6.2	Princípio básico de funcionamento da microbalança	25
3	MODELO PROPOSTO	28
3.1	Programas utilizados	28
3.2	Prototipagem e simulações iniciais	28
3.3	Modelo definitivo	32
3.4	Interface gráfica	35
3.5	Análise de custos	36
4	METODOLOGIA	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1	Medição de comparação das microbalanças	39
5.2	Medidas em água deionizada	39
5.3	Medidas em solução de amido	41

5.4	Filme de cristal de violeta	42
6	CONCLUSÃO	45
	REFERÊNCIAS	47

## 1 INTRODUÇÃO

O processo de converter a energia detectada em outra forma é chamado de transdução e transdutores são os dispositivos que realizam este processo. Um sensor além de ser uma entrada física para um circuito, é um transdutor. Um sensor de luz, por exemplo, faz a transdução de luminosidade para resistência (KARVINEN; KARVINEN, 2014).

Os transdutores são geralmente classificados em tipos diferentes de acordo com diversos fatores, sendo analógicos e digitais seguindo o fator do tipo de sinal elétrico que o transdutor emite. A maioria dos transdutores são por natureza analógicos, mas os transdutores digitais estão se tornando cada vez mais populares (BHUYAN, 2000).

Outra classificação utilizada para transdutores é a maneira com que o equipamento interage com o meio físico. Os transdutores em que os parâmetros elétricos são convertidos em quantidades elétricas através de uma alimentação externa são chamados de passivos, como a resistência. Já os transdutores que geram tensões elétricas ao reagir com o parâmetro físico sem ajuda de alimentação externa são chamados de ativos ou autogeradores. Um exemplo de transdutor autogerador é o cristal piezoelétrico quando gera uma tensão ao ser fisicamente deformado por uma vibração ou tensão mecânica (BHUYAN, 2000).

Um sensor piezoelétrico pode ser construído com cristais piezoelétricos, componentes essenciais em aplicações eletrônicas, cujo princípio de operação depende do efeito piezoelétrico, descoberto pelos irmãos Curie em 1880 (ALASSI; BENAMMAR; BRETT, 2017).

O efeito piezoelétrico é observado nas membranas que vibram em um alarme, ou em um acendedor manual de chama de gás. O funcionamento é baseado na aplicação de uma força mecânica no cristal, que provoca o surgimento de um campo elétrico, ou no processo inverso, aplicando um campo elétrico que resulta em uma resposta mecânica do cristal (BALBINOT; BRUSAMARELLO, 2010). Nas sirenes piezoelétricas, a energia elétrica é transformada em vibrações sonoras que geram o alarme. Já no acendedor manual, a pressão mecânica aplicada no cristal piezoelétrico gera uma carga elétrica que resulta na faísca do acendedor.

A medição de uma grandeza é de extrema importância para o sucesso de diversas aplicações. Se o foco da medição for a nanotecnologia, surge a necessidade de se medir quantidades cada vez menores, chegando-se até às ligações químicas entre um substrato e poucas moléculas. Para tanto, são necessários sensores como o descrito neste trabalho.

A medida que a evolução tecnológica ocorre, alguns conceitos ganham ênfase. Temas como baixo custo, nanotecnologia e tecnologia limpa ficam em evidência e aplicações que se adequam a esta nova realidade ficam cada vez mais interessantes para o mercado. Nesse contexto, a QCM torna-se uma alternativa importante tanto para a utilização em campo, quanto para pesquisa principalmente em áreas de Eletroquímica (LIMA; MARSON; SANTOS, 2021).

Para prosseguir com essa temática, o trabalho possui o objetivo de desenvolver um dispositivo de baixo custo que funcione como uma QCM para aplicação em pesquisas e laboratórios que necessitem de medições de adsorção. A adsorção é o processo em que um componente de gás ou líquido é removido e absorvido por um adsorvente sólido; a diferença fundamental entre absorção e adsorção é que, enquanto a primeira ocorre no interior de um sólido ou líquido, a segunda ocorre principalmente na superfície do sólido por meio de interação física ou química(BARBOSA, 2015). O processo inverso da adsorção, que seria a remoção da substância adsorvida pela superfície, chama-se dessorção.

As aplicações de uma microbalança podem ser: ensaios ambientais, ciências farmacêuticas e química analítica. O instrumento fornece um método independente para o estudo do processo de interação bio-específica. A área com maior uso é a bioquímica, sendo usada para a investigação e/ou monitoramento de processos bioquimicamente significativos (PEREIRA, 2019).

#### 1.1 Tema

Existem diversas opções de microbalança a cristal de quartzo disponíveis no mercado. Cada uma delas possui características voltadas para uma atividade específica. Porém, no Brasil, esse produto é difícil de se encontrar à venda por um preço acessível. Há balanças disponíveis no exterior, porém a conversão de moedas estrangeiras para o real fazem o investimento ser alto, conforme a necessidade de aplicação do produto.

Uma opção disponível seria o catálogo de produtos da empresa italiana pioneira no desenvolvimento de equipamentos de baixo custo e código aberto, a OpenQCM<sup>®</sup>. Além de possuir extenso catálogo de tipos de microbalança, utiliza *open source* nos seus produtos, disponibilizando para o público os esquemáticos eletrônicos e os códigos de programação.

A ideia do projeto deste Trabalho de Conclusão de Curso é, com base em um dos circuitos eletrônicos da OpenQCM<sup>®</sup>, construir um circuito eletrônico para operar uma microbalança para fins de experimentos em aulas práticas nas disciplinas como: Química Geral, Eletroquímica, entre outras, utilizando materiais e componentes encontrados facilmente no Brasil, e também, servir de ferramenta, auxiliando em pesquisas e estudos relacionados ao tema.

#### 1.1.1 Delimitação do Tema

Microbalanças a cristal de quartzo são utilizadas para o estudo de uma superfície em termos de adsorção, dessorção e propriedades estruturais. Sua característica principal é a detecção de variação de massa na ordem de microgramas ( $\mu$ g) e nanogramas (ng). Em versões comerciais, essa medição pode chegar até a picogramas (pg) (LIMA; MARSON; SANTOS, 2021).

As QCMs verificam as mudanças das massas adsorvidas usando a frequência de vibração do sensor como parâmetro base. O sensor vibra e, através de *hardware* e *software* adequados, é possível medir a variação na frequência ( $\Delta$ f) do sensor e consequentemente calcular a massa adsorvida em sua superfície. Por essa razão, o cristal dispositivo, que em circuitos eletrônicos é usado para gerar a base da frequência dos *clocks*, pode ser usado nas microbalanças como o elemento sensor (VARELA; MALTA; TORRESI, 2000).

O circuito eletrônico utilizado na microbalança inicia a vibração, a mantém e envia esta informação para um microcontrolador. Quanto maior a frequência de ressonância do cristal, maior a sensibilidade do sensor (VARELA; MALTA; TORRESI, 2000).

Neste estudo foi desenvolvido um projeto de um circuito eletrônico para uma microbalança a cristal de quartzo, utilizando como sensor piezoelétrico um cristal de quartzo comercial e um sistema microcontrolado de prototipação rápida visando reduzir os custos de produção com precisão dos dados suficiente para aplicações didáticas de forma a possibilitar a medição de valores na faixa de microgramas ou centenas de nanogramas por centímetro quadrado (µg/cm2 ou ng/cm2) de área ativa do cristal.

#### 1.2 Problemas e Premissas

Os cristais piezoelétricos têm uso em diversas áreas devido às suas propriedades particulares. Não somente na área de Química, mas também, na eletrônica, onde são empregados, principalmente, em circuitos eletrônicos como gerador de *clock*. E em se tratando de uma microbalança a cristal de quartzo, surgem novas oportunidades de ampliar ainda mais seu uso, utilizando duas áreas de conhecimentos distintas de forma complementar.

A frequência utilizada na microbalança a cristal de quartzo deve ser estável e alta, pois o equipamento deve funcionar dentro dessa faixa de estabilidade para medir valores de massa na ordem de grandeza de mg, ng e pg, atribuindo o funcionamento de uma microbalança precisa, a principal questão levantada é: Como projetar um circuito eletrônico que atenda as mesmas expectativas dos demais equipamentos conhecidos e comercializados no mercado e que seja de baixo custo?

Outro problema levantado ao analisar o tema é a dificuldade de encontrar modelos de microbalanças e com preços acessíveis em território nacional. Existem poucos modelos criados e disponibilizados no Brasil. Um modelo encontrado foi a QCM da LabSolutions<sup>®</sup>, cuja compra é realizada por demanda específica, onde o preço não é disponibilizado de imediato, o que torna o processo bastante burocrático. A solução proposta de desenvolver um circuito eletrônico que operasse com eficiência semelhante da microbalança da OpenQCM<sup>®</sup>, tornou-se a mais viável, utilizando componentes facilmente encontrados no Brasil e reduzindo consideravelmente, os custos de produção.

Outra questão a ser verificada no projeto é como validar os dados gerados na microbalança e como armazená-los para estudos posteriores.

Os demais itens a serem estudados são: como calibrar o sensor, qual microcontrolador será usado considerando-se as frequências dos cristais de quartzo e qual a sensibilidade do sensor.

#### 1.3 Objetivos

Desenvolver um circuito eletrônico de uma microbalança a cristal de quartzo com custos reduzidos usando ferramentas de prototipação rápida para detectar pequenas variações de massa e monitorar resultados da QCM para suportar sua utilização e precisão.

#### 1.3.1 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste projeto são:

- Pesquisar as microbalanças a cristal de quartzo, sensores piezoelétricos e de temperatura;
- Definir itens do projeto, tais como sua finalidade de uso e custos dos componentes;
- Desenvolver um circuito eletrônico para utilização da microbalança, dimensionando os componentes do projeto com a melhor relação custo/benefício para o protótipo;
- Realizar experimentos qualitativos do funcionamento da microbalança construída em relação aos resultados da microbalança da OpenQCM<sup>®</sup>.

## 1.4 Justificativa

Para desenvolver uma microbalança a cristal de quartzo de baixo custo com um funcionamento prático e com precisão adequada, que possa ser utilizada em um laboratório didático, é importante fazer uma ampla análise do assunto, abrangendo áreas de conhecimentos como a Química e a Engenharia.

Busca-se, com este projeto, desenvolver um equipamento similar ao existente no mercado, pensando em soluções de baixo custo, a fim de responder questões como: qual componente com bom desempenho e preço reduzido poderia ser usado no circuito eletrônico ou se é possível aumentar a eficiência sem aumento do investimento.

O desenvolvimento de sensores é uma excelente oportunidade para relacionar todo o conhecimento adquirido ao longo do curso de engenharia com o conhecimento básico de química, abrindo possibilidades para diversos estudos nas áreas.

O intuito desse projeto é servir como base para aprimorar cada vez mais a tecnologia presente no ambiente de Universidades, servindo como base para pesquisas mais complexas que possam atender às necessidades deste campo de estudo.

## 1.5 Estrutura do trabalho

No primeiro capítulo do TCC é apresentada sua proposta, com o tema que foi estudado, sua delimitação, problemas e premissas, objetivo geral e específicos, metodologia do trabalho e sua justificativa.

No segundo capítulo são apresentados os conceitos teóricos necessários para o desenvolvimento de toda a microbalança a cristal de quartzo, incluindo informações sobre os sensores e os demais componentes.

O terceiro capítulo trata dos diversos itens relacionados com o desenvolvimento do protótipo, especialmente os relacionados com o circuito eletrônico, a programação dos dispositivos e a interface com o usuário.

No quarto capítulo é abordada a metodologia dos testes finais em laboratório.

No quinto capítulo é apresentada a coleta dos resultados com o protótipo.

No sexto e último capítulo são descritas as conclusões alcançadas com a finalização do projeto.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

O funcionamento da microbalança está relacionado ao efeito piezoelétrico contido nos cristais de quartzo. Os osciladores a cristal são circuitos que utilizam os cristais como um elemento seletivo de frequência em que o cristal vibra determinando a frequência de oscilação do sistema (VERONESE, 2020).

## 2.1 Oscilador Pierce

Para explicar o funcionamento de um Oscilador Pierce, é necessário que o circuito atenda os critérios de estabilidade de Barkhausen, uma condição matemática para determinar quando um circuito eletrônico linear, irá oscilar (CERDA, 2008). São 2 critérios:

- O produto dos ganhos em torno do *loop* deve ser igual ou maior que 1 na frequência desejada de oscilação.
- A mudança de fase em torno do *loop* deve ser zero ou qualquer múltiplo inteiro de 2π (360°)

O oscilador é composto por um inversor, normalmente um *High-speed Complementary metal–oxide–semiconductor* (HCMOS) e um cristal de quartzo de frequência adequada (VERO-NESE, 2020). A Figura 1 mostra um circuito de Oscilador Pierce. Se o inversor U1 fornecer uma mudança de fase em -180°, um ângulo adicional de -180° fornecido pelo resto dos componentes é necessário para satisfazer os critérios de Barkhausen. A mudança de fase será ajustada automaticamente para 360° em torno do **loop** para manter a oscilação (CERDA,2008). Caso U1 forneça outros valores, o restante dos componentes do circuito deverão fornecer o restante para satisfazer o mesmo critério.



#### Figura 1 – Análise de mudança de fase de um Oscilador Pierce Rf

Fonte: Cerda (2008).

O cristal precisa estar em ligação paralela no circuito Oscilador Pierce, operando na região indutiva da sua curva de reatância (CERDA, 2008).

#### 2.2 Sensores Piezoelétricos

A palavra "piezo" é derivada do grego e significa pressão. Em 1880, Jacques e Pierre Curie descobriram que a pressão mecânica aplicada a um cristal de quartzo provoca o surgimento de um potencial elétrico. Eles chamaram o fenômeno de efeito piezoelétrico. Posteriormente, descobriram que, aplicando um sinal elétrico ao cristal, o mesmo deforma-se (fenômeno denominado efeito piezoelétrico reverso) (BALBINOT; BRUSAMARELLO, 2010).

Um transdutor piezoelétrico possui um material ou cristal piezoelétrico, como o quartzo. Materiais piezoelétricos são materiais que produzem uma carga elétrica sob estresse mecânico. O princípio de funcionamento está baseado na ideia de que a carga elétrica obtida é proporcional ao estresse mecânico aplicado. Um amplificador de carga pode converter essa carga em um sinal de 0 a 10 V e a tensão de saída é proporcional à tensão mecânica (KLECKERS, 2021).

A propriedade especial dos transdutores de força piezoelétricos é que eles cobrem faixas de medição muito grandes. Os transdutores de força piezoelétricos são, portanto, muito flexíveis e estão disponíveis em tamanho miniatura com apenas alguns milímetros de espessura. Sua deformação sob carga é insignificante devido à sua alta rigidez. Consequentemente, o sensor tem uma influência excepcionalmente baixa sobre a estrutura na qual está integrado (KLECKERS, 2021). A Figura 2 mostra um projeto de um sensor piezoelétrico utilizando as propriedades do cristal de quartzo, que converte o estresse aplicado em um sinal elétrico, captado pelo eletrodo entre os sensores.





## 2.3 Arduino UNO

O UNO é a versão mais disseminada da família Arduino. É uma placa baseada no microcontrolador ATMEGA 328, com 14 pinos de entrada/saída digital (dos quais 6 podem ser usados como saídas PWM), 6 entradas analógicas, um cristal oscilador (clock) de 16 MHz. Internamente, ele possui um oscilador de 32 kHz que pode ser usado em situações de baixo consumo (STEVAN; SILVA, 2015).

A Figura 3 mostra o modelo de um Arduino Uno e na Figura 4 encontram-se as especificações técnicas, tais como: tipo de microcontrolador, tensão de operação, comprimento, largura, peso, entre outras informações.

Fonte: KLECKERS (2021).

Figura 3 – Arduino Uno



Fonte: Oliveira e Zanetti (2015).

Figura 4 – Es	specificacões	técnicas	do	Arduino

ESPECIFICAÇÕES TÉCNICAS	
MICROCONTROLADOR	ATmega328P
TENSÃO DE OPERAÇÃO	5V
TENSÃO DE ENTRADA (RECOMENDADA)	7-12V
TENSÃO DE ENTRADA (LIMITES)	6-20V
PINOS DIGITAIS DE Entrada/Saída	14 (dos quais 6 fornecem saída PWM)
PINOS DIGITAIS DE PWM Entrada/Saída	6
ENTRADA ANALÓGICA	6
CORRENTE DC POR PINOS de Entrada/Saída	20 mA
CORRENTE DC PARA PINOS 3.3V	50 mA
MEMÓRIA FLASH	32 KB (ATmega328P) dos quais 0,5 KB são usados pelo programa inicializador
SRAM	2 KB (ATmega328P)
EEPROM	1 KB (ATmega328P)
VELOCIDADE DE CLOCK	16 MHz
LED_BUILTIN	13
COMPRIMENTO	68.6 mm
LARGURA	53.4 mm
PESO	25 g

Fonte: Adaptado de Arduino (2022).

#### 2.4 Programa de computador e linguagem C++

Um *software*, ou programa de computador, é constituído por uma sequência de instruções enviadas para o microprocessador que as processa através da linguagem em que a máquina opera. As linguagens de computadores são de difícil compreensão para os humanos, e é por esse motivo que se utilizam as linguagens de programação. No caso de sistemas embarcados, como o Arduino, o *software* processado no microprocessador pode ser chamado de *firmware* (CHAVIER, 2013).

No Arduino, a linguagem utilizada para a programação é a linguagem C++, com pequenas alterações, e o Ambiente Integrado de Desenvolvimento Arduino *Integrated Development Environment* (IDE) é o ambiente de desenvolvimento integrado utilizado para a programação, compilação e testes do *firmware* desenvolvido para trabalhar com o Arduino (CHAVIER, 2013).

A linguagem C++ foi desenvolvida por Bjarne Stroustrup em 1983 e é considerada uma extensão da linguagem C. Essa linguagem garante um bom desempenho, é de fácil aprendizado e continua em aprimoramento, possuindo atualizações e melhorias constantes (RICARTE, 2001).

A grande diferença entre a linguagem C e a linguagem C++ é que esta possui uma programação orientada a objetos, o que permite uma menor susceptibilidade a erros, maior facilidade na reutilização de códigos e baixa manutenção (CSEWORLDONLINE, 2022).

#### 2.5 Instrumentação

#### 2.5.1 Princípios básicos de uma micropesagem

Para realizar um experimento com microbalanças é necessário um local adequado, onde podem ser controladas temperatura, iluminação e umidade. Para as microbalanças existe uma característica muito importante: a especificação do que será medido, que é utilizada para observar quais as melhores especificações para cada balança e uso (METTLER-TOLEDO, 2016).

Ao determinar o local da balança deve-se levar em consideração três características externas que influenciam o valor medido: vibrações, correntes de ar e variação de temperatura (METTLER-TOLEDO, 2016).

Segundo Mettler-Toledo (2016), empresa multinacional fabricante de balanças para aplicações industriais e laboratoriais, para se reduzir cada uma dessas influências podem ser usadas as seguintes ações:

- Vibração: Utilizar uma mesa sólida e estável, placas de amortecedores, evitar posicionar o experimento ou dispositivo próximo de equipamentos mecânicos como bombas;
- Variação de temperatura: Evitar a proximidade com fontes de calor, como radiadores, janelas;

• Correntes de ar: Evitar posicionar o dispositivo ou experimento próximo de portas e passagem de pessoas ou sob o ar condicionado.

A precisão do dispositivo é determinada pela calibragem, toda a incerteza da calibração deve ser considerada para elaborar a melhor calibragem, evitando erros. A calibragem deve ser feita periodicamente (METTLER-TOLEDO, 2016).

Uma ação que sempre deve ser tomada é elaborar um esquema de rotina na balança, mesmo após a calibragem. Realizar essa ação aumenta o tempo entre as calibrações e garante que o equipamento seja utilizado de acordo com as especificações (METTLER-TOLEDO, 2016).

#### 2.6 Microbalança a cristal de quartzo - QCM

#### 2.6.1 Cristal de quartzo

O quartzo é um mineral muito abundante na natureza, composto por sílica (SiO<sub>2</sub>), se apresenta no estado cristalino e possui efeito piezoelétrico. Devido a este efeito, o cristal de quartzo é um isolante para todas as frequências de sinais elétricos exceto para a frequência fundamental à qual ele se apresenta essencialmente como um curto-circuito. A Figura 5 apresenta o símbolo elétrico de um cristal de quartzo e o seu circuito equivalente. Esse dispositivo é um capacitor físico Cp, composto por duas placas condutoras isoladas entre si por uma fina lâmina de quartzo clivado. O circuito equivalente RLC aparece devido ao efeito piezoelétrico do cristal. A bobina L é originária da inércia da vibração das moléculas do cristal, a capacitância CS tem origem na rigidez do cristal e a resistência R equivale ao atrito entre moléculas na vibração (VERONESE, 2020).







Fonte: Adaptado de VERONESE (2020).

Os cristais podem ser cortados de modo a ser a base para quase todas as frequências na faixa de 100 kHz a 100 MHz. A frequência da vibração do cristal é extremamente estável. Portanto, os cristais são muito usados para fontes de sinais de frequências exatas com uma boa estabilidade (JR, 2009). A Figura 6 mostra o intervalo de ressonância do cristal, tanto em série, quanto em paralelo.



Figura 6 – Variação da impedância com a frequência de um cristal de quartzo

Fonte: Adaptado de Jr (2009).

O tipo de corte do cristal utilizado na microbalança é do tipo AT, corte realizado a um ângulo de 35° 25' do eixo Z do cristal, como exemplifica a Figura 7. Uma das vantagens deste corte de cristal de quartzo é o coeficiente de temperatura, que pode variar de 0°C a 26°C, e mesmo em ambos os lados é relativamente plano, especialmente quando comparado a outros cortes. O corte AT é o tipo de corte mais utilizado em instrumentos eletrônicos e *clocks* de microprocessadores, por possuir faixa de operação de 500 kHz a 300 MHz (ELETRONIC, 2022). A Figura 8 e a Figura 9, mostram, respectivamente, o cristal oscilador de quartzo com e sem o encapsulamento de proteção.

#### Figura 7 – Corte AT do cristal de quartzo com ângulo de 35° 25' em relação ao eixo Z



Fonte: Adaptado de ELETRONIC (2022).



Figura 8 – Cristal de quartzo com o encapsulamento de proteção

Fonte: Autoria própria (2022).





Fonte: Adaptado de Vig (1994).

# 2.6.2 Princípio básico de funcionamento da microbalança

Uma microbalança a cristal de quartzo é constituída de um disco de cristal piezelétrico de quartzo revestido com um depósito metálico acoplado em um circuito oscilador responsável por aplicar um campo elétrico no cristal com o intuito de provocar uma oscilação. Um contador de frequência é conectado ao circuito oscilador e monitora a variação na frequência e a um computador para obtenção de dados. Os movimentos vibracionais dão-se pela aplicação do potencial elétrico gerando uma onda através do cristal (PEREIRA, 2019).

Para medir o material, este deve ser depositado no disco, o que ocasiona uma diminuição na oscilação, resultando em uma redução na frequência. Ao monitorar essas variações, é possível identificar os fenômenos e realizar as medidas de massa. O cristal de quartzo terá uma oscilação diferente para diferentes quantidades de material adsorvido nele. Ao utilizar essa variação é possível analisar os dados do procedimento em tempo real (PEREIRA, 2019).

Na QCM convencional, os eletrodos são tipicamente feitos de ouro, que é um material ideal para os eletrodos, visto que o material utilizado para compor a microbalança de quartzo é um dos fatores que afeta o desempenho e a precisão do equipamento (LABSOLUTIONS, 2022). Outro fator que pode impactar a estabilidade da balança é a temperatura, porém o cristal utili-

zado apresenta funcionamento normal em temperatura ambiente (25 °C) e somente apresenta erros em temperaturas próximas a 500 °C (ALASSI; BENAMMAR; BRETT, 2017).

A mudança na frequência de ressonância geralmente ocorre quando há um efeito na combinação de massa, temperatura e viscosidade. Outras situações que podem alterar a frequência seriam pressão e estresse (PEREIRA, 2019).

A relação entre frequência e massa quando detectadas moléculas rigidamente adsorvidas com a superfície, foi identificada pela primeira vez por Günther Sauerbrey em 1959 sendo denominada como equação de Saurbrey. A descoberta resultou no nascimento da tecnologia das microbalanças (BIOLINSCIENTIFIC, 2022).

A Equação 1 é a equação de Sauerbrey, onde  $\Delta f'$  é a variação de frequência em Hz,  $f_0$  é a frequência de ressonância no cristal de quartzo em Hz,  $\Delta m$  variação de massa sob a superfície do filme em gramas,  $S_A$  é área total do filme em  $cm^2$ ,  $\rho_Q$  a densidade do cristal e  $\mu_Q$  o módulo de cisalhamento líquido (SONGKHLA; NAKAMOTO, 2021).

$$\Delta f' = -\frac{2f_0^2}{S_A \sqrt{\rho_Q \mu_Q}} \Delta m \tag{1}$$

Onde:

- $\Delta f'$  = Variação da frequência em [Hz]
- +  $f_0$  = frequência de ressonância no cristal de quartzo em [Hz]
- $\Delta m$  = variação de massa sob a superfície do filme em [g]
- $S_A$  = área do cristal piezoeletricamente ativa em [cm<sup>2</sup>]
- $\rho_Q$  = densidade do cristal em [g/cm<sup>3</sup>]
- $\mu_Q$  = módulo de cisalhamento para cristal em corte AT em [g/cm·s<sup>2</sup>]

A Equação 1 pode ser encontrada na sua forma simplificada como apresentado na Equação 2, que relaciona  $\Delta f'$ , variação da frequência, com uma constante definida pelo circuito da microbalança. Por se tratar de uma equação composta por uma variável de massa referente ao material depositado e constantes, é possível criar um modelo direto de primeiro grau para a medição de massa (BIOLINSCIENTIFIC, 2022).

$$\Delta f' = -n\frac{1}{c}\Delta m \tag{2}$$

Onde:

- $\Delta f' = Variação da frequência em [Hz]$
- *n* = Número do harmônico
- C = Coeficiente de sensibilidade teórica da QCM em [ng/cm<sup>2</sup>·Hz]

• m = Variação da massa sob a superfície do filme em [ng/cm<sup>2</sup>]

A equação de Sauerbrey é válida para pequenas massas adsorvidas, menores que a massa do próprio cristal, e que formem filmes rígidos, ou seja, filmes que não sejam deformáveis durante a oscilação do cristal (PIRES *et al.*, 2020). Também devem ser filmes uniformes e os experimentos realizados sob vácuo. Para estudos de adsorção em meios líquidos para filmes rígidos há necessidade de se inserir informações sobre a viscosidade e densidade do meio, utilizando-se a equação de Kanazawa-Gordon.

O modelo de Kanazawa leva em consideração as contribuições de dois outros parâmetros: a densidade e a viscosidade dos líquidos (PINTO, 2010). A equação de Kanazawa-Gordon deriva uma relação simples que expressa a variação de frequência de um cristal de quartzo em contato com um líquido em termos de parâmetros materiais do fluido e do quartzo (MAURO, 2016). A relação é representada pela Equação 3:

$$\Delta f = -f_0^{3/2} \cdot \left(\frac{\eta_L \rho_L}{\pi \mu_Q \rho_Q}\right)^{1/2} \tag{3}$$

Onde:

- *f*<sub>0</sub> = frequência de vibração nominal do cristal de quartzo [MHz]
- $\eta_L$  = viscosidade absoluta do líquido em [g/cm·s]
- $\rho_L$  = densidade do liquido em [g/cm<sup>3</sup>]
- $\rho_Q$  = densidade do cristal de quartzo em [g/cm<sup>3</sup>]
- $\mu_Q$  = módulo de cisalhamento para cristal em corte AT [g/cm·s<sup>2</sup>]

Em outras palavras, a variação de frequência de um cristal de quartzo em contato com o líquido depende do produto viscosidade-densidade do líquido sob investigação (MAURO, 2016). A equação de Kanazawa - Gordon é verificada sob a seguinte suposição:

- o cristal de quartzo é um sólido perfeitamente elástico, o que significa que a dissipação de energia devido ao atrito interno do cristal e ao atrito de montagem são negligenciados
- o líquido é newtoniano, o que significa que é um líquido puramente viscoso
- o líquido pode ser aproximado a uma camada semi-infinita, o que significa que a profundidade de penetração da onda de cisalhamento dentro do líquido é muito menor do que a espessura do líquido em contato com o cristal de quartzo.

#### **3 MODELO PROPOSTO**

#### 3.1 Programas utilizados

Para a simulação inicial do campo elétrico gerado pela tensão aplicada ao circuito com o cristal de quartzo, foi utilizado o LTSpice<sup>®</sup>, que ofereceu amplas possibilidades de testes com diferentes tipos de configurações para o circuito eletrônico.

Para o desenho e desenvolvimento da *Printed Circuit Board* (PCB), foi utilizado o EasyEDA<sup>®</sup>, programa para criação do *design* do circuito em placa impressa. Com o modelo definitivo e operacional, a coleta e leitura da frequência gerada pela microbalança é feita através do Arduino UNO e da interface gráfica para leitura dos dados da OpenQCM<sup>®</sup>, cuja licença é gratuita.

#### 3.2 Prototipagem e simulações iniciais

A OpenQCM<sup>®</sup> usa em seu equipamento uma configuração do oscilador Pierce otimizada para trabalhar com tensões de 3,3 V e intensidade de corrente de 24 mA. Esta configuração assegura uma grande estabilidade na frequência gerada do cristal, o que permite a leitura e processamento dos dados pelo Arduino. A Figura 10 mostra o circuito básico do Oscilador Pierce para operar uma microbalança de cristal a quartzo.



Figura 10 – Circuito básico na configuração de Oscilador Pierce projetado para uma microbalança de cristal a quartzo

Fonte: Adaptado de Mauro (2018).

Para o protótipo inicial foi projetado um circuito para operar com um cristal de quartzo de 6 MHz como é mostrado na Figura 11. Foi utilizado um circuito equivalente ao cristal de quartzo, para que o simulador entenda a configuração do mesmo e apresente os resultados corretos. Após a pesquisa sobre componentes disponíveis, foi escolhido o circuito integrado 74HC04 por ser um componente que opera com baixo consumo de energia e garantem estabilidade de frequência, também por ser o mais similar possível, encontrado na placa da OpenQCM<sup>®</sup>. O programa utilizado para a simulação foi o LtSpice<sup>®</sup>, cuja licença de uso é gratuita.





Fonte: Autoria própria (2022).

Ao analisar a frequência, o maior pulso ocorre na frequência de 6 MHz. A Figura 12 mostra os picos de valores obtidos. Por usar uma configuração inversora do componente, o sinal de saída é amplificado.



FFT do modelo proposto no programa LtSpice<sup>®</sup>

Figura 12 - Onda resultante da medição do nó de saída do inversor no domínio da frequência pela

Fonte: Autoria própria (2022).

Já a Figura 13 mostra uma ampliação do maior pulso detectado, com a frequência operando próximo de 6 MHz, resultando uma simulação satisfatória para os testes preliminares.

Figura 13 – Onda resultante da medição do nó de saída do inversor no domínio da frequência pela FFT em maior escala do modelo proposto no programa LtSpice®



Fonte: Autoria própria (2022).

Para os primeiros testes práticos foi montado o esquemático do circuito com o sensor de temperatura desabilitado, pois o intuito, assim como na simulação, era gerar um sinal estabilizado do cristal de quartzo com o circuito oscilador funcionando dentro do padrão esperado.

A montagem do circuito inicial está representada na Figura 14, utilizando o Arduino UNO como fonte de alimentação para 3.3V e o valor do cristal é de 6 MHz.



Fonte: Autoria própria (2022).

Utilizando um osciloscópio para analisar os dados, os resultados são mostrados na Figura 15. Pode-se observar a curva característica de saída e a frequência do cristal de quartzo estabilizado de 6 MHz.



Figura 15 – Valores registrados no osciloscópio na saída do circuito

Fonte: Autoria própria (2022).

Por se tratar de um teste inicial, foi utilizado o modelo comum de encapsulamento do cristal, ou seja, com seu invólucro intacto cobrindo o quartzo. O modelo do cristal oscilador é um da família HC49U perfil alto.

# 3.3 Modelo definitivo

O protótipo foi desenvolvido com o programa EasyEDA<sup>®</sup>, onde foi realizado o desenho do esquemático projetado. A Figura 16 mostra o esquemático definitivo, com o sensor de temperatura incluso. Já Figura 17 mostra a simulação do circuito, respectivamente, com vista 2D e 3D.



Figura 16 – Modelo final do circuito eletrônico para uma MCQ

Fonte: Autoria própria (2022).

# Figura 17 – Simulação 2D e 3D da placa mostrando os componentes a serem utilizados (a) Impressão 2D (b) Impressão 3D



Fonte: Autoria própria (2022).

Para a confecção da PCB, utilizou-se do modelo de fenolite perfurada, ideal para fixar os componentes eletrônicos sem precisar realizar a perfuração manual, além de ser uma opção de baixo custo, bastando apenas soldá-los diretamente na placa. O tamanho utilizado é de 10 x 10 cm. A Figura 18 mostra o modelo definitivo, onde o cristal de quartzo foi utilizado sem o encapsulamento de proteção para detectar as variações de massas depositadas em cima do mesmo, enviando as informações para o circuito Oscilador Pierce ligado ao Arduino UNO que monitora os dados obtidos, enviando-os para um computador via USB toda a coleta e a leitura da frequência gerada pela microbalança, através de um terminal serial, onde a análise dos dados obtidos podem ser feitas através da sua própria IDE, ou fazendo uma comunicação com a interface gráfica.



Figura 18 – Modelo definitivo do circuito eletrônico para QCM

Fonte: Autoria própria (2022).

A conversão dos dados gerados pela microbalança é feita através das bibliotecas 'Freq-Count' e do sensor de temperatura, o 'MCP9808', e para a exibição dos dados a biblioteca java 'JFreeChart' é utilizada, pois é um código aberto de plotagem de gráficos, exibindo-os em tempo real, de acordo com o código na Listagem 1. Para a microbalança, é utilizado as leituras em tempo real de frequência e temperatura. Na conexão entre a placa Arduino com o *software* da interface gráfica, utiliza-se o protocolo de comunicação chamado de Ardulink.

A Figura 19 é relacionada à estabilização da microbalança, utilizando a IDE do Arduino e um cristal de quartzo de 6MHz.

16:50:18.819	->	Temp: 19.8750	C°
16:50:20.886	->	5789641 Hz:	
16:50:21.115	->	Temp: 19.8125	C°
16:50:41.107	->	6161063 Hz:	
16:50:41.385	->	Temp: 19.8750	C°
16:50:43.546	->	6162675 Hz:	
16:50:43.824	->	Temp: 19.8750	C°
16:51:02.860	->	6033828 Hz:	
16:51:03.091	->	Temp: 19.8750	C°
16:51:05.255	->	6034440 Hz:	
16:51:05.532	->	Temp: 19.9375	C°
16:51:07.652	->	6034129 Hz:	
16:51:07.931	->	Temp: 19.6875	C°
16:51:10.052	->	6035014 Hz:	
16:51:10.328	->	Temp: 19.7500	C°
16:51:12.438	->	6034724 Hz:	
16:51:12.715	->	Temp: 19.6875	C°
16:51:14.868	->	6035459 Hz:	
16:51:15.097	->	Temp: 19.8125	C°
16:51:17.259	->	6032558 Hz:	
16:51:17.491	->	Temp: 19.7500	C°
16:51:19.658	->	6031827 Hz:	

Figura 19 – Dados de captação com cristal estabilizado e sensor de temperatura

#### Fonte: Autoria própria (2022).

Os capacitores C1, C2 e C3 são utilizados como capacitores compensadores da capacitância interna do cristal, o R1 é um resistor de alta impedância em paralelo com o cristal, onde o mesmo, modifica o funcionamento da porta lógica inversora do Circuito Integrado (CI), em um amplificador analógico (CERDA, 2008). O resistor R2 em série com a saída do inversor possui três funções primárias. Segundo Cerda (2008) são elas:

- Isolar o sinal de saída do inversor da impedância complexa formada pelo C1, C2 e o cristal.
- Dando grau de liberdade ao projetista para controlar a potência e tensão através da corrente elétrica que flui no cristal, ou ajustes no ganho de sinal do oscilador.
- Em conjuntura com o C2, o R2 pode promover um atraso mudança de fase, necessária especialmente em frequências de 8MHz ou abaixo. O deslocamento de fase é

necessário para reduzir o jitter no domínio do tempo ou o ruído de fase no domínio da frequência.

O R3, R4 e R5, respectivamente, são resistores *pull-up* que oferecem estabilidade ao sinal amplificado na saída do circuito. O C4 e o C5 são utilizados para reduzir eventuais ruídos que o circuito possa gerar. A tensão de alimentação é ligada em 5V do pino do Arduino, porém, o circuito opera em 3.3V justamente para obter a maior similaridade possível com a configuração do circuito da OpenQCM<sup>®</sup>.

## 3.4 Interface gráfica

A interface gráfica utilizada foi a Wi2, *software* gratuito distribuído pela OpenQCM<sup>®</sup>. Ela fornece uma melhor visualização dos dados, uma vez que o programa apresenta um gráfico da frequência medida pelo circuito em tempo real, juntamente com o registro da temperatura. Possui também a função de exportar e salvar as informações para serem lidas posteriormente (OPENQCM, 2022).

É uma ferramenta de fácil utilização, pois o usuário necessita apenas em fazer o *down-load* e instalação gratuita, através do *site* oficial da OpenQCM<sup>®</sup>, conectar o equipamento a um computador com o Arduino e iniciar as medições. A interface gráfica foi utilizada durante os experimentos para captação e armazenamento de dados, para futuras análises. A Figura 20 mostra o *software* em modo de operação, imprimindo os dados de frequência em Hz no eixo Y e dados de período no eixo X.





Fonte: OpenQCM (2022).

## 3.5 Análise de custos

A Tabela 1 mostra os preços dos componentes utilizados para a criação do equipamento. O preço final é comparativamente baixo, considerando as microbalanças comercializadas no mercado. A placa com o circuito da OpenQCM<sup>®</sup> é comercializada na faixa de € 100,00 (cotação realizada em 10/05/2022, cerca de RS 540,00 reais sem os tributos de importação). Em comparativo com a microbalança da OpenQCM<sup>®</sup>, a placa projetada possui valor total é cerca de 4 vezes menor. Na comparação não foram incluídos ainda impostos de importação, considerando que não é um equipamento comercializado diretamente no Brasil.

No protótipo foram utilizados o sensor de temperatura MCP9808 e Arduino UNO por serem os componentes utilizados no modelo da OpenQCM<sup>®</sup> e por possuírem uma interface de fácil acesso e manuseio, além de uma extensa gama de bibliotecas *OpenSouce* para as aplicações necessárias da microbalança construída. Para análises futuras, considerando alternativas mais baratas no mercado, deve-se considerar alteração nesses dois componentes, assim permitindo um custo ainda menor.

Componentes	Preço por unidade	Quantidade	Preço total
Circuito Integrado SN74HC04	R\$ 1,80	1	R\$ 1,80
Capacitor 100pF	R\$ 0,15	3	R\$ 0,45
Capacitor 100nF	R\$ 0,10	2	R\$ 0,20
Resistor 2.2M	R\$ 0,15	10	R\$ 1,50
Resistor 1M	R\$ 0,15	10	R\$ 1,50
Resistor 10K	R\$ 0,15	10	R\$ 1,50
Resistor 1K	R\$ 0,15	10	R\$ 1,50
Cristal de Quartzo 6 MHz Perfil Alto (HC49U)	R\$ 1,80	1	R\$ 1,80
Sensor de temperatura MCP9808	R\$ 30,47	1	R\$ 30,47
Arduino UNO	R\$ 62,80	1	R\$ 62,80
Placa de circuito impressa	R\$ 10,00	1	R\$ 10,00
Plug conector - Barra de Pinos (Macho)	R\$ 1,27	1	R\$ 1,27
Conector borne p/PCI 2 pinos	R\$ 1,50	1	R\$ 1,50
Sockets estampado 14 pinos	R\$ 0,40	1	R\$ 0,40
		VALOR FINAL	R\$116.69

Tabela 1 – Tabela de preços de componentes utilizados

Fonte: Autoria própria (2022).

## 4 METODOLOGIA

Após todos os ajustes dos componentes eletrônicos, a placa desenvolvida neste trabalho foi testada em laboratório de química através da comparação das frequências de vibração de dois diferentes cristais de quartzo (6 MHz e 6,14 MHz) submetidos a diferentes ambientes químicos (água deionizada, solução aquosa de amido a 1% (m/m) e solução etanólica de corante cristal violeta na concentração de 0,1 [g·L<sup>-1</sup>].

Antes de ser inicializada a coleta de dados, a microbalança necessitou de um tempo para que pudesse ser feita sua estabilização, para que as medições do experimento pudessem captar somente as variações de frequência de ressonância no cristal, quando exposto a uma alteração de massa de uma substância, não podendo haver influências externas, já que o mesmo é bastante sensível e pode influenciar no valor medido. A Figura 21 mostra o tempo e o gráfico da microbalança desenvolvida nesse trabalho sendo estabilizada, explicitando a curva característica de estabilização do cristal.



Figura 21 – Curva de estabilização do cristal após energização do circuito

Fonte: Autoria própria (2022).

Em algumas medições ocorreu uma queda maior na leitura da frequência no momento da deposição da substância diretamente sobre o cristal, até a estabilização. Outros fatores que podem engatilhar a curva de estabilização do cristal são a interferência humana como, por exemplo, a limpeza do sensor para efetuar uma nova medição ou interferências do ambiente, como correntes de ar e vibrações próximas à microbalança, que ocasionam uma oscilação mecânica indesejada no sistema.

A placa desenvolvida foi testada para operação como microbalança pela comparação da frequência de ressonância de dois diferentes cristais no ar e em meios líquidos diferentes. A Figura 22 mostra o circuito da OpenQCM<sup>®</sup> utilizado para comparar os dados coletados com o protótipo construído.



Figura 22 – Microbalança da OpenQCM<sup>®</sup>

Fonte: Autoria própria (2022).

Para validar a funcionalidade do protótipo desenvolvido, os experimentos de deposição foram realizados na microbalança construída com o cristal de frequência de 6 MHz e na microbalança da OpenQCM<sup>®</sup> com o cristal de frequência de 6,14 MHz, permitindo a comparação proporcional dos resultados. Nesses experimentos, a adição dos líquidos sobre a área piezo-eletricamente ativa dos cristais foi realizada com o auxílio de micropipeta de 5 a 100  $\mu$ L para maior precisão.

#### 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 5.1 Medição de comparação das microbalanças

Utilizando dois cristais para a comparação do *offset* de frequência entre as duas microbalanças, a diferença consistente dos valores medidos foi de aproximadamente 2000 Hz entre os sistemas. Esta diferença pode ser justificada devido pela montagem e elementos das placas, serem distintas. A Tabela 2 mostra a variação de valores entre os dois equipamentos.

Tabela 2 – Medição das microbalanças com dois cristais de quartzo para posteriores experimentos

Cristal	$f_{0,1}/Hz^1$	$f_{0,2}/Hz^{1}$	$\Delta f/Hz^2$
1	6144990	6147101	2111
2	5999484	6001532	2048

#### Fonte: Autoria própria (2022).

<sup>1</sup> - Nos valores de *f* o subscrito 0 se refere a freq. de ressonância após estabilização , o subscrito 1 se refere à microbalança construída neste TCC e o subscrito 2 à microbalança construída com a placa da OpenQCM<sup>®</sup>.

 $^2$  - Diferença de frequência observada entre as microbalanças em medidas similares.

# 5.2 Medidas em água deionizada

As medidas em água deionizada seguiram o comportamento esperado segundo a equação de Kanazawa-Gordon que prevê a diminuição da frequência de ressonância em função da viscosidade e densidade do meio em contato com a superfície do cristal. A Figura 23 mostra a substância já depositada sobre o sensor para a medição.

Para a medição em água deionizada, foram adicionadas três quantidades distintas para uma análise mais detalhada. As consecutivas adições garantem que o sistema mantenha a estabilidade mesmo adicionando mais material, evitando o limite físico de deposição da balança. A Figura 24 mostra as 3 deposições subsequenbtes de 5  $\mu$ L cada.

Neste caso, é importante notar que a primeira adição de 5  $\mu$ L é a mais significativa para a redução da frequência por já quase recobrir completamente a área piezo ativa dos cristais. As sucessivas adições diminuem a frequência por aumentarem a área de contato com a substância até a limitação física de superfície total do cristal. Comparando as diferenças de frequência entre sucessivas adições para um mesmo sistema (microbalança) na Tabela 3, vê-se claramente que a microbalança construída neste trabalho é mais sensível em comparação com a da OpenQCM<sup>®</sup>



Figura 23 – Água deionizada sendo depositada sobre o cristal de quartzo

Fonte: Autoria própria (2022).

no que se refere à mudança da viscosidade e densidade do meio e este comportamento pode ser confirmado comparando-se os resultados relativos à adição da solução de amido.

$f_{0,1}/Hz^1$	$f_{0,2}/Hz^{1}$	Volume adicionado em $\mu$ L	$\Delta f_1/Hz^3$	$\Delta f_2/Hz^3$
5999484	6147101	0		
5998035	6146440	5	-1449	-661
5997887	6146379	10	-148	-61
5997822	6146379	15	-65	0

Tabela 3 – Medidas retiradas de experimento com deposição de água deionizada

#### Fonte: Autoria própria (2022).

<sup>1</sup> - Nos valores de *f* o subscrito 0 se refere a freq. de ressonância após estabilização , o subscrito 1 se refere à microbalança construída neste TCC e o subscrito 2 à microbalança construída com a placa da OpenQCM<sup>®</sup>.

 $^2\,$  - Diferença de frequência observada entre as microbalanças em medidas similares.

<sup>3</sup> - Variação de frequência entre adições.



Figura 24 – Resultado de medidas com adição de água deionizada na microbalança desenvolvida

Fonte: Autoria própria (2022).

#### 5.3 Medidas em solução de amido

Foi adicionado (10  $\mu$ L) de solução de amido, e também causou uma diminuição da frequência, porém maior que a adição de 10  $\mu$ L de água deionizada nas duas microbalanças, mas a redução foi maior, novamente, para a microbalança deste trabalho. A Figura 25 mostra a variação da frequência medida. E a Tabela 4 a comparação entre os dois sistemas.





Fonte: Autoria própria (2022).

$f_{0,1}/Hz^{1}$	$f_{0,2}/Hz^1$	Volume adicionado em $\mu \mathbf{L}$	$\Delta f_1/Hz^3$	$\Delta f_2/Hz^3$
5999455	6146957	0		
5997693	6146050	10	-1762	-907

Tabela 4 – Medidas retiradas de experimento com deposição de solução de amido

Fonte: Autoria própria (2022).

<sup>1</sup> - Nos valores de *f* o subscrito 0 se refere a freq. de ressonância após estabilização , o subscrito 1 se refere à microbalança construída neste TCC e o subscrito 2 à microbalança construída com a placa da OpenQCM<sup>®</sup>.

 $^2$  - Diferença de frequência observada entre as microbalanças em medidas similares.

<sup>3</sup> - Variação de frequência entre adições.

#### 5.4 Filme de cristal de violeta

Já a adição da solução do corante Cristal Violeta, permitiu, via *casting*, a formação de um filme deste material sobre o cristal de quartzo após a evaporação completa do solvente. A Figura 26 mostra a deposição da substância no sensor. Neste caso, devido à adsorção do corante na superfície do cristal, é esperada uma redução na frequência de vibração. Esta diminuição foi verificada nos dois casos, e mais uma vez teve um valor ligeiramente maior para a microbalança ora desenvolvida. Portanto, todos estes resultados mostraram que o desempenho da microbalança construída é similar, e até mesmo melhor, do que o sistema da OpenQCM<sup>®</sup> tomado como referência.



Figura 26 – Solução do corante cristal de violenta depositada sobre o cristal de quartzo

Fonte: Autoria própria (2022).

A Figura 27 a seguir mostra a variação de frequência em função do tempo para a adição de 10  $\mu$ L da solução etanólica do corante cristal violeta. Nela podem-se distinguir claramente três regiões: a região A é anterior a adição da solução e representa a estabilização na vibração do cristal com a placa desenvolvida. A região B é a variação de frequência obtida quando se adiciona a solução e neste caso a diminuição de frequência e o subsequente comportamento da frequência estão de acordo com o esperado para a oscilação do circuito em etanol e a formação do filme de corante sobre o cristal. A subida abrupta de frequência que marca a passagem da região B para a C é explicada pelo final da evaporação do solvente etanol e consequente estabilização da frequência de vibração num patamar mais baixo do que o registrado no início do experimento, o que está de acordo com a deposição e adsorção do corante.







A Tabela 5 mostra a variação de valores. É importante ressaltar que o perfil de frequência observado na Figura 27 mostra, mais uma vez, que o sistema desenvolvido pode ser aplicado

para se acompanhar processos químicos e físicos que ocorrem na superfície do material piezoelétrico conforme a proposta deste trabalho.

Etapa	$f_{0,1}/Hz^{1}$	$f_{0,2}/Hz^1$	$\Delta f_1/Hz^3$	$\Delta f_2/Hz^3$
Antes da adição	5998958	6146933		
Após a formação do filme	5998683	6146711	-275	-222

## Tabela 5 – Medidas retiradas de experimento com filme de cristal de violeta

Fonte: Autoria própria (2022).

<sup>1</sup> - Nos valores de *f* o subscrito 0 se refere a freq. de ressonância após estabilização , o subscrito 1 se refere à microbalança construída neste TCC e o subscrito 2 à microbalança construída com a placa da OpenQCM<sup>®</sup>.

<sup>2</sup> - Diferença de frequência observada entre as microbalanças em medidas similares.

<sup>3</sup> - Variação de frequência entre adições.

## 6 CONCLUSÃO

Os objetivos específicos propostos nesta pesquisa foram cumpridos, pois chegou-se à conclusão, através de pesquisas sobre microbalanças a cristal de quatrzo, que o dispositivo desenvolvido nesse trabalho é um modelo funcional e replicável. Ao comparar com um equipamento existente e comercializado no mercado, os resultados foram promissores e, com isso, foi possível cumprir o segundo e o terceiro objetivo específico, onde foram definidos os melhores componentes para a criação do protótipo de circuito eletrônico, com baixo custo de fabricação. Com a microbalança em perfeito estado de funcionamento, a finalização do último objetivo pôde ser atingido, pois o equipamento demonstrou alta eficiência qualitativa em comparação com a microbalança da OpenQCM<sup>®</sup>, possuindo resultados proporcionais em variação de frequência medida.

As dificuldades de manter o sinal de oscilação do cristal estabilizado para efetuar as medições durante a construção do protótipo, mostrou-se um desafio maior do que o esperado. Adicionando novos resistores e capacitores, obteve-se êxito, pois assim, foram evitadas perdas de sinais e fuga de corrente elétrica, permitindo maior estabilidade no circuito eletrônico.

A gratuidade dos códigos compartilhados, utilizados no trabalho, foi essencial para atingir os resultados obtidos com o estudo, pois serviram de base para a construção da microbalança desenvolvida. A existência de projetos *open source* contribuem na difusão do conhecimento, promovendo novas ideias e o desenvolvimento da ciência.

A utilização do Arduino UNO<sup>®</sup> serviu adequadamente no controle da frequência do protótipo, fazendo a conexão entre o circuito e o computador via cabo USB. Apesar do seu satisfatório funcionamento, ainda assim apresenta algumas limitações. Uma delas seria a comunicação via Wi-fi não disponível no equipamento. caso o usuário necessitasse desse tipo específico de conexão, seria necessário a utilização de outro dispositivo.

A falta de QCMs para uso didáticos e de pesquisas no mercado nacional foi uma das razões que motivou esta pesquisa. A solução apresentada é uma alternativa viável para suprir esta lacuna, pois a tecnologia é simples e eficaz, como demonstram os resultados apresentados.

Considerando o desempenho da microbalança construída, podem-se considerar estudos metrológicos futuros para a microbalança, considerando experimentos com repetibilidade e calibração do equipamento, além como a definição de procedimentos de uso mais detalhados com base em cada experimento utilizando a microbalança. Com a realização da calibração e repetibilidade, é possível definir os parâmetros construtivos da balança para criação de modelo numérico das equações de Sauerbrey e Kanazawa-Gordon para este equipamento, permitindo medição quantitativa em experimentos.

Outra ideia de otimizações futuras seria a construção de uma microbalança baseado no circuito eletrônico desenvolvido neste trabalho de menor custo, considerando a substituição dos componentes de maior valor:

- Substituição do Arduino UNO<sup>®</sup> por outro microcontrolador de menor custo e que permita uma faixa de operação de frequência maior, para maior sensibilidade de medidas. Além disso, existem microcontroladores no mercado com atributos que aumentariam a diversidade de aplicações como, por exemplo, a existência de módulo de conexão *Wi-Fi*, que permitiria diferentes métodos de captação de dados do microcontrolador, além de maior modularização do sistema.
- Substituição do sensor de temperatura MCP9808, dependendo do tipo de experimento realizado. Considerando as necessidades de cada experimento realizado, podem existir modelos mais baratos que atendam às necessidades de precisão de medição de temperatura, de faixa de operação de temperatura, de faixa de operação de alimentação e do meio em que o equipamento será inserido, permitindo um custo mais baixo do equipamento.

Após calibração e barateamento dos custos de construção, pode-se até considerar desenvolvimento de um modelo comercial, que viabilizaria a venda de microbalanças a cristal de quartzo no Brasil de acesso mais facilitado do que é atualmente.

# REFERÊNCIAS

ALASSI, A.; BENAMMAR, M.; BRETT, D. Quartz crystal microbalance electronic interfacing systems: A review. **Sensors (Switzerland)**, MDPI AG, v. 17, 12 2017. ISSN 14248220.

ARDUINO. **Arduino Uno REV3**. 2022. Disponível em: https://store-usa.arduino.cc/products/ arduino-uno-rev3.

BALBINOT, A.; BRUSAMARELLO, V. J. Instrumentação e fundamentos de medidas-vol. 1. **Rio De**, 2010.

BARBOSA, G. P. **Operações da indústria química: Princípios, processos e aplicações**. [*S.l.*]: Editora Saraiva, 2015. 341-350 p.

BHUYAN, M. Instrumentação inteligente: Princípios e aplicações. [*S.l.*]: Grupo Gen-LTC, 2000.

BIOLINSCIENTIFIC. **QCM-D: Measurements: Biolin Scientific**. 2022. Disponível em: https://www.biolinscientific.com/measurements/qcm-d.

CERDA, R. Pierce-gate crystal oscillator, an introduction. p. 1–3, 2008. Disponível em: https://www.crystek.com/documents/appnotes/pierce-gateintroduction.pdf.

CHAVIER, L. F. Programação para arduino-primeiros passos. **Conceitos iniciais de programação para Arduíno**, 2013.

CSEWORLDONLINE. **A brief history of C++**. 2022. Disponível em: https://www.cseworldonline. com/cplusplus/cpp\_A\_Brief\_History\_of\_CPP.php.

ELETRONIC, N. Quartz crystal cuts: At, bt, sc, ct . . **Electronics Notes**, 2022. Disponível em: https://www.electronics-notes.com/articles/electronic\_components/quartz-crystal-xtal/ crystal-resonator-cuts-at-bt-sc-ct.php.

JR, L. E. F. Fundamentos de Comunicação Eletrônica-Volume 2. [S.I.]: AMGH Editora, 2009.

KARVINEN, K.; KARVINEN, T. Primeiros passos com sensores: perceba o mundo usando eletrônica, arduino e raspberry pi. [*S.l.*]: Novatec Editora, 2014.

KLECKERS, T. Como um transdutor de força piezoelétrico funciona. **HBM**, 5 2021. Disponível em: https://www.hbm.com/pt/7318/como-um-transdutor-de-forca-piezoeletrico-funciona.

LABSOLUTIONS. Microbalança de Cristal de quartzo QCM-i mini com medição de impedância. 2022. Disponível em: https://www.labsolutions.com.br/produtos/ microbalanca-de-cristal-de-quartzo-qcm-i-mini-com-medicao-de-impedancia/.

LIMA, G. T. de; MARSON, P. G.; SANTOS, H. D. Desenvolvimento de uma microbalança de cristal dequartzo – mcq experimental como ferramenta para oensino de física moderna. **Revista Brasileira de Ensino de Fisica**, Sociedade Brasileira de Fisica, v. 43, p. 1–9, 2021. ISSN 01024744.

MAURO, M. **OpenQCM test of Quartz Crystal in contact with liquid**. 2016. Disponível em: https://openqcm.com/openqcm-test-of-quartz-crystal-microbalance-in-contact-with-liquid.html.

MAURO, M. Openqcm community develops and shares the new electronic design using kicad. Quartz Crystal Microbalance QCMD with Dissipation Monitoring the first

scientific QCM entirely Open Source, 11 2018. Disponível em: https://openqcm.com/ openqcm-community-develops-and-shares-the-new-electronic-design-using-kicad.html.

METTLER-TOLEDO. Micro-weighing guide 10 steps to successful micro-weighing. 2016. Disponível em: https://www.mt.com/dam/non-indexed/po/labtec/03\_Micro\_Ultramicro/02\_Guide/XPR\_Micro\_Weighing\_Guide\_EN.pdf.

OLIVEIRA, C. L. V.; ZANETTI, H. A. P. Arduino Descomplicado-Como Elaborar Projetos de Eletrônica. [*S.I.*]: Saraiva Educação SA, 2015.

OPENQCM. OpenQCM WI2 software: Quartz Crystal Microbalance: The first scientific QCM entirely open: Quartz Crystal microbalance QCM-D with dissipation monitoring: The first scientific QCM entirely open source. 2022. Disponível em: https://openqcm.com/openqcm-wi2-software.

PEREIRA, A. I. A. **Estudos interdisciplinares: ciências exatas e da terra e engenharias 2**. Atena Editora, 2019. ISBN 9788572475877. Disponível em: https://www.atenaeditora.com.br/post-ebook?id=2565.

PINTO, E. M. Novos materiais nanoestruturadospara aplicaÇÕes electroquÍmicas. p. 29–30, 2010. Disponível em: https://estudogeral.uc.pt/handle/10316/15483.

PIRES, C. et al. QCM-D. 2020. Disponível em: http://www.biopol.ufpr.br/equipamentos/qcm-d/.

RICARTE, I. L. M. **Origens de C++ - Unicamp**. 2001. Disponível em: https://www.dca.fee. unicamp.br/cursos/POOCPP/node18.html.

SONGKHLA, S. N.; NAKAMOTO, T. Overview of quartz crystal microbalance behavior analysis and measurement. **Chemosensors**, MDPI, v. 9, n. 12, p. 350, 2021.

STEVAN, S. L.; SILVA, R. A. Automação e instrumentação industrial com Arduino: teoria e projetos. [*S.l.*]: Saraiva Educação SA, 2015.

VARELA, H.; MALTA, M.; TORRESI, R. M. Técnicas in situ de baixo custo em eletroquímica: a microbalança a cristal de quartzo. **Química Nova**, SciELO Brasil, v. 23, p. 664–679, 2000.

VERONESE, P. R. Osciladores. 2020. Disponível em: https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/ 5793526/mod\_resource/content/3/Osciladores.pdf.

VIG, J. R. Quartz crystal resonators and oscillators for frequency control and timing applications. a tutorial. **Nasa Sti/recon Technical Report N**, v. 95, p. 19519, 1994.

APÊNDICE A – Código utilizado no Arduino para captação de resultados da Microbalança e integração com interface visual OpenQCM Wi2

Listagem 1 – Código Arduíno parte 1

```
1
   / include library for frequency counting
 2
   #include <FreqCount.h>
 3
   // include EERPOM library
 4
   #include <EEPROM.h>
 5
   // include library for 12c communication protocol
   #include <Wire.h>
 6
 7
   // include library for MCP 9808 temperature sensor
   #include "Adafruit_MCP9808.h"
8
   // V1.0_T4
9
10
   // fixed "gate interval" time for counting cycles 1000us
11
   #define GATE
                   1000
   // current address in EEPROM series
12
13 #define ADDRESS SERIES 0
14
   // current address in EEPROM first number
15 #define ADDRESS NUMBERFIRST 1
16
   // current address in EEPROM second number
   #define ADDRESS_NUMBERSECOND 2
17
18
   // Create the MCP9808 temperature sensor object
19
   Adafruit_MCP9808 tempsensor = Adafruit_MCP9808();
20
   // QCM frequency by counting the number of pulses in a fixed time
21
   unsigned long frequency = 0;
22
   // temperature
23
   int temperature = 0;
24
25
   // boolean variable for debug
26
   boolean DEBUG = false;
27
28
   // print data to serial port
29
   void dataPrint(unsigned long Count, int Temperature) {
30
      Serial.print("RAWMONITOR");
31
      Serial.print(Count);
      Serial.print("_");
32
33
      Serial.print(Temperature);
34
      Serial.write(255);
35
   }
36
37
   // measure temperature
38
   int getTemperature(void) {
39
     int Temperature = 0;
40
      // Read temperature
41
      float c = tempsensor.readTempC();
42
      if (DEBUG) {
43
        Serial.print("Temperature");
44
        Serial.println(c);
45
     }
46
     Temperature = c * 10;
47
      return (Temperature);
48
   }
```

Listagem 2 – Código Arduíno continuação

```
1
   void setup() {
2
     // begin serial
3
     Serial.begin(115200);
     // init the frequency counter
4
5
     FreqCount.begin(GATE);
6
     // begin temperature sensor
7
     tempsensor.begin();
8
   }
9
10
   void loop() {
11
     // read the openQCM serial number at the connection
12
     if (Serial.available()) {
13
       int val = Serial.parseInt();
14
       if (val == 1) {
          byte valueSeries = EEPROM.read(ADDRESS_SERIES);
15
16
          byte valueNumberFirst = EEPROM.read(ADDRESS_NUMBERFIRST);
17
          byte valueNumberSecond = EEPROM. read (ADDRESS_NUMBERSECOND);
18
          Serial.print("SERIALNUMBER");
19
          Serial.print(valueSeries, DEC);
20
          Serial.print(valueNumberFirst, DEC);
21
          Serial.print(valueNumberSecond, DEC);
22
          Serial.write(255);
23
       }
24
     }
25
26
     // read quartz crystal microbalance frequency and temperature
27
     Serial.flush();
28
     // Waits for the transmission of outgoing serial data to complete.
29
     if (FreqCount.available())
30
     {
31
       unsigned long count = FreqCount.read();
                                                       // measure QCM frequency
32
       temperature = getTemperature();
                                             // measure temperature
33
       dataPrint(count, temperature); // print data
34
     }
35
   }
```

Fonte: Adaptado de OpenQCM (2022).