



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS - UFAM

FACULDADE DE TECNOLOGIA – FT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

ALEXANDRE KENNEDY PINTO SOUZA

DESENVOLVIMENTO DE POTENCIOSTATOS PARA
CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

MANAUS-AM

2016



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS - UFAM

FACULDADE DE TECNOLOGIA – FT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

ALEXANDRE KENNEDY PINTO SOUZA

DESENVOLVIMENTO DE POTENCIOSTATOS PARA
CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal do Amazonas, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica na linha de pesquisa de Microeletrônica e Sistemas Embarcados na área de concentração de Controle e Automação de Sistemas.

Orientador:

Prof. Dr. Carlos Augusto de Moraes Cruz

MANAUS –AM

2016

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

S729d Souza, Alexandre Kennedy Pinto
Desenvolvimento de potenciostatos para caracterização de células eletroquímicas / Alexandre Kennedy Pinto Souza. 2016
81 f.: il. color; 31 cm.

Orientador: Carlos Augusto de Moraes Cruz
Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Potenciostato. 2. Sensor Eletroquímico. 3. Voltametria Cíclica.
4. Célula Eletroquímica. I. Cruz, Carlos Augusto de Moraes II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

ALEXANDRE KENNEDY PINTO SOUZA

DESENVOLVIMENTO DE POTENCIOSTATOS PARA
CARACTERIZAÇÃO DE CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

Banca Examinadora

Prof. Dr. Carlos Augusto de Moraes Cruz
Universidade Federal do Amazonas - UFAM

Prof. Dr. Marcus Vinícius Pelegrini
Universidade de São Paulo- USP

Prof^a. Dr^a. Greicy Costa Marques
Universidade Federal do Amazonas - UFAM

Agradecimentos

- Toda honra, glória e louvor, seja dado primeiramente a Deus, pela sua infinita graça concedida.
- Aos meus pais que são os maiores exemplos da minha vida, que com muito esforço e dedicação souberam mostrar o melhor caminho a ser trilhado neste mundo, através da educação e muito amor dados a mim.
- Aos meus irmãos e família sempre atenciosos e pessoas muito valorosas das quais me orgulho muito.
- Ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos Augusto, pela compreensão, amizade e confiança depositada, sendo um grande mestre, com quem aprendo por demais.
- Aos amigos Luciano Lourenço e Daniel Rocha (Happy) pela parceria e amizade desde o tempo de graduação.
- Ao Instituto Senai de Inovação em Microeletrônica_ISI-AM e todos os seus membros que proporcionaram as condições favoráveis e necessárias para a finalização do projeto.
- E a todos os amigos que de alguma forma ajudaram-me neste percurso.

“A simplicidade é o último grau da sofisticação”

(Leonardo da Vinci)

Resumo da Dissertação apresentada à UFAM como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Elétrica

DESENVOLVIMENTO DE POTENCIOSTATOS PARA CARACTERIZAÇÃO DE
CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

Alexandre Kennedy Pinto Souza

Orientador: Prof. Dr Carlos Augusto de Moraes Cruz

Programa: Pós-Graduação em Engenharia Elétrica

Dispositivos eletrônicos voltados para aplicações na área de instrumentação eletrônica no ramo de pesquisas em química analítica possuem grande interesse de desenvolvimento, nos campos de pesquisas relacionados ao meio acadêmico, assim como, no ambiente industrial. Com o objetivo de extrair informações e dados relevantes de compostos químicos, tanto do ponto de vista qualitativo, bem como do ponto de vista quantitativo, faz-se necessário em análises eletroquímicas, à presença de sensores eletroquímicos específicos conectados a circuitos eletrônicos, formando desta maneira sistemas eletroquímicos, projetados com a função de processar e extrair informações de dados relacionados aos efeitos físico-químicos, que ocorrem na superfície do sensor, devido a reações na substância ou composto químico de interesse em determinada análise. Este trabalho aborda a pesquisa, estudo e desenvolvimento de topologias de circuitos eletrônicos, conhecidos como potenciostato, tendo por tarefa o condicionamento de sinais elétricos provenientes de um sensor eletroquímico, designado de célula eletroquímica de três eletrodos. Os resultados demonstrados neste trabalho estão concentrados no levantamento de gráficos de sinais elétricos de tensões e correntes, relacionados diretamente a parâmetros químicos de uma amostra em análise, sendo estes resultados obtidos através de testes experimentais, aplicando o método de voltametria cíclica. Foram realizados testes experimentais com as topologias de circuitos conectados a uma célula, para a análise dos dados obtidos e validação das topologias de circuitos de potenciostatos propostos.

Palavras-chave: Potenciostato. Sensor Eletroquímico. Voltametria Cíclica.

Abstract of Dissertation presented to UFAM as a partial fulfilment of the requirements for the degree of Master in Eletrical Engineering

DEVELOPMENT OF POTENTIOSTAT FOR CHARACTERIZATION OF
ELECTROCHEMICAL CELLS

Alexandre Kennedy Pinto Souza

Advisor: Prof. Dr. Carlos Augusto de Moraes Cruz

Department: Post Graduate in Electrical Engineering

Electronic devices for applications in the field of electronic instrumentation in the offshoot of analytical chemistry research have great interest in the field of research related to the academic environment, as well as in the industrial environment. With the objective of extracting information and relevant data of chemical compounds, both from the qualitative point of view, as well as from the quantitative point of view, it is necessary in electrochemical analyzes, the presence of specific electrochemical sensors connected to electronic circuits, thus forming Electrochemical systems designed with the purpose of processing and extracting data information related to the physico-chemical effects occurring on the surface of the sensor due to reactions in the chemical substance or compound of interest in a particular analysis. This work deals with the research, study and development of topologies of electronic circuits, known as potentiostat, having as main objective, the task of conditioning of electrical signals from an electrochemical sensor, called electrochemical cell of three electrodes. The results demonstrated in this work are concentrated in the graphs of electrical voltages and currents, directly related to the chemical parameters of a sample under analysis, being these results obtained through experimental tests, applying the cyclic voltammetry method. Experimental tests were performed with circuit topologies connected to a cell, for the analysis of data obtained and validation of proposed potentiostat circuit topologies.

Keywords: Potentiostat. Electrochemical Sensor. Cyclic Voltammetry..

Lista de Figuras

Figura 1: Esquemático de uma Célula Eletroquímica de Três Eletrodos.....	16
Figura 2: Célula Eletroquímica de Três Eletrodos Real.....	17
Figura 3: Representações Célula Eletroquímica: (a) Símbolo da Célula Eletroquímica; (b) Esquemático Circuito Elétrico aproximado da Célula [18].	17
Figura 4: Configurações de Potenciostatos: (a) Configuração de Potenciostato Eletrodo de Trabalho aterrado; (b) Configuração de Potenciostato com Contra Eletrodo aterrado.	19
Figura 5: Sistema de um Potenciostato Completo [9].	20
Figura 6: Tipos de Voltametrias [5].	22
Figura 7: Exemplo de Forma de onda Triangular utilizada em Voltametria Cíclica.	23
Figura 8: Voltamograma para Ferricianeto de Potássio $K_3Fe(CN)_6$ [5].	25
Figura 9: Diagrama do Projeto do Potenciostato acoplado a Célula Eletroquímica [17].	28
Figura 10: Topologia de transistores para cada Amplificador do Potenciostato [17].	28
Figura 11: Topologia de transistores para cada Amplificador do Potenciostato [17].	28
Figura 12: Voltamograma Cíclico de Ferricianeto de Potássio [17].	29
Figura 13: Voltamograma Cíclico analisando variações de glicose [12].	30
Figura 14: Diagrama Amplificador Operacional	32
Figura 15: Amplificador Operacional Conectado a Célula Eletroquímica.	32
Figura 16: Diagrama em blocos associado ao Circuito <i>Current Conveyor</i>	34
Figura 17: Esquemático do Circuito <i>Current Conveyor</i>	34
Figura 18: Esquemático Potenciostato AOP_CCI-_V1.....	36
Figura 19: Diagrama em Blocos Potenciostato AOP_CCI-_V1.....	38
Figura 20: Esquemático de Circuito Integrado CD4007UBE.....	39
Figura 21: Circuito Integrado CD4007UBE.	39
Figura 22: Diagrama Esquemático Potenciostato AOP_CCI-_V1 projetado com CI CD4007UBE.	40
Figura 23: Layout Circuito AOP_CCI-_V1.....	41
Figura 24: Vista Frontal Circuito Potenciostato AOP_CCI-_V1.....	42
Figura 25: Vista posterior circuito AOP_CCI-_V1	42
Figura 26: Esquemático de Circuito Potenciostato AOP_CCI-_V2	43
Figura 27: Diagrama em Blocos Potenciostato AOP_CCI-_V2.....	45
Figura 28: Diagrama esquemático dos Blocos Potenciostato AOP_CCI-_V2	46
Figura 29: Layout Potenciostato AOP_CCI-_V2.....	46
Figura 30: Vista Frontal Placa Potenciostato AOP_CCI-_V2.....	47
Figura 31: Vista Posterior Placa Potenciostato AOP_CCI-_V2.....	47
Figura 32: Esquemático Potenciostato AOP_CCI-_V3.....	48
Figura 33: Diagrama em Blocos Potenciostato AOP_CCI-_V3.....	50
Figura 34: Diagrama esquemático dos Blocos Potenciostato AOP_CCI-_V3	51
Figura 35: Layout Potenciostato AOP_CCI-_V3.....	51
Figura 36: Vista Frontal Placa Potenciostato AOP_CCI-_V3.....	52
Figura 37: Vista Posterior Potenciostato AOP_CCI-_V3.....	52
Figura 38: Configuração da plataforma de testes do Potenciostato AOP_CCI-_V1.....	54
Figura 39: Potenciostato @AUTOLAB_PGSTAT320N.....	55

Figura 40: Voltamogramas AOP_CCI-V1 e PGSTAT320N sobrepostos com uma concentração de 5 mmol/L de Ferricianeto de Potássio, aplicando-se uma velocidade de varredura de 25 mV/s.	56
Figura 41: Voltamogramas AOP_CCI-V1 e PGSTAT320N sobrepostos com uma concentração de 10 mmol/L de Ferricianeto de Potássio, aplicando-se uma velocidade de varredura de 25 mV/s.	56
Figura 42: Curva de Calibração Ferricianeto de Potássio relacionando Concentração do Analito e Corrente de Pico dos Voltamogramas.	58
Figura 43: Voltamograma Potenciostato AOP_CCI-V1 com uma concentração de 10mmol/L de Ferricianeto de Potássio com três velocidades de varreduras.	59
Figura 44: Voltamograma Potenciostato PGSTAT320N variando-se a Velocidade de Varredura	60
Figura 45: Curva de calibração da relação entre as Corrente de Pico positivas dos voltamogramas exibidos nas Figuras 43 e 44, e a raiz quadrada da velocidade de varredura das formas de onda de tensões aplicadas aos circuitos de potenciostatos.	61
Figura 46: Setup de Testes topologia Potenciostato AOP_CCI-V2	62
Figura 47: Voltamogramas AOP_CCI-V2 e PGSTAT320N sobrepostos com concentração de 5 mmol/L de Ferricianeto de Potássio aplicando-se uma velocidade de varredura de 25 mV/s.	63
Figura 48: Voltamogramas AOP_CCI-V2 e PGSTAT320N sobrepostos com concentração de 10 mmol/L de Ferricianeto de Potássio aplicando-se uma velocidade de varredura de 25 mV/s.	63
Figura 49: Curva de calibração da relação entre as Corrente de Pico positivas dos voltamogramas exibidos nas Figuras 47 e 48 e concentração de Ferricianeto de Potássio em análise.	64
Figura 50: Voltamograma Potenciostato PGSTAT320N variando-se a Velocidade de Varredura	65
Figura 51: Voltamograma Potenciostato AOP_CCI-V2 com uma concentração constante de Ferricianeto de Potássio e quatro Velocidades de Varredura	66
Figura 52: Voltamograma Potenciostato AOP_CCI-V2 com uma concentração constante de Ferricianeto de Potássio e quatro Velocidades de Varredura	67
Figura 53: Setup de Testes Potenciostato AOP_CCI-V3	68
Figura 54: Voltamogramas AOP_CCI-V3 e PGSTAT320N sobrepostos, com uma concentração de 5 mmol/L de Ferricianeto de Potássio, aplicando-se uma velocidade de varredura de 25 mV/s.	68
Figura 55: Voltamogramas AOP_CCI-V3 e PGSTAT320N sobrepostos, com uma concentração de 10 mmol/L de Ferricianeto de Potássio, aplicando-se uma velocidade de varredura de 25 mV/s.	69
Figura 56: Curva de calibração da relação entre as Corrente de Pico positivas dos voltamogramas exibidos nas Figuras 54 e 55 e a raiz quadrada da velocidade de varredura das formas de onda de tensões aplicadas aos circuitos de potenciostatos	70
Figura 57: Voltamograma Potenciostato PGSTAT320N variando-se a Velocidade de Varredura.	71
Figura 58: Voltamograma Potenciostato AOP_CCI-V3 com uma concentração constante de Ferricianeto de Potássio e quatro Velocidades de Varredura.	71
Figura 59: Voltamograma Potenciostato AOP_CCI-V3 com uma concentração constante de Ferricianeto de Potássio.	72

Lista de Tabelas

Tabela 1: Pontos Relevantes Potenciostato AOP_CCI-_V1.	37
Tabela 2: Dimensões Transistores Potenciostato AOP_CCI-_V1.....	37
Tabela 3: Blocos Funcionais Potenciostato_AOP_CCI-_V1.	38
Tabela 4: Pontos Relevantes Potenciostato AOP_CCI-_V2	43
Tabela 5: Razão de Aspecto (W/L) dos Transistores Potenciostato AOP_CCI-_V2	44
Tabela 6: Blocos Funcionais Potenciostato AOP_CCI-_V2	44
Tabela 7: Pontos Relevantes Potenciostato AOP_CCI-_V3	48
Tabela 8: Razão de Aspecto (W/L) dos Transistores do Potenciostato da figura 31	49
Tabela 9: Blocos Funcionais Potenciostato AOP_CCI-_V3	49
Tabela 10: Parâmetros Forma de Onda Triangular	55

Sumário

Capítulo 1

INTRODUÇÃO	10
1.1 JUSTIFICATIVA E MOTIVAÇÕES.....	12
1.2 OBJETIVOS DA DISSERTAÇÃO.....	13
1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO	14

Capítulo 2

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	15
2.1 SENSORES ELETROQUÍMICOS	15
2.1.1 Célula Eletroquímica de Três Eletrodos	16
2.2 POTENCIOSTATO	18
2.3 MÉTODOS DE VOLTAMETRIA	21
2.3.1 Voltametria Cíclica.....	23
2.4 ARQUITETURAS DE POTENCIOSTATOS EM TECNOLOGIA CMOS NO ESTADO DA ARTE.....	27
2.4.1 CMOS Potentiostat for Chemical Sensing Applications [17]	27
2.4.2 An integrated Potentiostat With an Electrochemical Cell Using Thin-Film Transistors [12].....	29

Capítulo 3

3 TOPOLOGIAS DE CIRCUITOS DE POTENCIOSTATOS PROPOSTOS	31
3.1 PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DO POTENCIOSTATO	31
3.2 TOPOLOGIAS DE CIRCUITOS DE POTENCIOSTATOS	35
3.2.1 Potenciostato AOP_CCI- V1	36
3.2.2 Potenciostato AOP_CCI- V2	42
3.2.3 Potenciostato Discreto AOP_CCI- V3	48

Capítulo 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	53
---------------------------------	----

4.1 ANÁLISES ELETROQUÍMICAS.....	53
4.2 Voltametria Cíclica para o Potenciostato AOP_CCI-_V1.....	54
4.3 Voltametria Cíclica Potenciostato AOP_CCI-_V2.....	62
4.4 Voltametria Cíclica Potenciostato AOP_CCI-_V3.....	68
CONCLUSÃO.....	74
TRABALHOS FUTUROS	75
REFERÊNCIAS	76

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Os estudos envolvendo fenômenos relacionados a Eletroquímica tiveram seu início na Itália, ao final do século XVIII(1791), quando Luigi Galvani (1737 – 1798) encostando acidentalmente certas lâminas metálicas em terminações nervosas de um sapo enquanto o dessecava, percebeu contrações musculares devido a passagem de corrente elétrica que fluía através dos tecidos nervosos do animal. Anos mais tarde em 1800, Alessandro Volta (1745-1827), relatou em uma carta enviada à *Royal Society* em Londres que ao unir placas de zinco e prata por uma pasta e mergulhá-las em uma solução salina, observara um fluxo de energia através do empilhamento dos metais. Uma das grandes das grandes contribuições para área de Eletroquímica foi dada pelo grande cientista inglês Michael Faraday (1791-1867), quando em 1834 estabeleceu as leis estequiométricas demonstrando o importante papel de uma substância eletrolítica em pilhas de metais. Algum tempo depois, já no século XX, Debye (1884-1966) e Huckel (1896-1980), estabeleceram a primeira teoria válida para descrever a condutividade de soluções iônicas [1] [2] [3].

Baseando-se em princípios e fenômenos físico-químicos observados ao longo do tempo, surgiram diversas aplicações envolvendo parâmetros elétricos de materiais tais como condutividade, corrente elétrica e potencial, sendo relacionados diretamente à propriedades ou mesmo concentrações de certos compostos químicos nas soluções eletrolíticas em estudo [2].

Desde as primeiras configurações experimentais que envolviam metais condutores simples e soluções eletrolíticas aos dias atuais, onde se pode encontrar a presença de dispositivos eletrônicos de medidas robustos e otimizados, constata-se que os sistemas eletroquímicos vêm adquirindo substanciais contribuições não somente da Química Analítica, com métodos eletroquímicos sendo aperfeiçoados, mas também da Engenharia Elétrica no campo da Instrumentação Eletrônica e no ramo mais específico da Microeletrônica, com o desenvolvimento de componentes miniaturizados robustos e versáteis, com o nível de integração elevado e baixo custo, tornando sistemas eletrônicos inicialmente complexos em equipamentos portáteis de fácil manuseio e uso em qualquer situação [4].

Cientistas realizam medições em sistemas eletroquímicos por diversas razões. Os interesses podem estar diretamente relacionados à obtenção de dados termodinâmicos sobre uma determinada reação, níveis de instabilidade intermediária para o estudo e taxas de decaimento de radicais livres, observando suas propriedades espectroscópicas, estudo e análise de uma solução pelo monitoramento de íons de metais ou espécies químicas orgânicas, nestes exemplos os métodos eletroquímicos são empregados como ferramenta de estudos em sistemas eletroquímicos levando em conta a natureza e efeitos espectroscópicos observados experimentalmente [5].

Basicamente sensores eletroquímicos respondem a compostos químicos ou espécies químicas de interesse, através do surgimento de uma corrente elétrica sendo proporcional a concentração da amostra química em análise.

Sensores eletroquímicos conectados a dispositivos eletrônicos, formam os sistemas eletroquímicos para medidas, são amplamente utilizados em muitas áreas incluindo a indústria alimentar, monitoramento ambiental, controle de produtos farmacêuticos usados na análise de combustíveis, monitoramento e controle compostos orgânicos [3][6]. Os sensores eletroquímicos aplicados neste contexto apresentam-se com boa sensibilidade e seletividade na detecção de espécies químicas, biológicas tais como oxigênio, a glicose, metais tóxicos [6].

Existe um interesse crescente em pesquisa, desenvolvimento e inovação no uso de sensores eletroquímicos integrados a dispositivos portáteis para análise eletroquímica, sendo denominados na literatura científica como potenciostatos. Podem-se citar dois exemplos: Dispositivos portáteis de potenciostatos utilizados para detectar metais tóxicos em águas naturais e microssistemas implantáveis usados para o monitoramento e concentração de compostos biológicos, tais como o oxigênio, glicose e colesterol presentes no sangue humano [6].

Os processos abordados na análise instrumental no escopo de química analítica focam em observações levando-se em consideração efeitos elétricos e químicos. Estes processos ocorrem nas interfaces dos eletrodos e soluções eletrolíticas, onde há presença de um condutor iônico, representado pela solução eletrolítica e um condutor elétrico sólido, indicado pelo eletrodo no qual se processa uma determinada reação química [6].

O sistema eletroquímico de interesse abordado neste trabalho envolve um conjunto formado por um sensor eletroquímico de três eletrodos, denominado na literatura científica

como Célula Eletroquímica de Três Eletrodos, um dispositivo eletrônico de medição ou circuito de condicionamentos de sinais elétricos, denominado de potenciostato, responsável por realizar o controle sobre a os sinais elétricos de uma célula eletroquímica e por fim um composto ou substância química em análise denominada de analito para observações e testes como as topologias de circuitos propostos. O circuito que realiza o condicionamento de sinais elétricos deste sensor específico é comumente denominado de potenciostato. O objeto central deste projeto está diretamente relacionado ao desenvolvimento de topologias de circuitos elétricos de potenciostatos.

1.1 JUSTIFICATIVA E MOTIVAÇÕES

O trabalho de pesquisa desta dissertação está fundamentado em estudos nas áreas correlacionadas de Eletroquímica, Química Analítica, Instrumentação Eletrônica e Microeletrônica, tendo por objetivo, realizar a abordagem e implementação de topologias de circuitos eletrônicos voltados para análise de um composto químico específico, aplicando-se métodos de voltametria cíclica a um determinado sistema eletroquímico. Há o interesse em implementações das topologias de circuitos, tanto em tecnologia de circuitos integrados, em escala submicrométrica num determinado processo de fabricação CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor), assim como no desenvolvimento de sistemas eletrônicos com o uso de componentes discretos e desenvolvimento de placas de circuitos impressos.

O estudo e desenvolvimento das topologias de circuitos eletrônicos de potenciostatos estão vinculados diretamente em envolver duas linhas de pesquisas sendo uma área de abordagem a Engenharia Elétrica, mais especificamente a instrumentação eletrônica e microeletrônica e o ramo de análises em analitos na área de química analítica.

As motivações do trabalho estão diretamente relacionadas com a busca e abordagem minuciosa sobre circuitos eletrônicos que tem aplicações em análise e métodos eletroquímicos de voltametria cíclica, com a finalidade de observar e conseguir estimar níveis de concentrações de um determinado composto químico através de sinais elétricos avaliados experimentalmente com uma célula eletroquímica de três eletrodos.

1.2 OBJETIVOS DA DISSERTAÇÃO

Objetivo deste projeto consiste da pesquisa e desenvolvimento de topologias de circuitos discretos de Potenciostatos, realizando o condicionamento de sinais elétricos de uma célula eletroquímica de três eletrodos, imersos em uma solução eletrolítica contendo um composto químico específico para análise de uma reação química de oxirredução.

Objetivos Específicos do Projeto de Dissertação

Os objetivos específicos do trabalho são os seguintes:

- A elaboração de topologias de circuitos eletrônicos de Potenciostatos, através do fluxo de projetos de circuitos discretos, e implementação física através da confecção de Placas de Circuitos Impressos (PCI).
- Investigação e realização de uma análise e levantamento de gráficos e curvas de calibração dos circuitos propostos, através de plataforma de simulações de circuitos elétricos, inferindo a respeito da topologia mais adequada e eficiente para o projeto.
- Análise da Reação de Oxirredução em uma amostra química ou analito específico, através dos circuitos de potenciostatos implementados fisicamente, utilizando-se de métodos voltamétricos eletroquímicos particulares que compreendem da aplicação de sinais elétricos de tensão entrada dos circuitos, realizando levantamento de Voltamogramas dos ensaios, relacionando parâmetros químicos de uma espécie química particular aos sinais elétricos medidos.

1.3 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

O texto de dissertação está organizado da seguinte forma:

No Capítulo 2, estão descritos os fundamentos teóricos utilizados na dissertação para elaboração do projeto dos circuitos de potenciostato bem como do sistema eletroquímico de medida em sua totalidade. Primeiramente foram abordados os conceitos referentes ao sensor eletroquímico, denominado de célula eletroquímica de três eletrodos, utilizada no projeto. Em seguida são descritos os conceitos referentes ao circuito eletrônico de um potenciostato, sendo principal alvo de análise e desenvolvimento para o trabalho. Após isso, foram descritos conceitos relacionados ao método eletroquímico adotado para o projeto, denominado de Voltametria Cíclica, para análise dos testes realizados com o elemento sensor conectado aos circuitos de potenciostatos desenvolvidos. Por fim foram demonstrados alguns trabalhos no estado da arte de esquemáticos de circuitos elétricos de potenciostatos e resultados.

No Capítulo 3 são demonstradas as contribuições desta dissertação, sendo apresentados os circuitos eletrônicos de potenciostatos propostos, projetados através do fluxo de projetos de circuitos discretos. Neste capítulo são apresentados três topologias de circuitos e suas particularidades, sendo evidenciados detalhadamente todos os pontos relevantes dos circuitos. Além disso, serão exibidos os layouts dos circuitos implementados fisicamente através de Placas de Circuito Impresso (PCI).

No capítulo 4 estão exibidos os setup's de testes dos circuitos e os resultados experimentais de análises eletroquímicas realizadas com as topologias de potenciostato propostos acoplados a uma célula eletroquímica de três eletrodos. Nesta etapa demonstram-se todos gráficos de comparações com resultados das topologias de potenciostatos propostos com curvas de gráficos, obtidos através de um potenciostato comercial, avaliando desta forma o correto funcionamento dos circuitos projetados e validando os dados obtidos.

E finalizando a dissertação são apresentados as conclusões e considerações finais.

Capítulo 2

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Em sistemas eletroquímicos, um dos maiores interesses presentes em análises químicas, reside no fato de entender por completo os processos e fatores que afetam o transporte de cargas numa interface, contendo um condutor eletrônico (eletrodos) e um condutor iônico (eletrólito) [5].

O sistema eletroquímico de relevância abordado neste trabalho envolve um conjunto formado por um elemento sensor ou transdutor eletroquímico, denominado de célula eletroquímica de três eletrodos, um dispositivo eletrônico específico para realizar o controle dos potenciais elétricos dos eletrodos da célula, chamado de Potenciostato, e uma amostra ou composto químico de interesse para análise, denominado de analito. Além disso, foi escolhido um método eletroquímico específico em análises eletroquímicas, para a obtenção de informações qualitativas e quantitativas referente a propriedades e parâmetros químicos de uma solução eletrolítica contendo uma espécie química específica. Nas seções a seguir são descritos os detalhes de cada parte do sistema eletroquímico em questão.

2.1 SENSORES ELETROQUÍMICOS

Sensores são dispositivos capazes de detectar sinais ou receber estímulos de natureza física ou química. Os sensores eletroquímicos baseiam-se em reações de transferência de carga (processos faradâicos) ou em fenômenos de migração de cargas (processos não-faradâicos) [7]. De acordo com natureza do sensor classificam-se em sensores ou biossensores e podem ser classificados da seguinte maneira [7].

- Potenciométricos: Baseiam-se na medida do potencial elétrico gerado na interface solução/sensor, estando presentes na solução as espécies aptas a interagir com a superfície do sensor. Eletrodos de íons-seletivos são um exemplo deste tipo de sensor [8].
- Condutométricos: baseiam-se na medida de condutividade elétrica. Estes sensores formam a base de semicondutores para gases [15].
- Amperométricos: São sensores que se baseiam na medida da corrente. Nesta técnica aplica-se um potencial fixo para ativar em um analito o processo de redox numa célula eletroquímica [15].

- Voltamétricos: São muito úteis em análises quantitativas e qualitativas na caracterização e estudo de reações de redução e oxidação. Nesta técnica monitoram-se os níveis de corrente em função do potencial. A faixa de varredura é escolhida de acordo com o objetivo, sendo que para análises quantitativas quanto menor e mais próximo de zero for o potencial, menores são os níveis de problemas relacionados a interferências externas [15].

No presente trabalho o sensor eletroquímico específico no qual serão feitas as análises eletroquímicas denomina-se de célula eletroquímica de três eletrodos, classificando-se como um sensor eletroquímico voltamétrico. Para a execução do trabalho utilizou-se de um modelo de circuito elétrico para fins de simulações, e uma célula eletroquímica de três eletrodos real para testes experimentais.

2.1.1 Célula Eletroquímica de Três Eletrodos

A célula eletroquímica utilizada no projeto é constituída de três condutores elétricos chamados de eletrodos, imersos em uma solução adequada de um eletrólito contendo uma amostra química em análise, chamada de analito [9].

Um Sensor Eletroquímico de Três Eletrodos ou Célula Eletroquímica de Três Eletrodos possui três terminais condutores denominados: Eletrodo de Trabalho (WE), Eletrodo Auxiliar ou Contra-Eletrodo (CE) e Eletrodo de Referência (RE) [5]. Na Fig. 1 é demonstrado um esquemático de uma célula de três eletrodos, e na Fig. 2 é uma célula eletroquímica real. A representação simbólica é o circuito elétrico aproximado da célula é exibido na figura 3.

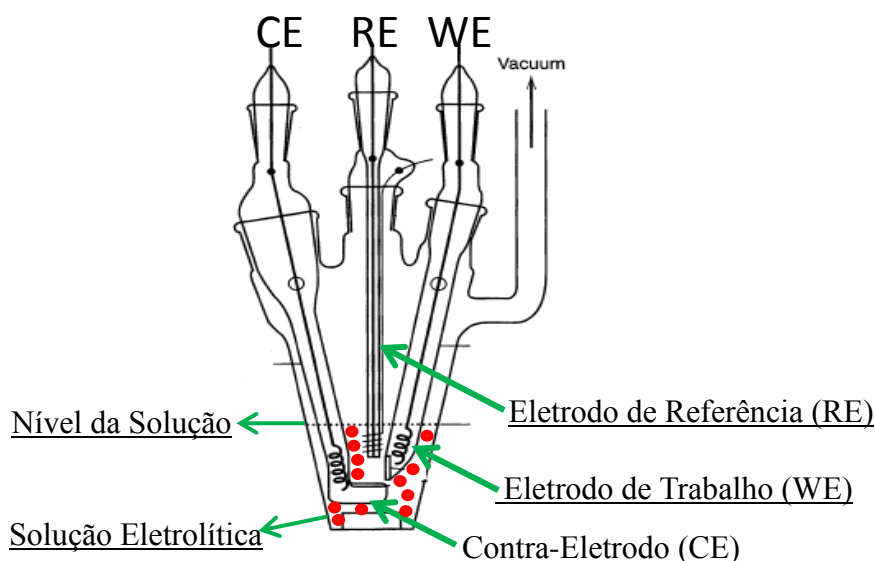


Figura 1: Esquemático de uma Célula Eletroquímica de Três Eletrodos.

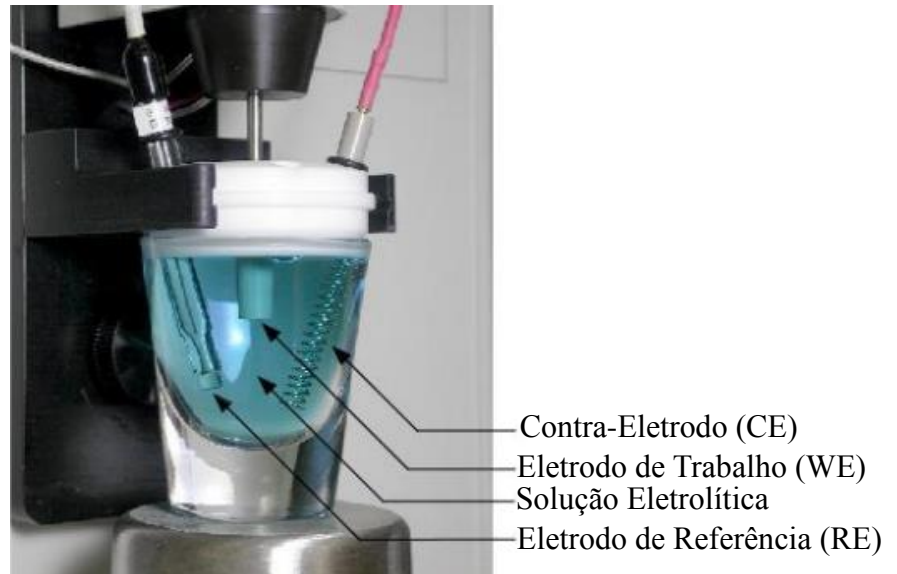


Figura 2: Célula Eletroquímica de Três Eletrodos Real.

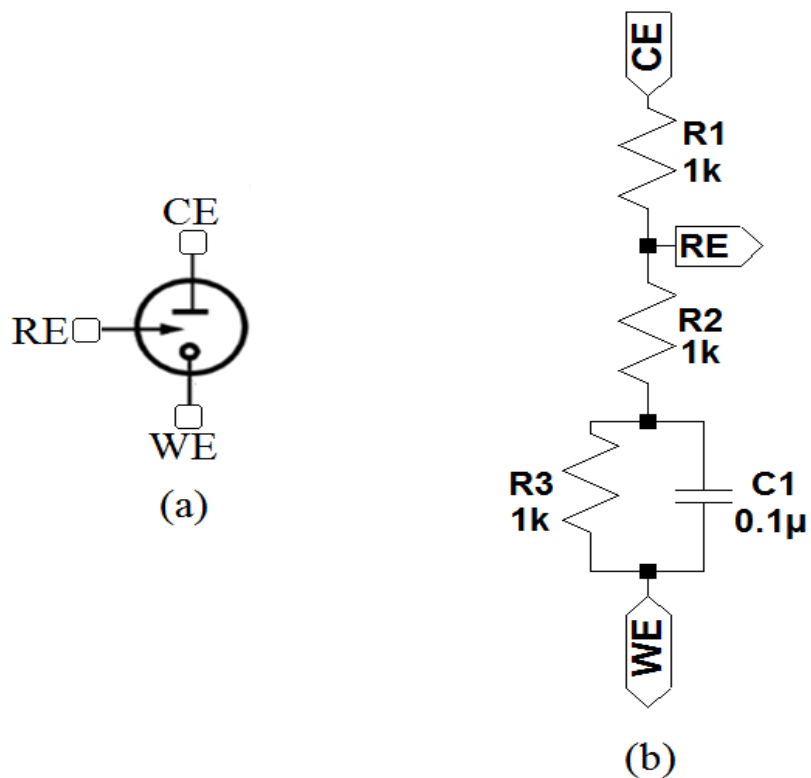


Figura 3: Representações Célula Eletroquímica: (a) Símbolo da Célula Eletroquímica; (b) Esquemático Circuito Elétrico aproximado da Célula [18].

Cada Eletrodo da célula eletroquímica possui uma funcionalidade específica. No eletrodo **WE**, é o local da célula eletroquímica, onde ocorrem as reações de oxidação e

redução na solução eletrolítica em análise. O eletrodo **RE** tem por função realizar a medida de potencial da solução e o **CE** é um condutor inerte em geral de platina com a tarefa de fornecer uma corrente para a célula eletroquímica fluindo até o **WE**.

2.2 POTENCIOSTATO

O dispositivo eletrônico de medida comumente utilizado em análises químicas, conectado a sensores eletroquímicos consiste de um potenciostato, com a finalidade específica de realizar o controle dos potenciais que surgem nos eletrodos de uma célula eletroquímica, com o auxílio de outros dispositivos eletrônicos, realizando estímulos de tensões a entrada dos sistemas eletroquímicos, monitorando os sinais de potencial e corrente que surgem nos eletrodos de uma célula eletroquímica. Em instrumentação eletroquímica moderna, potenciostatos compostos de amplificadores operacionais auxiliam no condicionamento de sinais elétricos provenientes de células eletroquímicas [5].

Potenciostatos são instrumentos eletrônicos que controlam a diferença de potencial entre os eletrodos **WE** e **RE** de uma célula eletroquímica, fornecendo uma corrente que percorre a célula eletroquímica, através do **CE**. Em grande parte das aplicações, o potenciostato compõem-se de um conjunto de amplificadores operacionais, efetuando a medida da corrente que flui entre o **CE** e o **WE** [5] [10].

Basicamente o potenciostato possui duas funções principais: (a) Regular a diferença de potencial entre **WE** e **RE**; (b) Fazer a medida da corrente que flui através de **CE** e **WE**. Cada uma destas funções pode ser executada com diferentes disposições dos circuitos de Potenciostatos.

As configurações existentes de potenciostato encontrados na literatura, conectados a célula eletroquímica de três eletrodos, apresentam-se de três formas: **WE** aterrado, **RE** aterrado e **CE** aterrado [11]. As configurações **WE** aterrado e **CE** aterrado são as que mais se utilizam sendo demonstradas na Fig. 4 (a) e Fig. 4 (b).

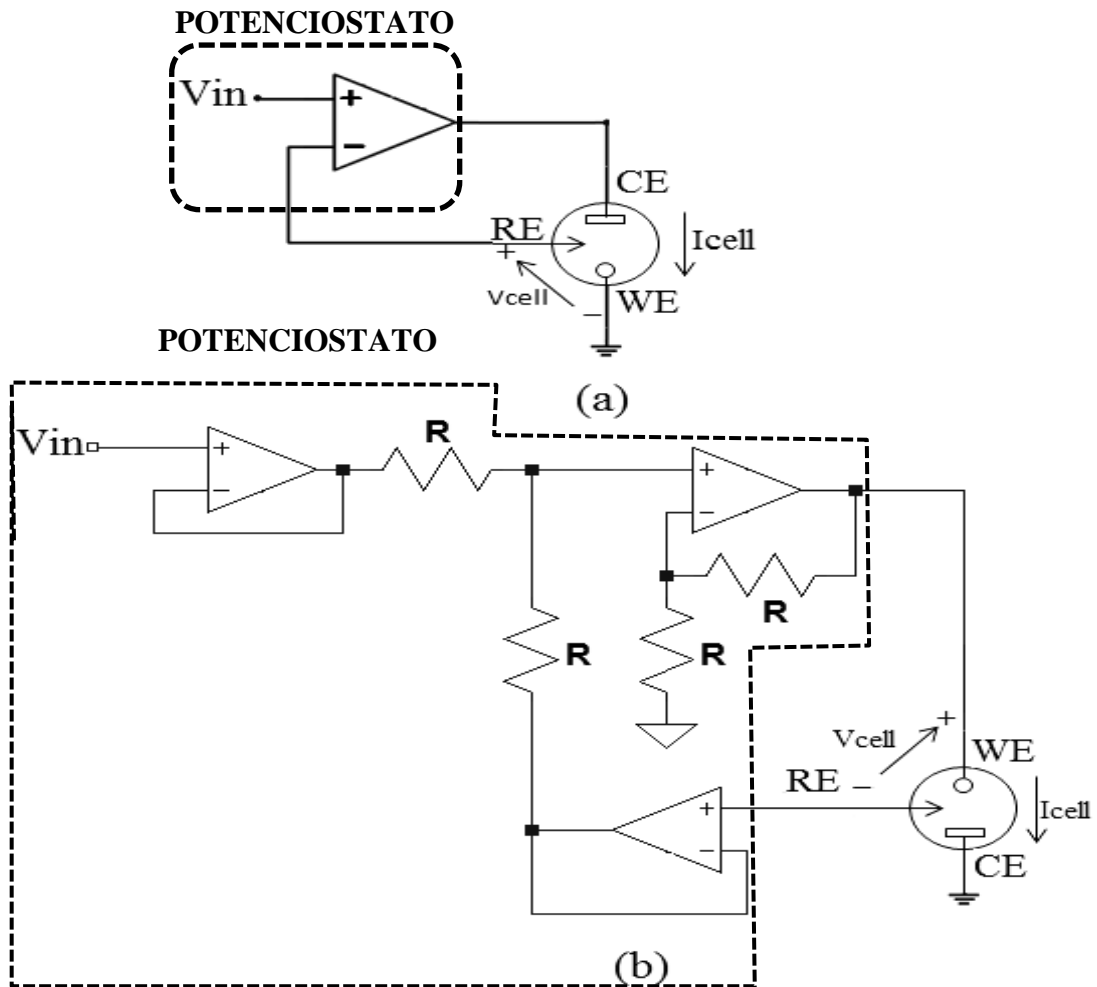


Figura 4: Configurações de Potenciostatos: (a) Configuração de Potenciostato Eletrodo de Trabalho aterrado; (b) Configuração de Potenciostato com Contra Eletrodo Aterrado.

Nas Fig. 4(a) e 4(b), a classificação da configuração do potenciostato depende exclusivamente da forma com que se conecta a célula eletroquímica a determinados potenciais conforme citado acima.

Nas Figuras 4(a) e 4(b), observa-se a diferença de potencial entre dois eletrodos e a direção do fluxo de corrente através da célula. O objetivo principal destas configurações de potenciostato constitui-se em fazer com que a diferença de potencial elétrico sobre os eletrodos WE e RE varie linearmente com o tempo de acordo com o sinal de entrada aplicado ao sistema.

Os Amplificadores Operacionais que compõem a estrutura interna dos circuitos de potenciostatos são úteis, tanto no controle de potenciais, bem como na medida de corrente que flui através da célula eletroquímica.

Na Fig. 5 está exibido um sistema eletroquímico bem mais completo realizando as duas principais funções do potenciostato. Há presença de uma fonte de sinal de tensão

controlado, aplicando um estímulo a entrada do sistema, e sistema de aquisição de dados para o processamento das informações provenientes do processo.

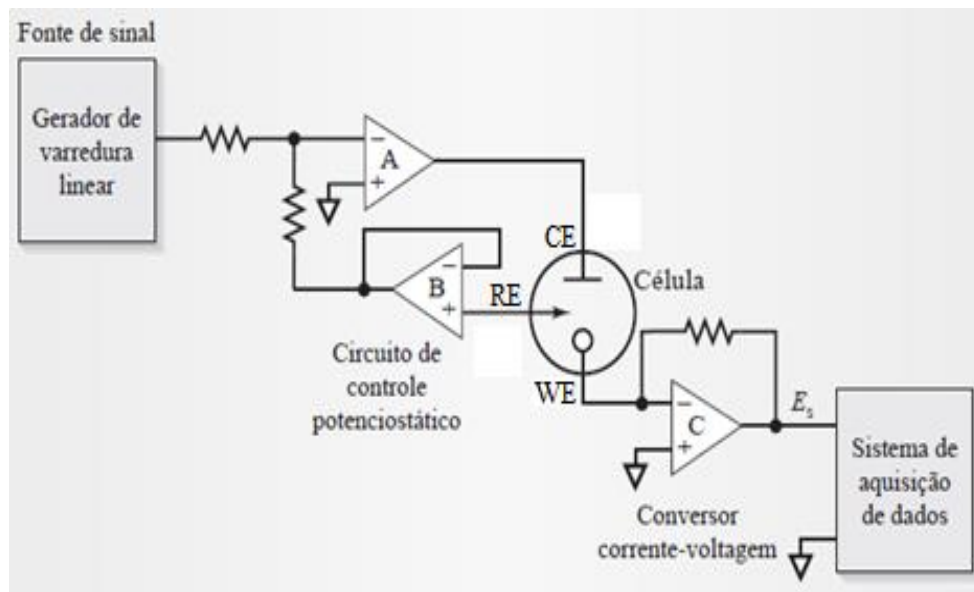


Figura 5: Sistema de um Potenciostato Completo [9].

O amplificador operacional C exibido na Fig. 5, foi incluído ao sistema para monitorar a corrente elétrica fluindo através da célula, convertendo-a em uma tensão. O valor da corrente pode ser calculado através da razão entre o valor do resistor conectado ao componente e do valor de tensão que surge sobre o mesmo devido a passagem do fluxo de corrente na saída do circuito.

Há um grande interesse no desenvolvimento de estruturas de potenciostato implementados em circuitos integrados no processo de fabricação CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor). Um dos grandes interesses no desenvolvimento de dispositivos em escalas submicrométricas reside no aumento de funcionalidades integradas em uma área relativamente pequena aliado ao menor consumo de energia desses dispositivos [12].

Diversos Potenciostatos em tecnologia CMOS foram introduzidos ao longo da década passada e em anos recentes, com várias funcionalidades e desempenho para atender aplicações específicas [10] [12] [13].

2.3 MÉTODOS DE VOLTAMETRIA

Os métodos eletroanalíticos voltamétricos fazem uso de propriedades elétricas mensuráveis (corrente elétrica, diferenças de potencial, acúmulo interfaciais de carga, entre outros) a partir de fenômenos nos quais uma espécie redox interage fisicamente e/ou quimicamente com os demais componentes do meio, ou mesmo com interfaces. Uma gama variada de técnicas eletroanalíticas têm sido utilizadas para várias aplicações, entre elas o monitoramento ambiental, o controle da qualidade de produtos e processos industriais e análises biomédicas [4].

Dentre os vários aspectos que relacionam os métodos eletroanalíticos de voltametria, podem-se citar diversas vantagens tais como: (i) Seletividade e Especificidade das determinações – resultante da oxirredução das espécies analíticas de interesse em um potencial aplicado específico; (ii) seletividade – decorrente dos processos de oxirredução do analito em eletrodo de trabalho feito com material específico; (iii) Grande sensibilidade e baixos limites de detecção – resultante tanto das técnicas de pré-concentração de sinal que proporcionam baixo sinal de fundo, entre outras [4][14].

A voltametria é uma técnica eletroanalítica que se baseia nos fenômenos que ocorrem na interface entre a superfície do eletrodo de trabalho e a camada fina de solução adjacente a essa superfície [2][3][4].

Na técnica de voltametria as informações obtidas do analito, estão vinculadas ao sinal de corrente elétrica que surge entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar, ao se aplicar uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e eletrodo de referência.

Os primeiros métodos voltamétricos desenvolvidos em eletroquímica foram realizados nos anos de 1950, quando metalúrgicos e físico-químicos analisaram os fenômenos relacionados à eletroquímica em uma experiência que envolvia um eletrodo de ferro mergulhado em ácido sulfúrico e aparatos experimentais que constituíam-se de eletrodos conectados a fontes de correntes, observando sempre variações nas corrosões dos eletrodos de acordo com aplicações de correntes e tensões variáveis ao sistema [16].

Ao longo dos anos de intensa investigação sobre os fenômenos que ocorriam em interface eletrodos/soluções contendo eletrólitos, pesquisas e desenvolvimentos de amplificadores de corrente contínua proporcionaram métodos de aplicações de potenciais aos eletrodos com uma grande precisão e estabilidade para os testes experimentais [4].

Com o aperfeiçoamento nos projetos de potenciostato, sendo composto internamente por amplificadores operacionais, técnicas voltamétricas começaram a se diversificar com outras metodologias elaboradas para análise eletroquímica de analitos. Dentre o grupo de métodos que são classificados como voltamétricos citam-se os seguintes: Polarografia, Voltametria por Redissolução, Voltametria Cíclica, Amperometria, Polarografia de Pulso Normal, Polarografia de Pulso Diferencial, Voltametria de Onda Quadrada [2][3][4], na figura 6 é apresentada .

O tipo de voltametria escolhida classifica-se de acordo com a maneira que é aplicado potenciais elétricos aos eletrodos RE e WE da célula. Na figura 6 são demonstrados quatro tipos de técnicas voltamétricas e suas respectivas classificações.

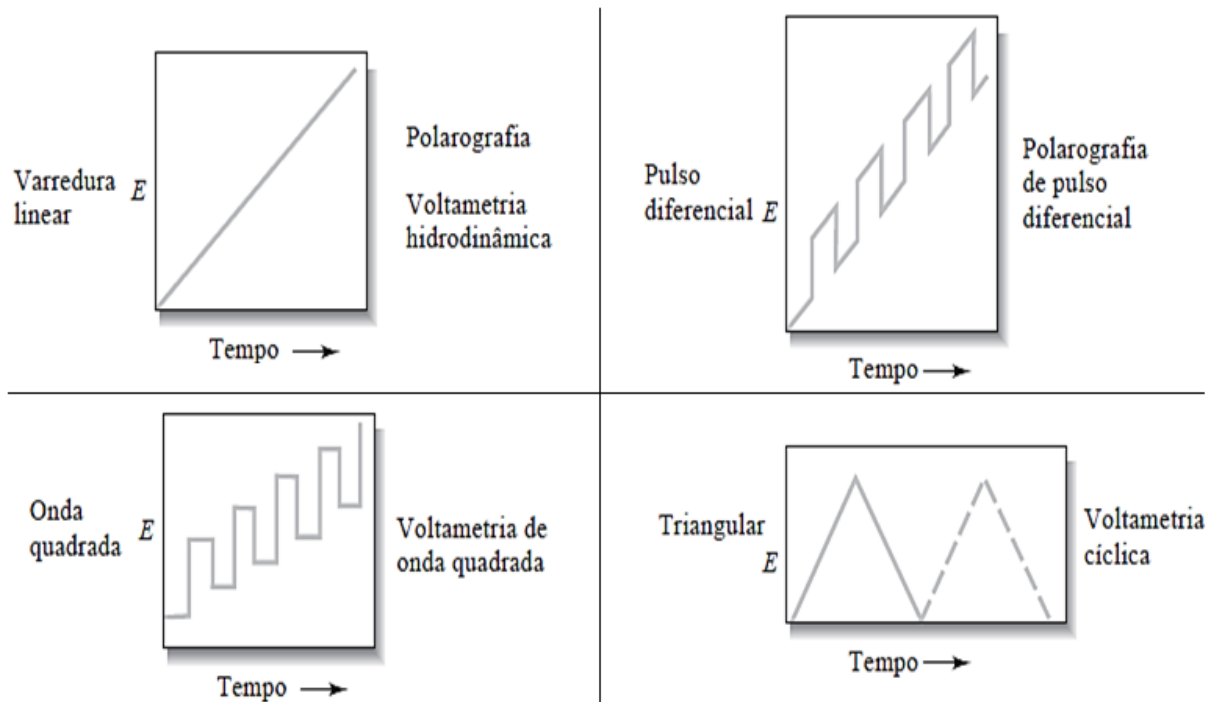


Figura 6: Tipos de Voltamétricas [5].

Dentre as técnicas citadas a que foi utilizada sendo dada maior relevância neste projeto foi a de Voltametria Cíclica, devido à simplicidade com que é realizada a sua execução, sendo descrita conceitualmente conforme segue abaixo.

2.3.1 Voltametria Cíclica

A voltametria Cíclica é uma técnica eletroanalítica importante e muito empregada. Esta técnica encontra ampla aplicabilidade no estudo de reações de oxirredução na detecção e observação de reações envolvendo os produtos formados nos eletrodos de uma célula eletroquímica. Nesta técnica através de sinais elétricos de tensões aplicadas de forma controlada a entrada de estruturas de circuitos de potenciostatos, realiza-se a medida de sinais elétricos de corrente fazendo o levantamento de gráficos denominados de voltamograma. Esta técnica é amplamente empregada para adquirir informações quantitativas e qualitativas sobre os processos eletroquímicos de espécies químicas.

A técnica de voltametria cíclica consiste primeiramente da aplicação de uma diferença de potencial elétrico aos eletrodos de uma célula eletroquímica, como estímulo de entrada ao sistema eletroquímico. A diferença de potencial elétrico contém variações lineares em uma forma de onda triangular conforme exibido na figura 6.

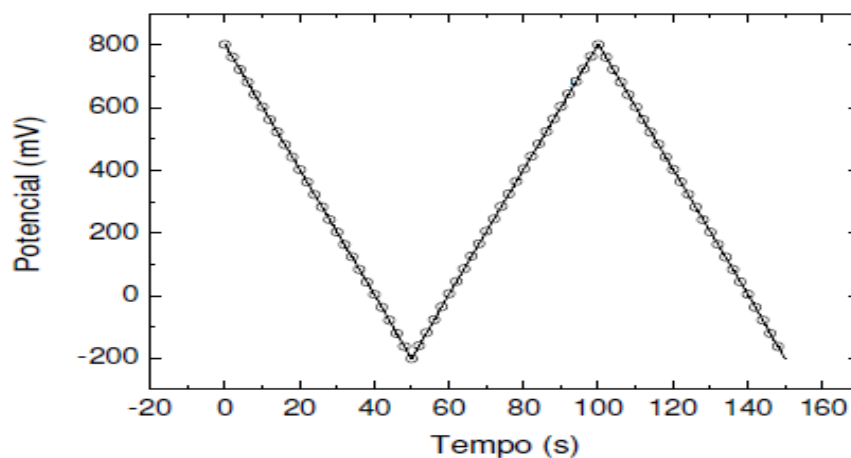


Figura 7: Exemplo de Forma de onda Triangular utilizada em Voltametria Cíclica.

Na figura 6, alguns parâmetros de configurações da forma de onda devem ser levados em consideração, para aplicação de forma correta do sinal de tensão da onda triangular à entrada do sistema eletroquímico. Estão listados todos os parâmetros relevantes para esta forma com os seguintes valores.

- Potencial Inicial de 800 mV.
- Potencial Máximo de 800 mV.
- Potencial Mínimo de -200 mV.
- Número de Segmentos igual a 3.

- Velocidade de Varredura igual a $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

O gráfico que relaciona a corrente que flui através dos eletrodos da célula eletroquímica devido ao potencial elétrico aplicado em forma de onda triangular denomina-se Voltamograma Cíclico. O gráfico que representa um voltamograma cíclico é obtido através da medida de corrente no eletrodo de trabalho durante a variação do potencial ao sistema eletroquímico. A corrente é considerada um sinal de resposta ao estímulo devido ao sinal de tensão elétrica aplicado ao potenciostato [16].

Em um experimento voltamétrico, inicia-se a aplicação do potencial elétrico nos eletrodos de uma célula eletroquímica em um valor no qual nenhuma redução ocorre no analito em análise. Com a variação de potencial para regiões negativas (catódicas) verifica-se a redução do composto em solução, gerando um pico de corrente proporcional à concentração deste composto. Quando o potencial já tiver atingido um valor no qual nenhuma redução ocorre, o potencial é varrido no sentido inverso até o valor inicial. No caso de uma reação reversível, íons que tiverem sido reduzidos devido a varredura no sentido negativo, serão agora oxidados no sentido inverso de varredura de potencial, gerando um pico de corrente oposto denominado de pico anódico de corrente. O gráfico que realiza o registro da corrente elétrica que surge através de eletrodos da célula eletroquímica devido à aplicação do potencial nos eletrodos, denomina-se de Voltamograma.

Na Fig. 7 está indicado um voltamograma típico para um eletrodo de trabalho composto de platina em uma solução eletrolítica contendo $6,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ de Ferricianeto de Potássio $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, como espécie eletroativa ou analito de interesse, em $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KNO_3 em água, como eletrólito suporte. Foi aplicado a entrada do circuito, uma onda triangular com a variação de tensão de 800 a -150 mV.

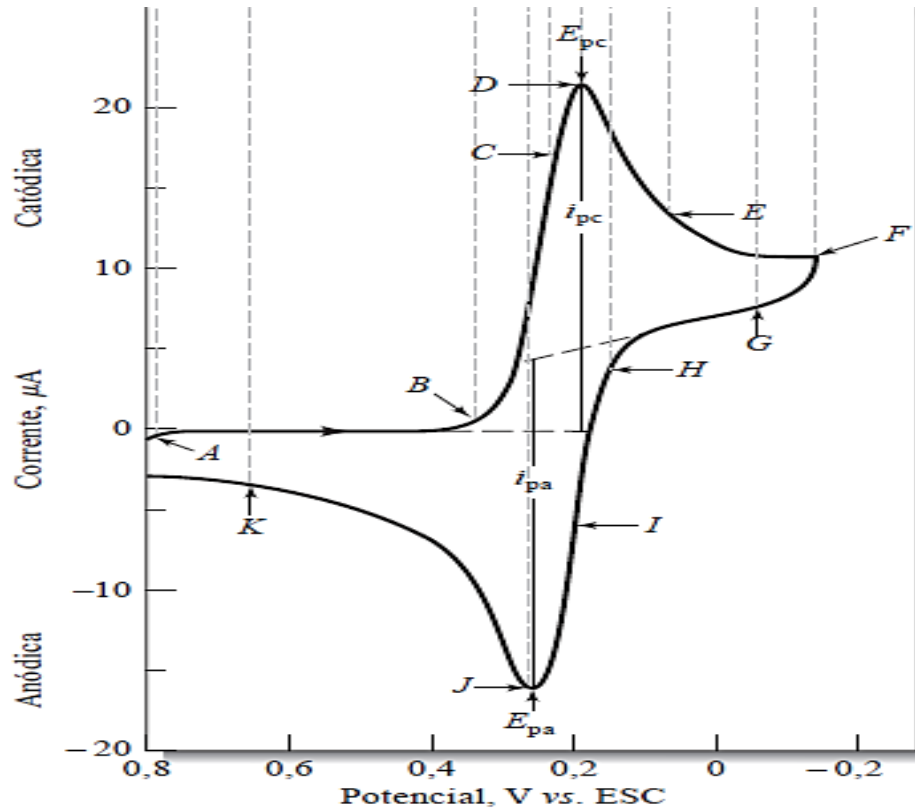
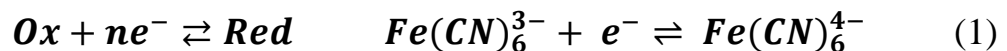


Figura 8: Voltamograma para Ferricianeto de Potássio $K_3Fe(CN)_6$ [5].

Este gráfico representa os fenômenos de Oxidação e Redução do analito na interface junto ao Eletrodo de Trabalho da Célula Eletroquímica, avaliados através de sinais elétricos de tensões e correntes. Na figura 8, observa-se logo que a varredura de potencial inicia-se, um valor positivo de tensão é aplicado a célula sendo representado pelo ponto (A) e variado no sentido negativo com valores decrescentes. Quando o potencial é suficientemente baixo ocorre à redução dos íons de ferricianeto, ou seja, o íon $Fe(CN)_6^{3-}$ ganha um elétron a mais a sua eletrosfera convertendo-se em ferrocianato $Fe(CN)_6^{4-}$, este processo está indicado pela equação 1. A essa transferência de elétrons trocados em determinado potencial, denomina-se de fase inicial de corrente catódica, tendo por indicação o ponto (B) do gráfico.



A equação 1 indica que o eletrodo torna-se altamente redutor e a corrente catódica aumenta rapidamente no trecho dos pontos de B até D, até que a concentração de $Fe(CN)_6^{3-}$ torna-se cada vez menor chegando ao pico de corrente em D. Após isso, no trecho (D á G) a quantidade de íons de $Fe(CN)_6^{3-}$ não reduzidos próximos ao eletrodo não aumenta devido a grande presença de íons reduzidos dificultando a difusão. O potencial aplicado neste trecho ainda é suficientemente negativo para reduzir os íons da solução fazendo com que ainda

exista uma corrente catódica mesmo com a mudança do sentido da variação do sinal. No ponto **F**, o sentido da variação de potencial é invertido, fazendo com que a varredura ocorra na direção de potenciais positivos. À medida que o potencial caminha para a direção positiva a redução do íon de $Fe(CN)_6^{3-}$ e a corrente catódica torna-se igual a zero e a corrente torna-se neste momento anódica, resultando na reoxidação do íon $Fe(CN)_6^{4-}$. Íons próximos ao eletrodo que haviam sido reduzidos agora são oxidados no trecho que compreende os pontos (**F** à **J**) onde ocorre o pico de corrente anódica, e por fim no trecho de (**J** à **K**) o ciclo completa-se e o potencial máximo é atingido novamente [5][9][15][16].

A corrente que percorre a célula eletroquímica é descrita através da equação 2, sendo proporcional a concentração da espécie química ou analito em questão em relação aos íons oxidados e reduzidos.

$$i = nFDA \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x \rightarrow 0} = K \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x \rightarrow 0} \quad (2)$$

Onde **i** é a corrente (A), **n** é o número de elétrons transferidos por íon (equivalentes/mol), **F** é a constante de faraday (C.mol⁻¹), **A** é a área do eletrodo (cm²), **D** é o coeficiente de difusão (cm².s⁻¹), **C** é a concentração (mol.cm⁻³) e **x** é a distância ao eletrodo (cm).

A corrente que surge devido ao fenômeno de oxirredução de uma espécie química de acordo com a Eq. 2, é diretamente proporcional a taxa de variação da concentração de íons em relação a distância infinitesimal dos mesmos ao eletrodo de trabalho[4].

Outra equação denominada de equação de **Randles-Sevcik**, desenvolvida para compreensão do efeito de oxirredução diretamente relacionado ao voltamograma apresentado na Fig.7, descreve a relação das correntes de picos, sendo descrita através da equação 3 [4][9][5].

$$i_p = 2,686 \times 10^5 n^{\frac{3}{2}} A C D^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

Onde **i_p** é a corrente de pico em (A), **A** corresponde à área do eletrodo em (cm²), **D** refere-se ao coeficiente de difusão em (cm²/s), **C** equivale à concentração em (mol/cm³), e **v** é a velocidade de varredura da forma de onda triangular aplicado aos eletrodos dado em V/s, **n** é o número de elétrons transferidos no processo de oxirredução em (equivalentes/mol).

Através da equação 3 observa-se que a corrente de pico varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura do potencial aplicado e também a concentração do analito em questão [4].

Uma relação comumente utilizada e desenvolvida para avaliar a mudança de concentração do analito na região da solução adjacente ao eletrodo trabalho durante a eletrólise denomina-se de Equação de Nerst sendo exibida na equação 4.

$$E = E_0 + \left(\frac{0,0592}{n}\right) \log \left(\frac{[Ox]_i}{[Red]_i}\right) \quad (4)$$

Onde E é o potencial devido à relação de concentrações na interface eletrodo/solução das formas oxidada e reduzida da espécie eletroativa. E_0 é o potencial padrão do sistema de oxirredução constituído pelas formas oxidada e reduzida da espécie eletroativa, $[Ox]_i$ é a concentração da forma oxidada da espécie eletroativa junto a interface eletrodo/solução e $[Red]_i$ é a concentração da forma reduzida da espécie eletroativa junto a interface eletrodo/solução [15] [16].

2.4 ARQUITETURAS DE POTENCIOSTATOS EM TECNOLOGIA CMOS NO ESTADO DA ARTE

Nesta seção do trabalho serão apresentadas duas topologias de circuitos integrados de potenciostatos, desenvolvidos em tecnologia CMOS padrão no estado da Arte e exibido os respectivos voltamogramas obtidos através de voltametrias realizadas com os circuitos.

2.4.1 CMOS Potentiostat for Chemical Sensing Applications [17]

Nesta topologia, está demonstrado o projeto de um potenciostato fabricado em um processo de fabricação de 0.5µm CMOS padrão, realizando análises eletroquímicas via Voltametria Cíclica. Na Fig. 9 é exibido o diagrama do projeto do potenciostato conectado aos eletrodos da célula eletroquímica.

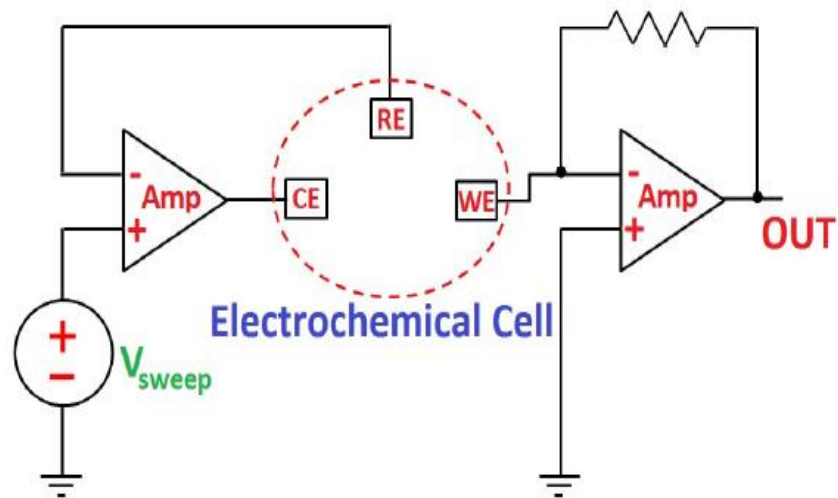


Figura 9: Diagrama do Projeto do Potenciostato acoplado a Célula Eletroquímica [17].

Na Fig. 10 está demonstrando a topologia a nível de transistores de cada amplificador operacional do potenciostato.

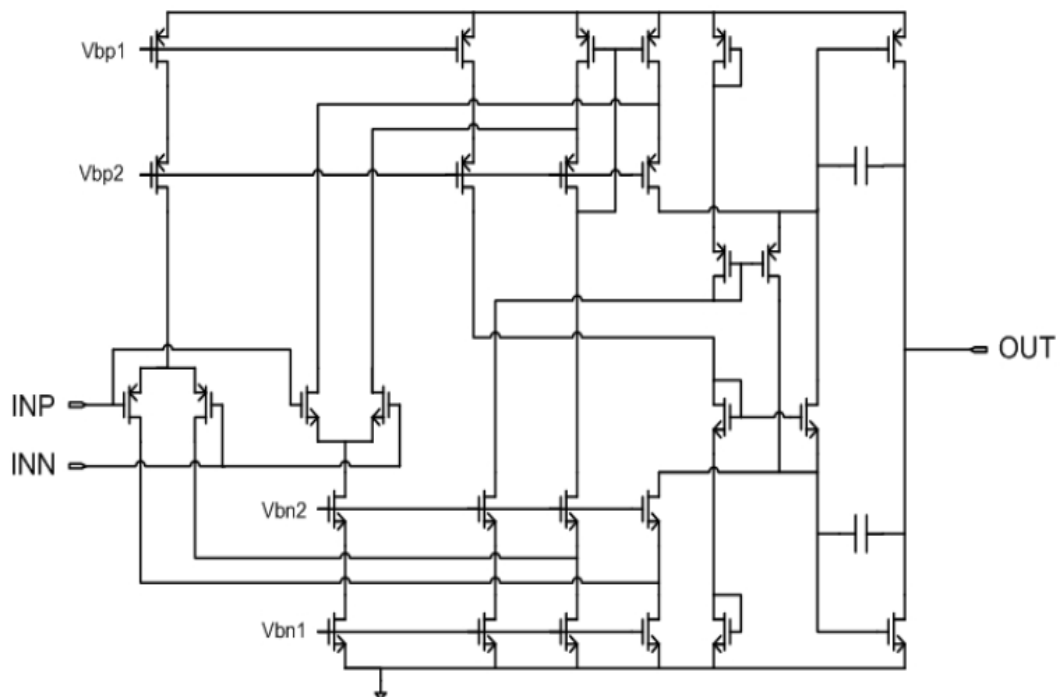


Figura 10: Topologia de transistores para cada Amplificador do Potenciostato [17]

O potenciostato demonstrado na Fig. 8, realiza voltametria cíclica como método de análise em torno de um composto denominado de Ferricianeto de Potássio como analito. Na Fig. 11 está exibido um voltamograma obtido com este projeto, em comparação a um equipamento de um potenciostato comercial analisando variações nos níveis de concentrações no analito [17].

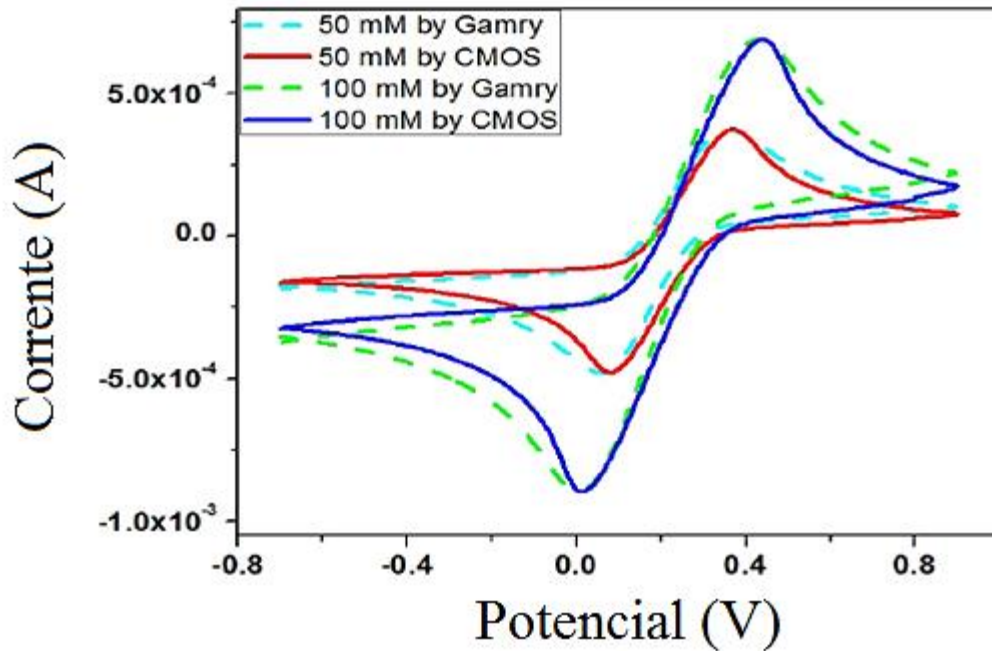


Figura 12: Voltamograma Cíclico de Ferricianeto de Potássio [17].

A comparação realizada com um equipamento comercial de um potenciostato, exibida no voltamograma, certifica o funcionamento adequado desta topologia, com níveis de corrente bem próximo ao comercial.

2.4.2 An integrated Potentiostat With na Electrochemical Cell Using Thin-Film Transistors [12]

Esta topologia de potenciostato compõem-se de três amplificadores operacionais constituídos de thin-film transistors (TFTs), utilizando-se do método de voltametria cíclica para realizar análises eletroquímicas em um composto denominado de Ácido Ferroceno-Carboxílicos como analito de interesse.

Na Fig. 12 está exibido o projeto do potenciostato por completo, sendo indicados os três amplificadores conectados aos eletrodos da célula eletroquímica, a topologia ao nível de transistores de cada amplificador operacional e as dimensões de cada transistor que compõe o amplificador operacional.

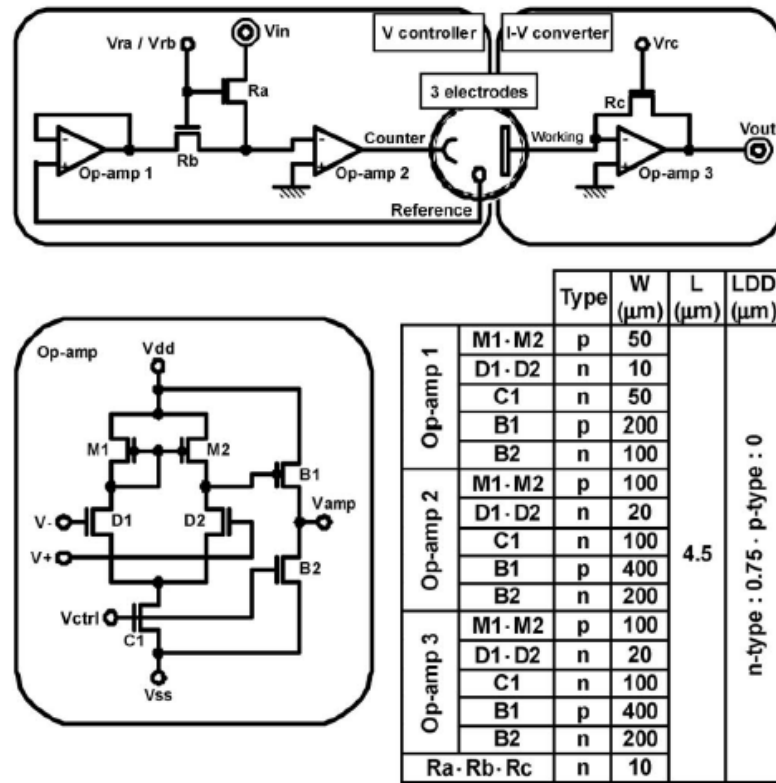


Figura 12: Diagrama Potenciostato, Topologia do Amplificador e Dimensões dos Transistores [12].

Resultados experimentais da análise de voltametria estão apresentados na Fig.13, com diversas concentrações do composto sendo observados os efeitos de oxidação e redução.

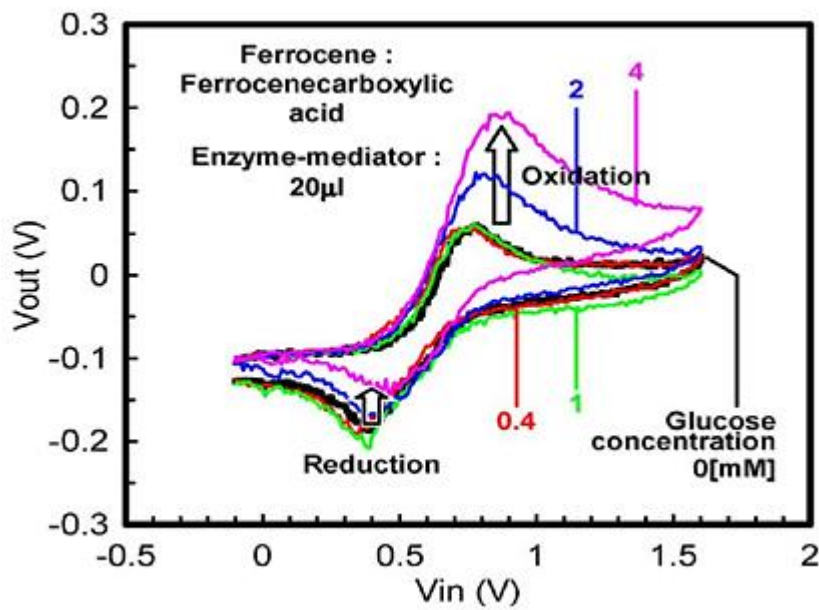


Figura 13: Voltamograma Cíclico analisando variações de glicose [12].

Capítulo 3

3 TOPOLOGIAS DE CIRCUITOS DE POTENCIOSTATOS PROPOSTOS

Este capítulo é dedicado à apresentação das topologias de circuitos de potenciostatos discretos implementados neste trabalho para o condicionamento de sinais de uma célula eletroquímica de três eletrodos. Primeiramente será apresentado o princípio básico de funcionamento do potenciostato e as estruturas básicas dos circuitos empregados para o desenvolvimento do dispositivo. Em seguida buscando-se estruturas de circuitos de potenciostato para o desenvolvimento em tecnologia CMOS padrão, que mantenham as melhores características e performances, descrevem-se nesta etapa da dissertação, todos os circuitos propostos para o projeto, tendo por objetivo atender aos requisitos básicos de um potenciostato de acordo com o que foi abordado e comentado no capítulo 2. Os circuitos propostos estão divididos em topologias projetadas com circuitos discretos.

As topologias desenvolvidas para o projeto compõem-se internamente de estágios de amplificação de tensão elaborados à nível de transistores, assim como de um circuito que realiza o processamento de sinais analógicos em modo corrente, denominado *Current Conveyor*, efetuando o condicionamento do sinal analógico de corrente proveniente do modelo de circuito elétrico de uma célula eletroquímica de três eletrodos, representando o elemento sensor do sistema.

3.1 PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DO POTENCIOSTATO

O potenciostato é um dispositivo eletrônico que controla a diferença de potencial elétrico entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência presentes em uma célula eletroquímica. Para controlar a velocidade das reações eletroquímicas, o potenciostato deve regular a diferença do potencial elétrico que surge no entre o eletrodo de trabalho (**WE**) em relação ao eletrodo de referência (**RE**), mantendo um potencial elétrico aplicado aos eletrodos realizando a leitura do sinal de corrente elétrica que flui entre o Contra-Eletrodo (**CE**) e o Eletrodo de Trabalho (**WE**) da célula eletroquímica, e conseqüentemente fazendo a aquisição e levantamento de um voltamograma, que compreende a relação da corrente que surge na célula em função do potencial aplicado aos eletrodos [1][2][3].

O potenciostato se baseia no princípio de funcionamento de um amplificador operacional de tensão que possui dois terminais de entrada, denominadas de entrada não-inversora ($V+$) e Entrada Inversora ($V-$) e um terminal de saída (V_o), sendo exibido na figura 14. As principais características do Amplificador Operacional são as seguintes:

- Impedância de entrada Alta
- Baixa Impedância de Saída
- Ganho de Tensão Elevado

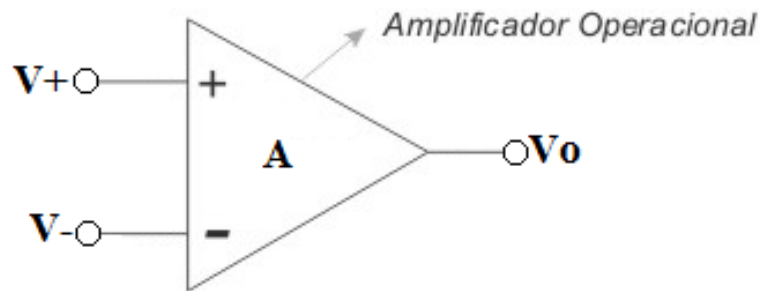


Figura 14: Diagrama Amplificador Operacional

O valor do potencial que se deseja aplicar aos eletrodos da célula eletroquímica deve ser aplicado ao terminal de Entrada Não-Inversora ($V+$) do amplificador operacional, com a conexão do Eletrodo de Referência (RE) à Entrada Inversora ($V-$) e a Saída (V_o) conectada ao Contra-Eletrodo (CE) da Célula conforme exibido na figura 14.

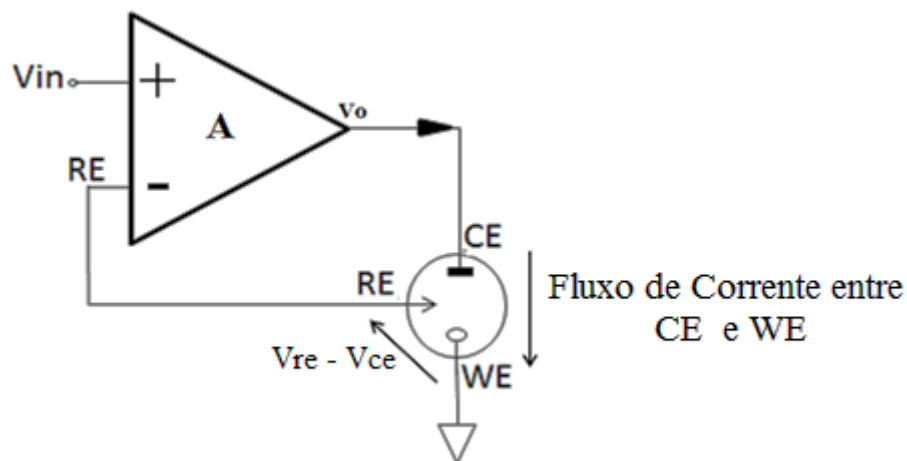


Figura 15: Amplificador Operacional Conectado a Célula Eletroquímica.

O potencial elétrico medido na célula eletroquímica denominando ($V_{re}-V_{we}$) entre o Eletrodo de Referência (RE) e o Eletrodo de Trabalho (WE) é ligado à entrada inversora do Amplificador ($V-$), se este potencial for diferente do potencial V_{in} aplicado à entrada Não-

Inversora (V_+), está diferença será bastante amplificada e aplicada ao terminal de saída (V_o) conectado ao Contra-Eletrodo (**CE**) da célula, provocando uma corrente elétrica de íons alterando a diferença de potencial entre o Eletrodo de Trabalho (**WE**) e o de Referência (**RE**) até que esta fique igual a desejada. Em termos quantitativos pode-se demonstrar através das seguintes equações descritas abaixo como isto ocorre.

A saída do Amplificador Operacional indicado na figura 14 pode ser descrita de acordo com a equação 5, da seguinte forma:

$$V_o = A(V_+ - V_-) \quad \therefore V_{CE} = A(V_{in} - V_{(vre-vwe)}) \quad (5)$$

Ou

$$V_{in} - V_{(vre-vwe)} = \frac{V_{CE}}{A} \quad (6)$$

Como o ganho do Amplificador (A) é elevado, o termo $\frac{V_{CE}}{A}$ tende a zero resultando na seguinte simplificação da equação 6.

$$V_{in} \approx V_{(vre-vwe)} \quad (7)$$

Desta forma o potenciostato faz com que a diferença de potencial entre os Eletrodos de Referência (**RE**) e Eletrodo de Trabalho (**WE**) seja igual a tensão de entrada aplicada ao potenciostato. Potenciostatos modernos, além de manter o potencial entre os eletrodos, executam a medida da corrente de íons que flui através do Contra-Eletrodo (**CE**) e o Eletrodo de Trabalho (**WE**), com objetivo de realizar, através de um método eletroquímico específico, gráficos de Voltamogramas. Geralmente é usado um estágio de amplificadores de transimpedância para realizar a medida da corrente indiretamente através de uma tensão que surge na saída dos circuitos de potenciostatos [1][2][3].

Outro circuito utilizado no projeto, sendo parte integrante da estrutura interna dos circuitos de potenciostatos denomina-se *Current Conveyor* de Primeira Geração (CCI) ou Ponte de Corrente de Primeira Geração.

O circuito *Current Conveyor*, pode ser representado através do diagrama em bloco exibido na figura 16.

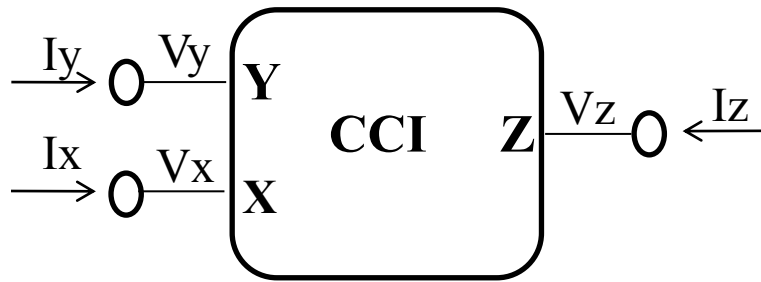


Figura 16: Diagrama em blocos associado ao Circuito *Current Conveyor*.

O circuito contém dois terminais de entrada denominados de **X** e **Y** e um terminal de saída denominado de **Z**. Seu diagrama esquemático à nível de transistores implementado em tecnologia CMOS padrão é exibido na figura 17.

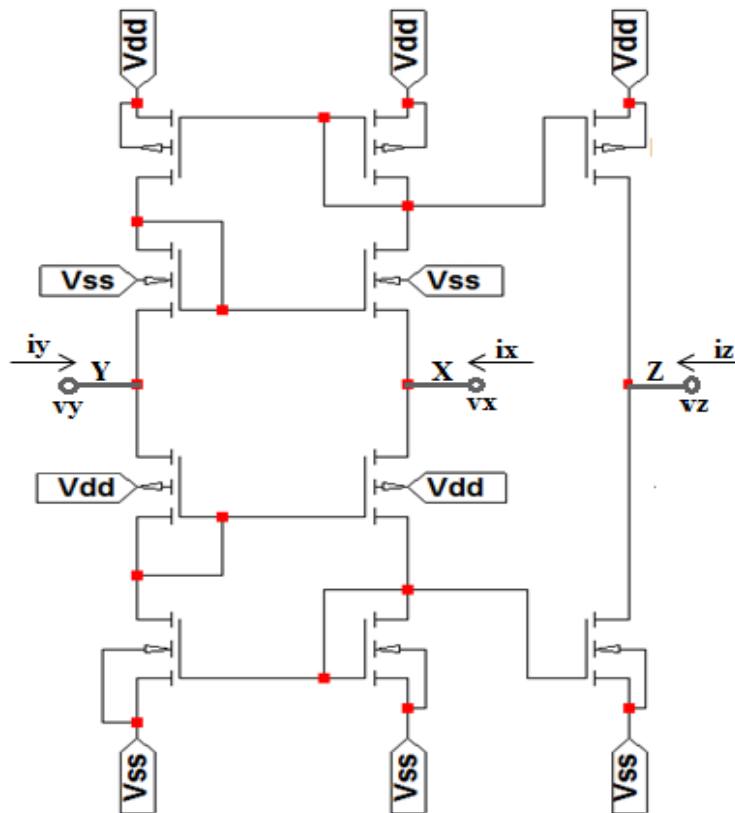


Figura 17: Esquemático do Circuito *Current Conveyor*

A operação deste dispositivo é tal que, se uma tensão for aplicada ao terminal de entrada **Y**, um potencial de igual valor aparecerá no terminal de entrada em **X**. De forma similar, uma corrente de entrada aplicada ao nó **X**, fará com que uma corrente com mesmo valor esteja fluindo através do terminal **Y**, sendo que a mesma corrente aplicada ao terminal **X** é transportada para o terminal **Z** na saída do circuito, que apresenta alta impedância. Sua

operação em termos dos sinais de correntes e tensões nos terminais podem ser resumidos através da seguinte equação matricial.

$$\begin{pmatrix} I_y \\ V_x \\ I_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & \pm 1 & 0 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} V_y \\ I_x \\ V_z \end{pmatrix}$$

Esta equação matricial indica um curto-circuito virtual de tensão na entrada do circuito entre os terminais **X** e **Y**, ou seja, $V_x=V_y$, bem como, um curto circuito virtual de corrente entre os mesmo terminais onde $I_y=I_x$.

3.2 TOPOLOGIAS DE CIRCUITOS DE POTENCIOSTATOS

Três topologias foram desenvolvidas e projetadas para o trabalho de mestrado tomando como base diversos trabalhos e formas de implementações de potenciostatos encontrados em projetos no estado da arte [6][10][15][17]. Os circuitos projetados utilizam-se de estágios amplificadores de tensão projetados à nível de transistores, com a finalidade de realizar o controle dos potenciais elétricos do sensor eletroquímico e também do circuito *Current Conveyor* atuando em modo corrente, executando a leitura de corrente que percorre a célula eletroquímica. Foi seguido o fluxo de projeto padrão para execução e implementação de um circuito elétrico, cumprindo as etapas de criação de esquemáticos, simulações via software, desenvolvimento de layout's e confecção em placas de circuitos impressos (PCI).

As topologias de circuitos desenvolvidas para o mestrado estão denominadas da seguinte forma.

- **TOPLOGIAS DE CIRCUITOS DE POTENCIOSTATO PROPOSTOS**

- Potenciostato AOP_CCI-_V1

- Potenciostato AOP_CCI-_V2

- Potenciostato AOP_CCI-_V3

3.2.1 Potenciostato AOP_CCI_V1

A primeira topologia desenvolvida para o circuito de Potenciostato baseada nos requisitos e princípio de funcionamento do dispositivo comentado acima, assim como em diversas topologias [6][10][15][17], é apresentada na Fig. 17, através do esquemático do circuito à nível de transistores.

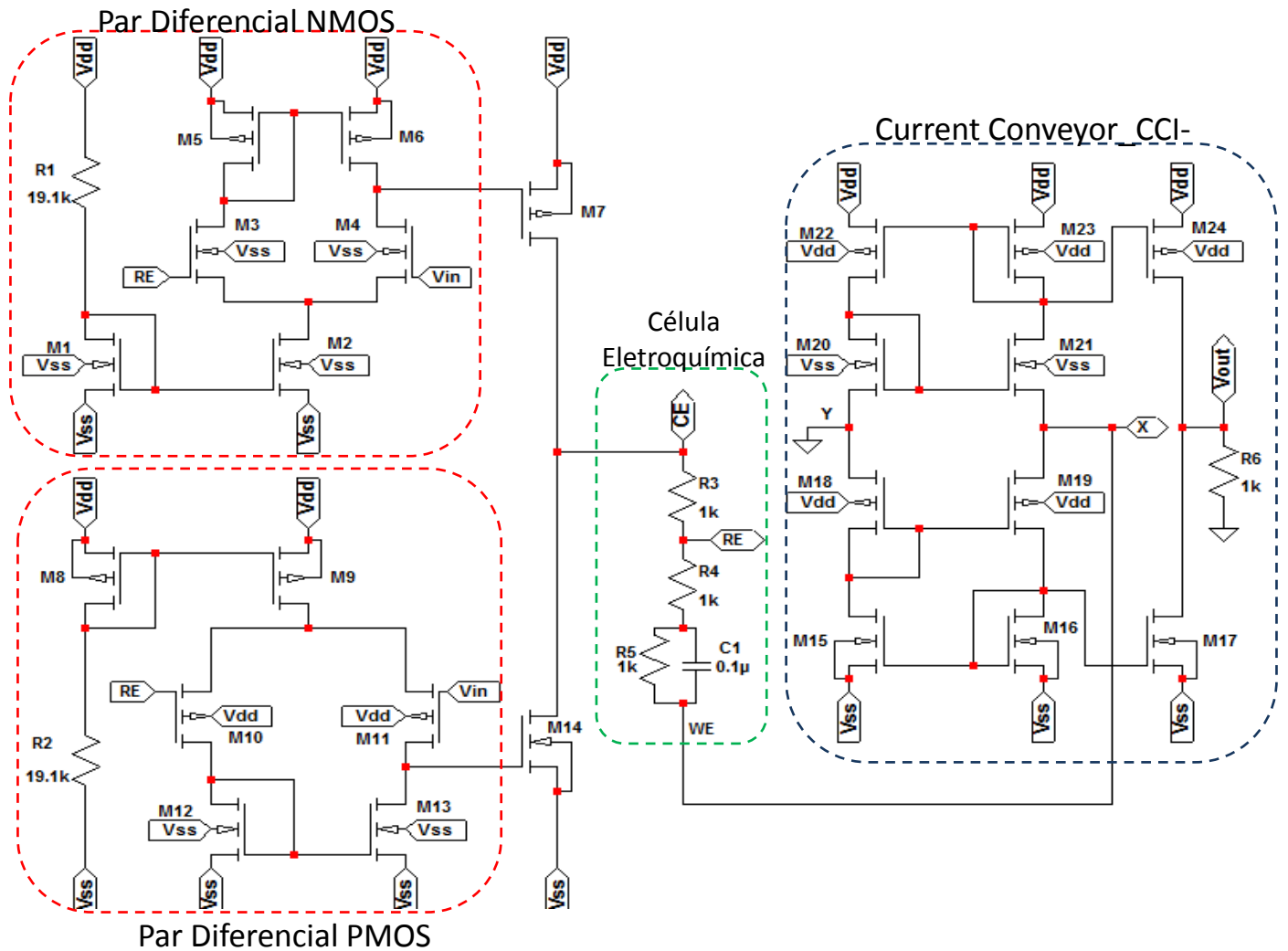


Figura 18: Esquemático Potenciostato AOP_CCI_V1.

O circuito exibido na figura 18 demonstra a topologia por completo do primeiro potenciostato desenvolvido para o trabalho. A topologia denominada de Potenciostato AOP_CCI_V1 compõe-se de circuitos em modo tensão e modo corrente, com a tarefa de realizar o controle dos potenciais elétricos nos eletrodos da célula eletroquímica que está representada através de um circuito equivalente, bem como de fazer o processamento e leitura do sinal de corrente proveniente da célula.

Na Tabela 1 estão descritos todos os pontos relevantes da estrutura da figura 18 para uma melhor compreensão do circuito.

Tabela 1: Pontos Relevantes Potenciostato AOP_CCI-V1.

Pontos do Circuito	Funcionalidades
Vdd e Vss	Alimentação DC do circuito.
Vin	Sinal aplicado ao terminal de entrada do Potenciostato.
RE	Ponto de Entrada Inversora dos amplificadores, sendo a realimentação negativa do eletrodo de referência da célula aos pares diferenciais.
RE,CE e WE	Terminais representando os eletrodos da célula eletroquímica.
X e Y	Terminais de entrada do circuito Current Conveyor_(CCI).
Vout, Z	Tensão de Saída do potenciostato sendo o terminal de saída do CCI.

O dimensionamento de cada transistor, indicando a sua razão de aspecto, que compreende a Largura de Canal **W** e o Comprimento de Canal **L** respectivamente, está descrito na Tabela 2.

Tabela 2: Dimensões Transistores Potenciostato AOP_CCI-V1.

TRANSISTOR	TIPO	W (μm)	L (μm)
M1, M2, M3, M4, M12, M13, M14, M15, M16, M17, M20, M21	NMOS	30	10
M5, M6, M8, M9, M10, M11, M18, M19, M22, M23, M24	PMOS	60	

A divisão do Circuito em blocos básicos torna sua compreensão bem melhor. O esquemático divide-se da seguinte forma em termos de blocos funcionais através de conjuntos dos transistores e resistores sendo descritos através da Tabela 3.

Tabela 3: Blocos Funcionais Potenciostato_AOP_CCI-_V1.

Blocos do Circuito	Funcionalidades
R1, M1 E M2	Componentes com a tarefa de realizar a polarização do Par diferencial NMOS.
R2, M8 e M9	Componentes com atribuição de realizar a polarização do Par diferencial PMOS.
M3, M4, M5 e M6	Par diferencial NMOS com carga ativa pmos realizando o controle dos potenciais da célula eletroquímica.
M10,M11, M12 E M13	Par diferencial PMOS com Carga ativa para o controle dos potenciais dos eletrodos da célula eletroquímica
R3, R4, R5, C1	Componentes representando o modelo de circuito elétrico aproximado de uma célula eletroquímica de três eletrodos
M15, M16, ... , M23 e M24	Conjunto de transistores do circuito Current Conveyor para a leitura de corrente proveniente da célula eletroquímica

O diagrama em blocos do circuito do potenciostato demonstrado na Fig. 18 é exibido na Fig.19 passando uma visão geral do potenciostato. O Potenciostato compreende o conjunto formado pelos amplificadores, representados pelos pares diferenciais, o estágio suplementar de amplificação e fornecimento de corrente para a célula, representado pelos transistores M25 e M26 e o circuito Current Conveyor.

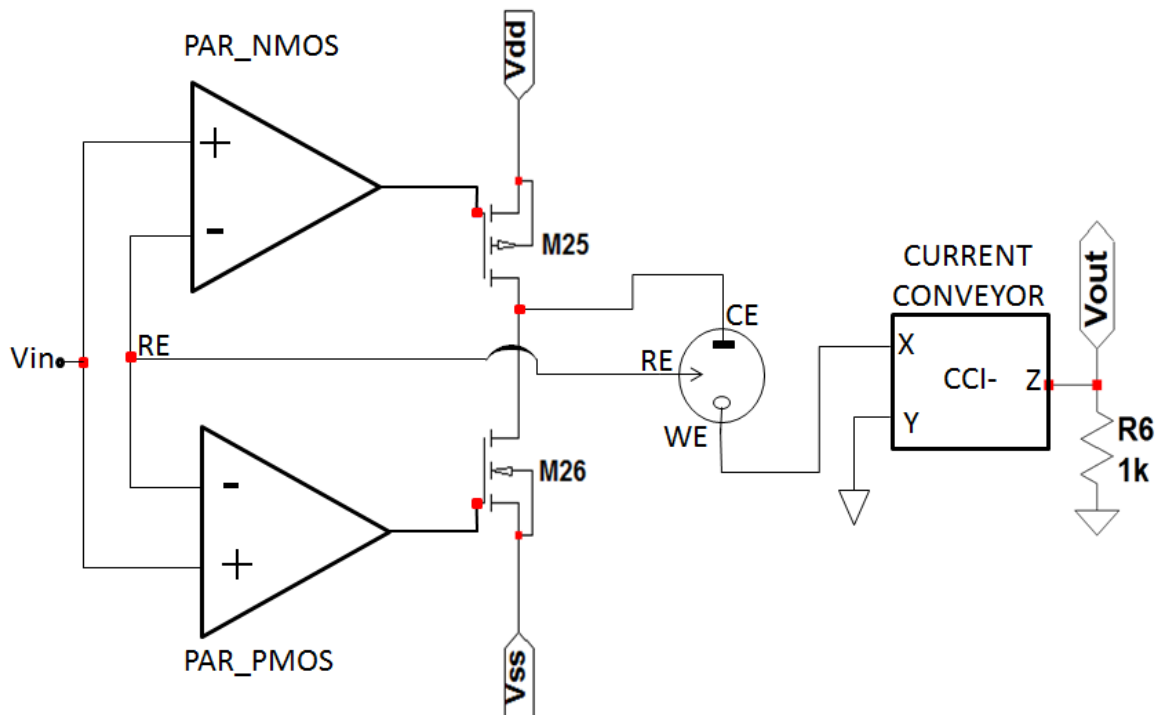


Figura 19: Diagrama em Blocos Potenciostato AOP_CCI-_V1.

De forma bem objetiva tomando-se o diagrama em blocos acima como referência, temos que, os pares diferenciais PMOS e NMOS, em conjunto com os transistores, M25 e M26, foram projetados para executar o controle dos potenciais dos eletrodos da célula eletroquímica, através do sinal de entrada **V_{in}** e o sinal de realimentação proveniente do eletrodo de referência **RE**, além de realizar o fornecimento de uma corrente à célula que flui entre os eletrodos **CE** e **WE**. Outra tarefa executada pelo potenciostato é a medida de corrente que percorre a célula, sendo efetuada pelo circuito de Current Conveyor que apresenta-se com baixa impedância em sua entrada, realizando o transporte da corrente que flui da célula em direção ao nó **X**, para o ramo de saída do circuito no nó **Z**, onde encontra-se conectado um resistor com a função de realizar a conversão da corrente em uma tensão **V_{out}**. O potenciostato foi projetado possuindo uma alimentação DC de ± 5 V e um sinal de tensão de entrada **V_{in}**, variando de forma linear do tipo triangular configurada de acordo com o método eletroquímico de voltametria cíclica comentado na seção 2.3.1, e sendo demonstrada em maiores detalhes no capítulo seguinte.

Para construção física do projeto, foi utilizado um software específico para a confecção do layout do circuito através de uma placa de circuitos impresso (PCI). Para realizar as conexões dos transistores do tipo PMOS e NMOS foi utilizado um circuito integrado denominado de **CD4007UBE**.

O chip **CD4007UBE** compõe-se de um conjunto de três inversores lógicos, constituindo-se internamente de transistores do tipo NMOS e PMOS facilmente acessíveis através dos pinos do encapsulamento, proporcionando condições favoráveis de combinações dos transistores para a construção da topologia do Potenciostato AOP_CCI_V1. Nas figuras 20 e 21, estão exibidos o encapsulamento do chip e o respectivo esquemático do circuito elétrico interno ao chip mostrando as conexões e pinos disponíveis do **CD4007UBE**.



Figura 21: Circuito Integrado CD4007UBE.

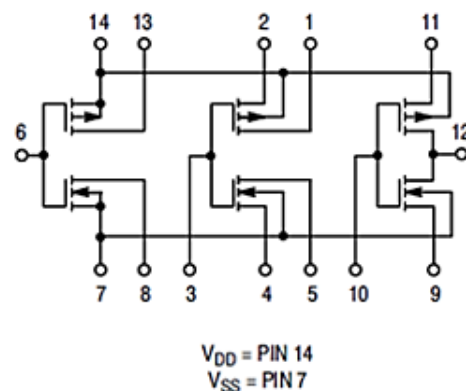


Figura 20: Esquemático de Circuito Integrado CD4007UBE.

O circuito foi transferido para um diagrama esquemático no programa EAGLE (do inglês *Easily Applicable Graphical Layout Editor*), sendo uma ferramenta adequada para o projeto de placas de circuito impressos.

A topologia de circuito demonstrada na figura 17, foi implementada fisicamente utilizando-se da estrutura de transistores PMOS e NMOS contidos no circuito integrado *CD4007UBE* resultando no diagrama esquemático exibido na figura 22.

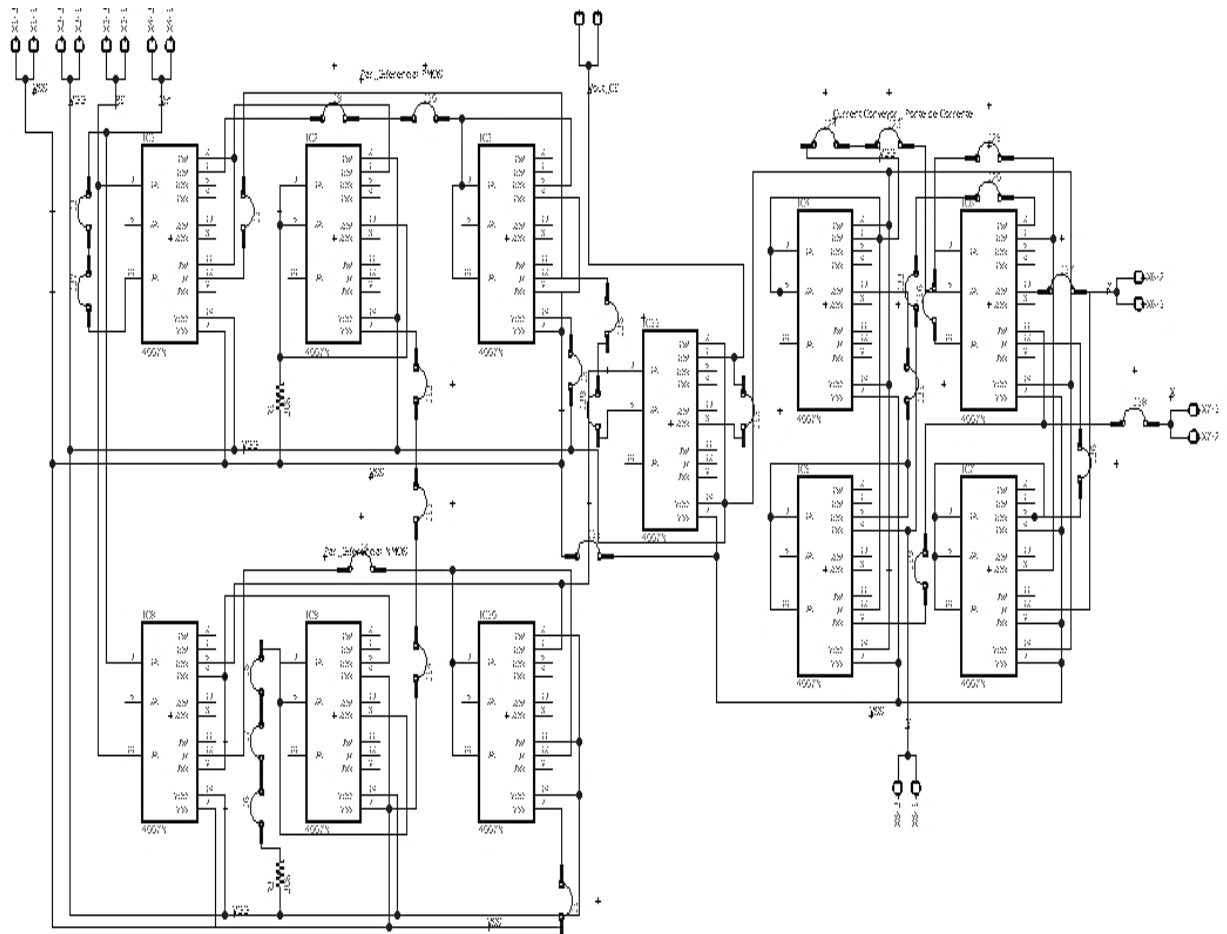


Figura 22: Diagrama Esquemático Potenciostato AOP_CCI-V1 projetado com CI CD4007UBE.

Os blocos que aparecem no circuito exibidos na figura 22 são todos blocos representativos do chip CD4007UBE, que está sendo utilizado para realizar as combinações e conexões do Potenciostato AOP_CCI-V1.

O respectivo layout para este diagrama está demonstrado na figura 23 detalhadamente com todas as conexões das trilhas e posição dos componentes do circuito.

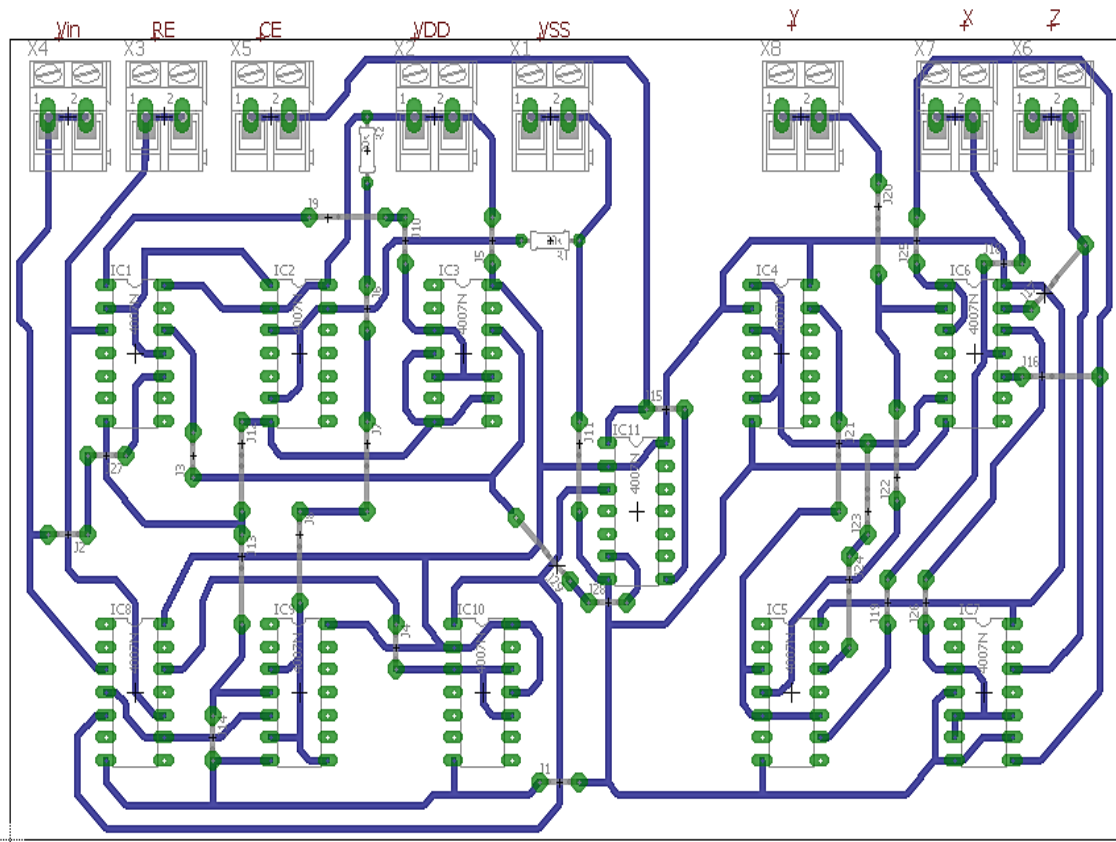


Figura 23: Layout Circuito AOP_CCI_V1

Uma vez finalizada a etapa do projeto de dimensionamentos dos componentes exibidos no esquemático e projetado através do layout do circuito via software, o próximo passo realizado foi à execução e elaboração da placa de circuito impresso. O projeto da placa de circuito impresso foi realizado manualmente em sua totalidade. Primeiramente foi feito uma transferência térmica do layout exibido na figura 23, para uma placa de fenolite cobreada com dimensões de 8x8 cm e em seguida realizado um processo de corrosão da placa de cobre através do uso de uma solução de percloroeto de ferro. Nas figuras 24 e 25 estão exibidos as imagens da vista frontal e posterior da placa fabricada em todos os detalhes com os respectivos componentes soldados à placa, bem como os terminais para conexões externas.



Figura 24: Vista Frontal Circuito Potenciostato AOP_CCI-_V1

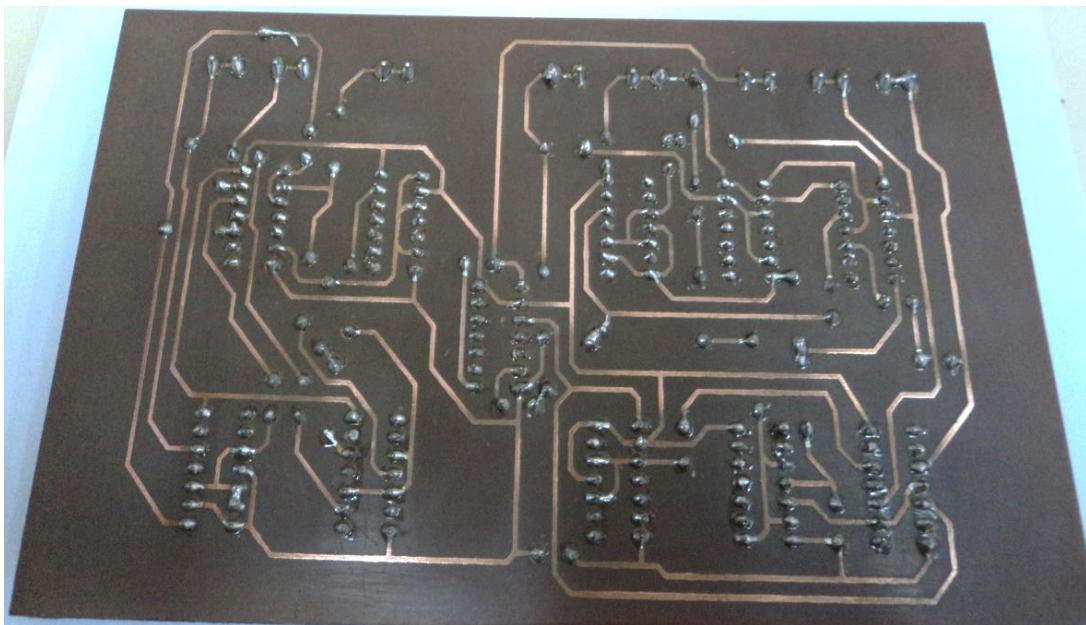


Figura 25: Vista posterior circuito AOP_CCI-_V1

3.2.2 Potenciostato AOP_CCI-_V2

A mesma abordagem realizada na seção anterior se repetiu nesta etapa do trabalho, mantendo uma uniformidade na apresentação do fluxo de projeto da segunda topologia desenvolvida para o trabalho denominada de Potenciostato AOP_CCI-_V2.

A segunda topologia elaborada de circuito de potenciostato à nível de transistores é exibida na Fig.26, com o esquemático de circuito elétrico, contendo todos os aspectos relevantes e detalhes do projeto.

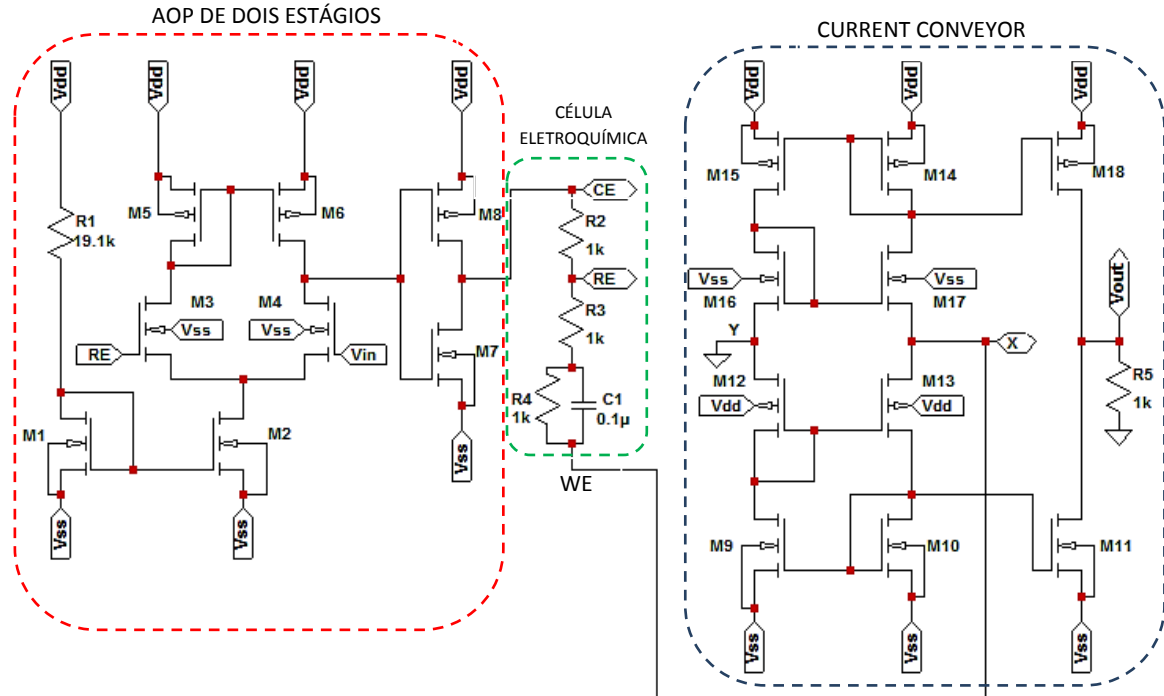


Figura 26: Esquemático de Circuito Potenciostato AOP_CCI-_V2

Novamente evidenciando os principais pontos do circuito através do seu esquemático exibido na Fig. 26, podem-se citar os seguintes terminais do potenciostato da seguinte maneira:

Tabela 4: Pontos Relevantes Potenciostato AOP_CCI-_V2

Pontos do Circuito	Funcionalidades
Vdd e Vss	Alimentação DC do circuito.
Vin	Sinal aplicado ao terminal de entrada do Potenciostato.
RE	Ponto de entrada inversora dos amplificadores, sendo realimentação negativa do eletrodo de referência da célula aos pares diferenciais.
RE,CE e WE	Terminais representando os eletrodos da célula eletroquímica.
X e Y	Terminais de entrada do circuito Current Conveyor (CCI).
Vout, Z	Tensão de Saída do potenciostato sendo o terminal de da saída do CCI.

As dimensões escolhidas para cada transistor no esquemático estão, descritas na Tabela 5, mostrando a razão de aspecto (W/L) para os transistores PMOS e NMOS.

Tabela 5: Razão de Aspecto (W/L) dos Transistores Potenciostato AOP_CCI-_V2

TRANSISTOR	TIPO	W (μm)	L (μm)
M1, M2, M3, M4, M7, M9, M10, M11, M16, M17	NMOS	30	10
M5, M6, M8, M12, M13, M14, M15, M18	PMOS	60	

Fazendo a subdivisão do esquemático do circuito elétricos exibido a nível de transistores em blocos básicos funcionais referentes à topologia do circuito exibido na figura 25, e para o melhor entendimento das partes constituintes da estrutura, chega-se a seguinte descrição na Tabela 6.

Tabela 6: Blocos Funcionais Potenciostato AOP_CCI-_V2

Blocos do Circuito	Funcionalidades
R1, M1 e M2	Componentes que realizam a polarização do Par Diferencial NMOS, fornecendo-lhe uma corrente constante.
M3, M4, M5, M6	Par diferencial NMOS com carga ativa pmos, sendo o primeiro estágio de amplificação do bloco AOP.
M7 e M8	Segundo estágio de amplificação denominado de Inversor <i>Push-Pull</i> .
R2, R3, R5, C1	Componentes representando o modelo de circuito elétrico aproximado de uma célula eletroquímica de três eletrodos.
M9, M10, ... , M17 e M18	Conjunto de transistores do circuito Current Conveyor para a leitura de corrente proveniente da célula eletroquímica

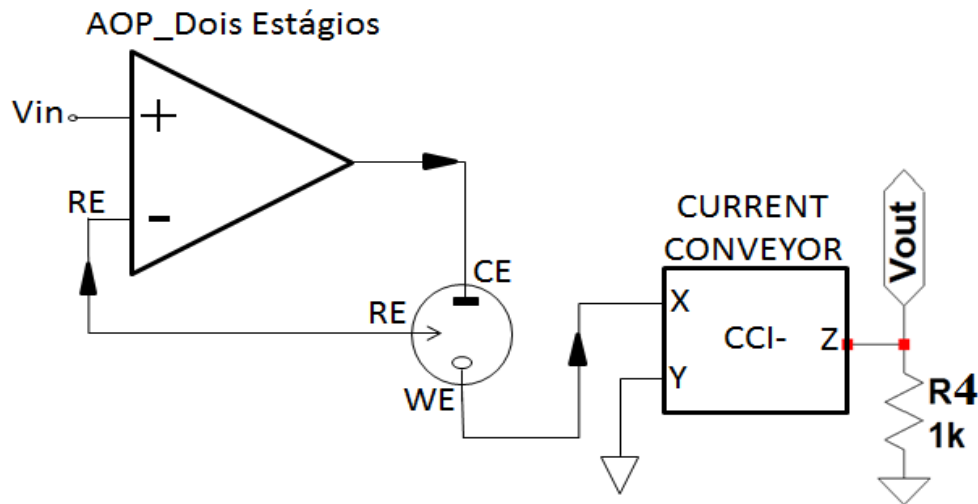


Figura 27: Diagrama em Blocos Potenciostato AOP_CCI-_V2

O seguinte Diagrama em blocos do esquemático de circuito elétrico, demonstrado na figura 26 é exibido na figura 27 com todas as características peculiares do sistema.

Em busca de uma otimização e redução da quantidade de estágios internos ao amplificador operacional conectado a célula eletroquímica, nesta topologia de potenciostato projetado optou-se por realizar uma redução no número de componentes com o uso de apenas um amplificador operacional contendo dois estágios de amplificação em sua estrutura interna, fazendo o controle dos potenciais elétricos dos eletrodos da célula eletroquímica. O primeiro estágio do amplificador é um bloco denominado de par diferencial nmos com carga ativa pmos, seguido de um segundo estágio denominado de Inversor Push-Pull complementando a operação do AOP.

Para a leitura da corrente que percorre a célula eletroquímica, foi utilizado novamente o circuito *Current Conveyor* que adequa-se a necessidade de processamento de sinais analógicos em modo corrente.

O diagrama em blocos do circuito com os blocos do chip CD4007UBE utilizados para as conexões de transistores da topologia é apresentado na figura 28.

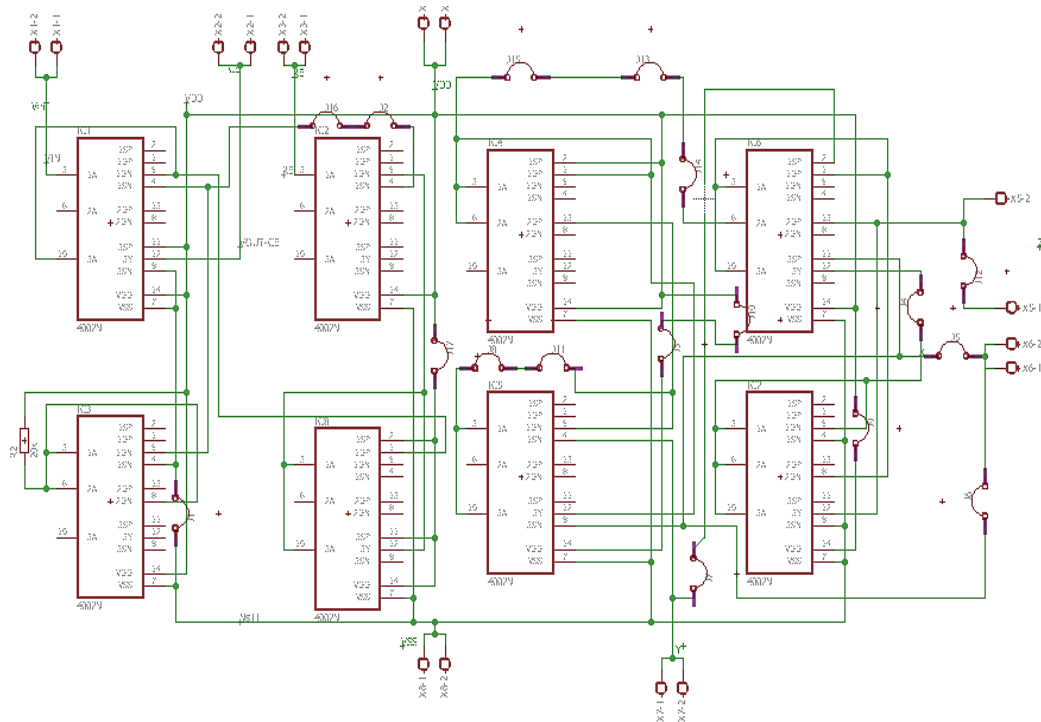


Figura 28: Diagrama esquemático dos Blocos Potenciostato AOP_CCI_V2

Destaca-se nas 29, 30 e 31, o layout do circuito e as vistas frontal e posterior da placa de circuito impresso confeccionada com os componentes devidamente conectados e soldados, assim como os contatos para conexões externas.

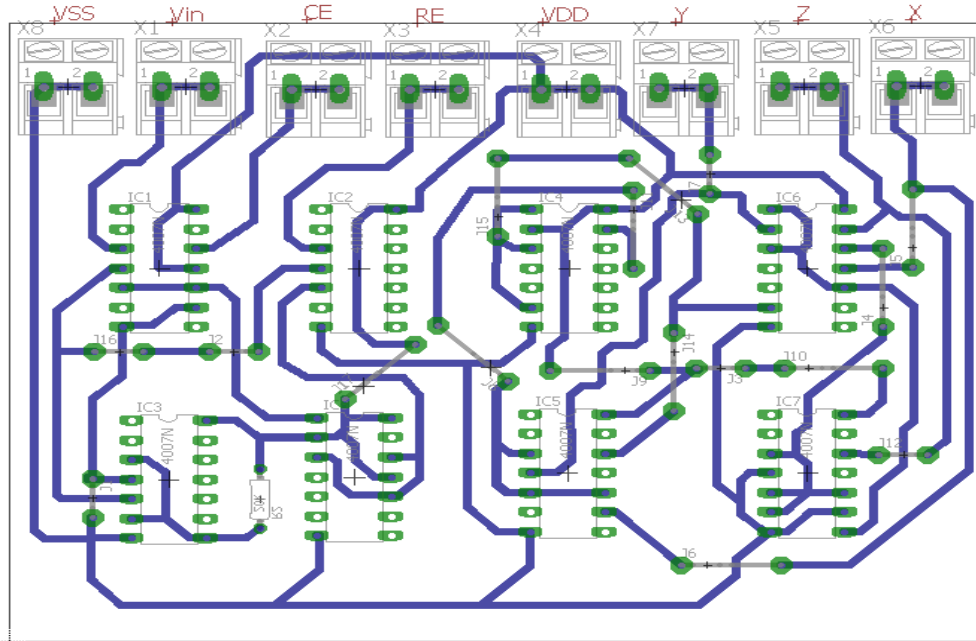


Figura 29: Layout Potenciostato AOP_CCI_V2



Figura 30: Vista Frontal Placa Potenciostato AOP_CCI_V2

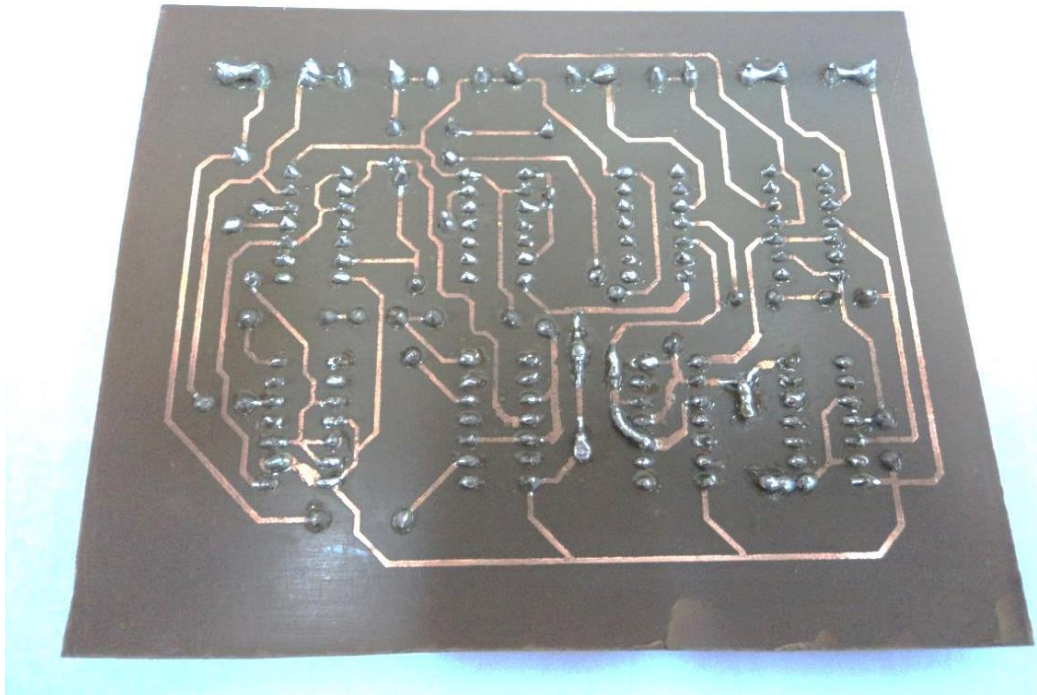


Figura 31: Vista Posterior Placa Potenciostato AOP_CCI_V2

3.2.3 Potenciostato Discreto AOP_CCI- V3

A terceira topologia de potenciostato, elaborada para o projeto de mestrado, é demonstrada na figura 32, através do esquemático de circuito elétrico à nível de transistores, onde encontram-se circundados os blocos funcionais do potenciostato proposto, conectado a um modelo de circuito elétrico de uma célula eletroquímica de três eletrodos.

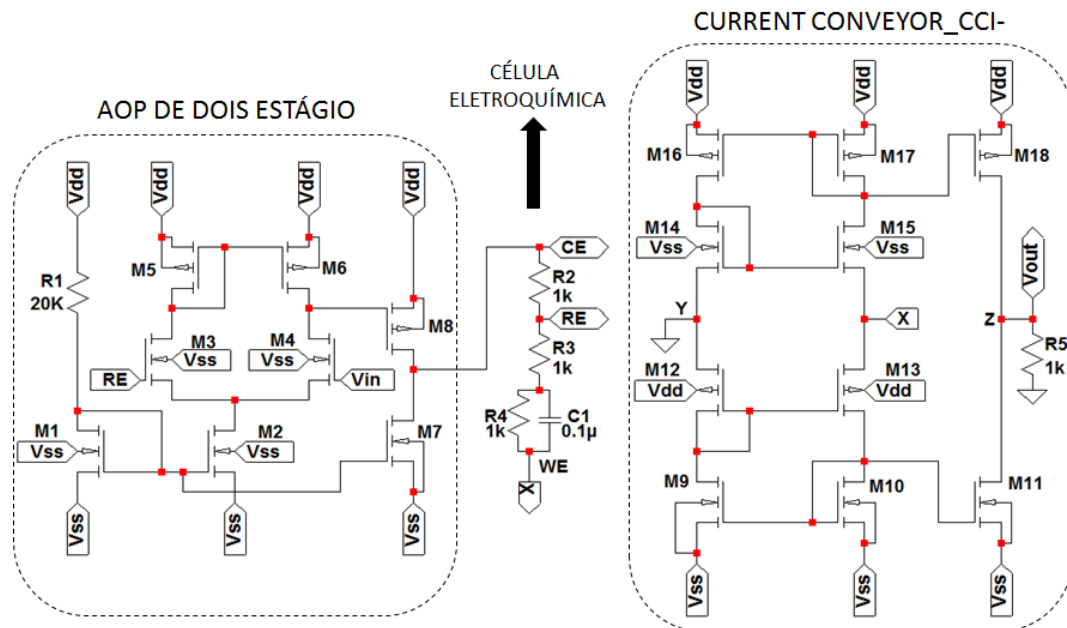


Figura 32: Esquemático Potenciostato AOP_CCI- V3

Nesta topologia houve uma modificação no segundo estágio do Amplificador conectado à célula. Optou-se por escolher como segundo estágio do amplificador, um estágio denominado de fonte comum, com sua polarização sendo efetuada no mesmo ponto polarização do par diferencial do circuito, tendo assim um ramo comum de polarização no AOP. Os pontos de relevância do circuito se repetem com relação às topologias anteriores, sendo denominados e listados da seguinte forma de acordo com o quadro abaixo:

Tabela 7: Pontos Relevantes Potenciostato AOP_CCI- V3

Pontos do Circuito	Funcionalidades
Vdd e Vss	Alimentação DC do circuito
Vin	Sinal aplicado ao terminal de entrada do Potenciostato
RE	Ponto de Entrada Inversora dos amplificadores, efetuando a realimentação negativa do eletrodo de referência da célula aos pares diferenciais.
RE,CE e WE	Terminais representando os eletrodos da célula eletroquímica

X e Y	Terminais de entrada do circuito Current Conveyor (CCI)
Vout, Z	Tensão de Saída do potenciostato sendo o terminal de da saída do CCI

As dimensões dos transistores do Potenciostato AOP_CCI_V3, estão descritos na Tabela 8, evidenciando as razões de aspecto (W/L) de cada componente.

Tabela 8: Razão de Aspecto (W/L) dos Transistores do Potenciostato da figura 31

TRANSISTOR	TIPO	W (μm)	L (μm)
M1, M2, M3, M4, M7, M9, M10, M11, M14, M15	NMOS	30	10
M5, M6, M8, M12, M13, M16, M17, M18	PMOS	60	

Subdividindo o esquemático em blocos funcionais, para uma melhor compreensão do circuito como um todo, realiza-se a seguinte descrição e agrupamento de conjunto de componentes e suas respectivas funções:

Tabela 9: Blocos Funcionais Potenciostato AOP_CCI_V3

Blocos do Circuito	Funcionalidades
R1, M1 E M2	Componentes com atribuição de realizar a polarização do Par diferencial NMOS
R2, M8 e M9	Componentes com atribuição de realizar a polarização do Par diferencial PMOS
M3, M4, M5 e M6	Par diferencial NMOS com Carga ativa para o controle dos potenciais da Célula Eletroquímica
M10, M11, M12 E M13	Par diferencial PMOS com Carga ativa para o controle dos potenciais dos eletrodos da célula eletroquímica
R3, R4, R5, C1	Componentes representando o modelo de circuito elétrico aproximado de uma célula eletroquímica de três eletrodos
M15, M16, ... , M23 e M24	Conjunto de transistores do circuito Current Conveyor para a leitura de corrente proveniente da célula eletroquímica

O diagrama em blocos deste circuito é semelhante ao mostrado na Fig. 26, alterando-se apenas a estrutura interna do amplificador de tensão conectado a célula.

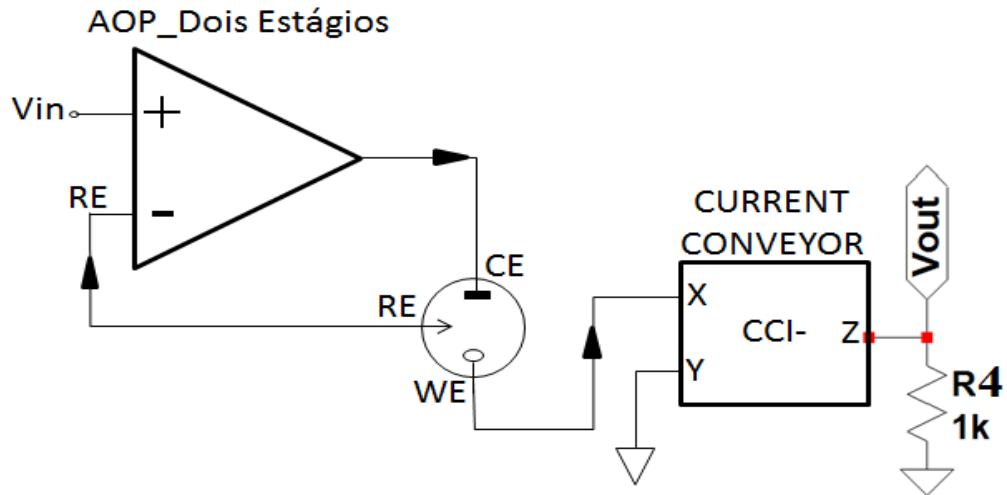


Figura 33: Diagrama em Blocos Potenciostato AOP_CCI-_V3

Este circuito executa a mesma tarefa dos demais descritos em seções anteriores, tendo sempre como objetivo central, os requisitos solicitados por um sistema eletroquímico de um potenciostato, que abrange o controle de potenciais elétricos que surgem entre os eletrodos de uma célula eletroquímica, fornecendo uma corrente para célula, executando aferição da mesma. O amplificador operacional projetado executa o controle dos potenciais da célula com a aplicação do sinal de entrada **Vin** em uma realimentação negativa proveniente da célula através do eletrodo de referência (**RE**). A corrente que flui entre os eletrodos continua sendo medida com o circuito **Current Conveyor** que realiza uma conversão corrente-tensão para um posterior processamento do sinal de corrente.

Foram realizados os mesmos procedimentos para a implementação física do circuito, seguindo um fluxo de projeto consistindo no desenvolvimento de esquemático do circuito primeiramente, seguido da elaboração do esquemático em blocos através do uso do chip *CD4007UBE* e posteriormente realizado a confecção da placa de circuito impresso do projeto. As imagens referentes ao esquemático do circuito, o seu layout e a vista frontal e posterior da placa de circuito impresso, estão demonstradas nas figuras 34, 35, 36 e 37 respectivamente.

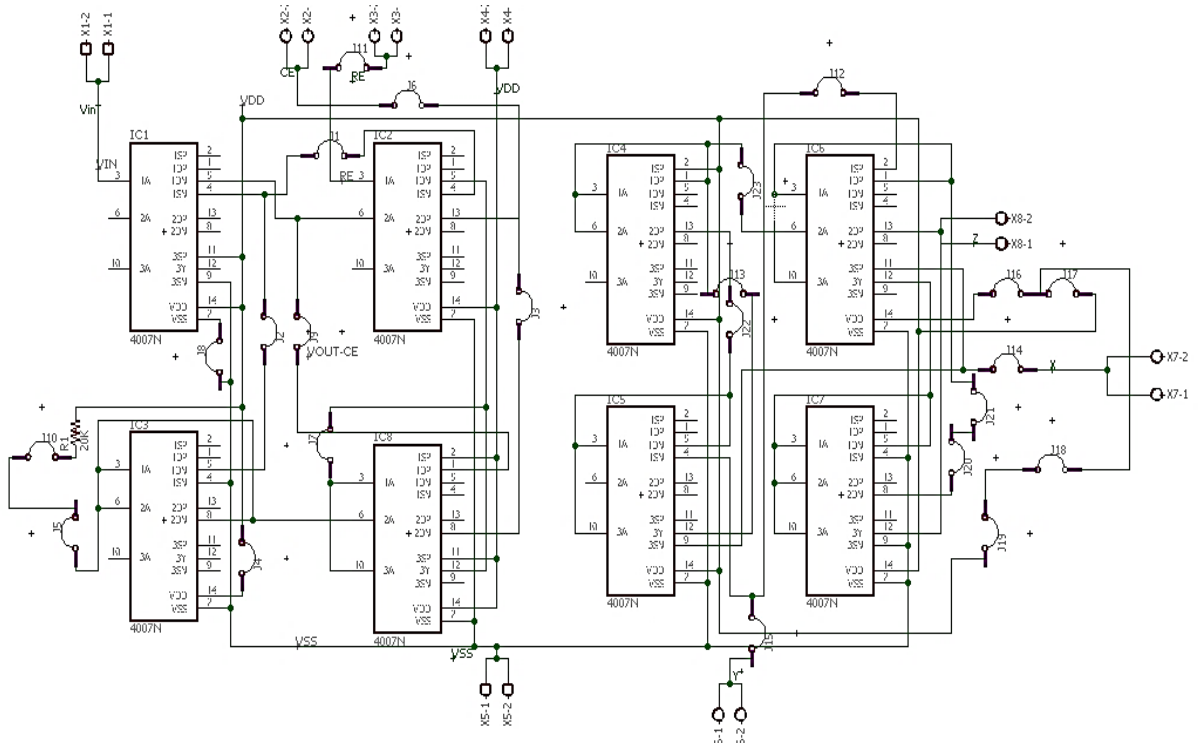


Figura 34: Diagrama esquemático dos Blocos Potenciostato AOP_CCI_V3

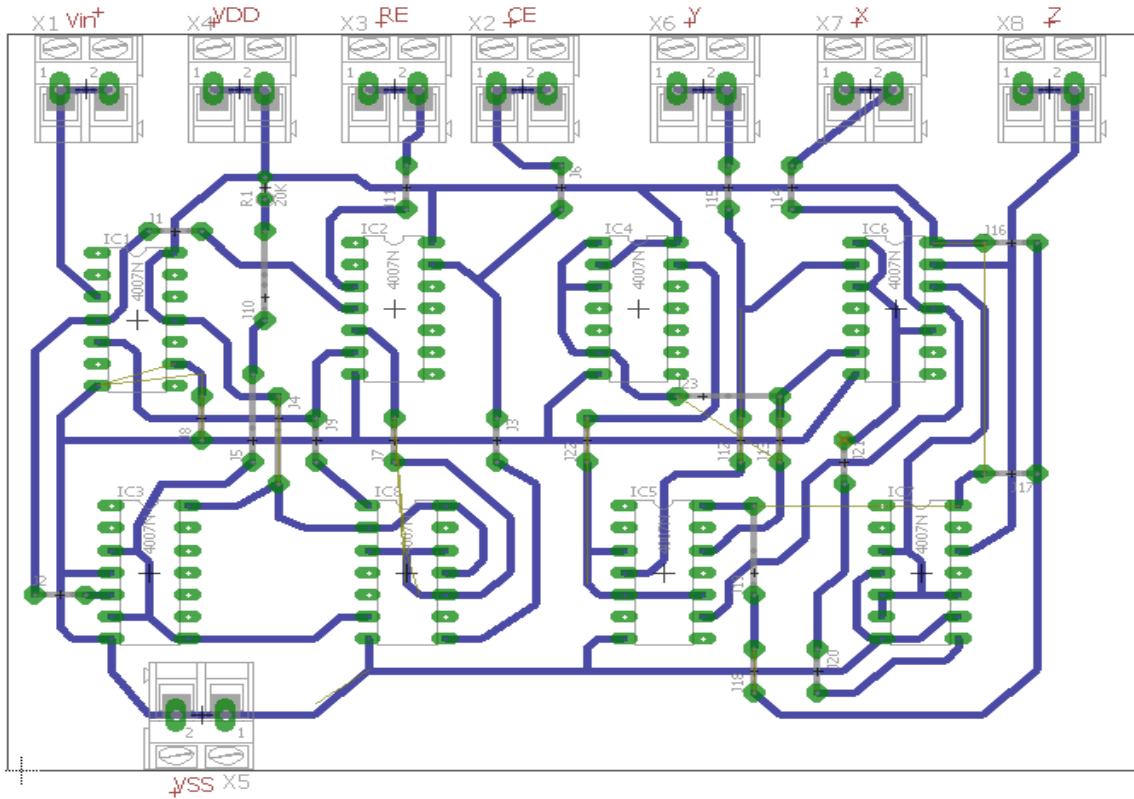


Figura 35: Layout Potenciostato AOP_CCI_V3

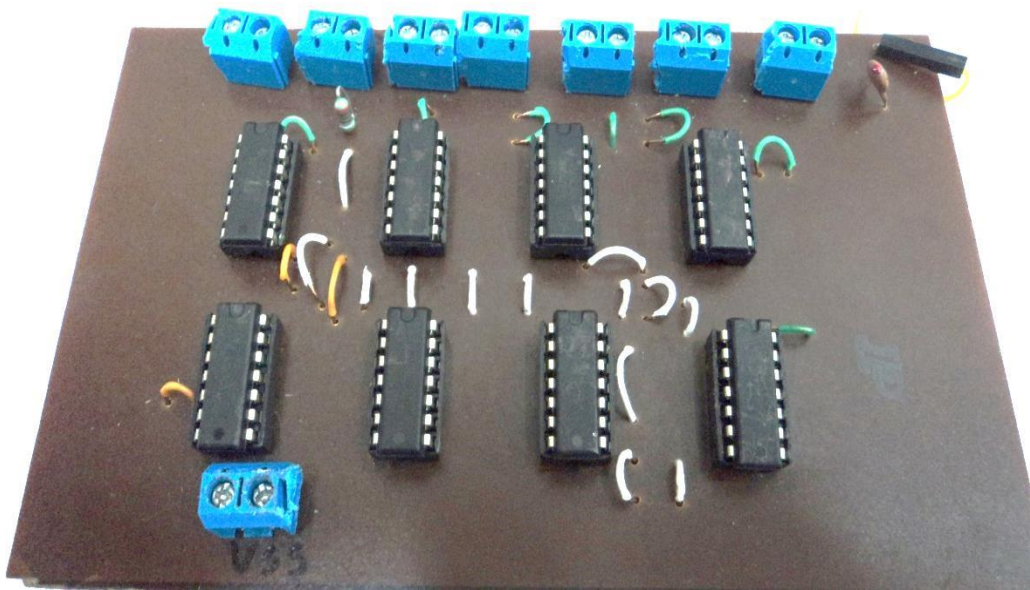


Figura 36: Vista Frontal Placa Potenciostato AOP_CCI-_V3

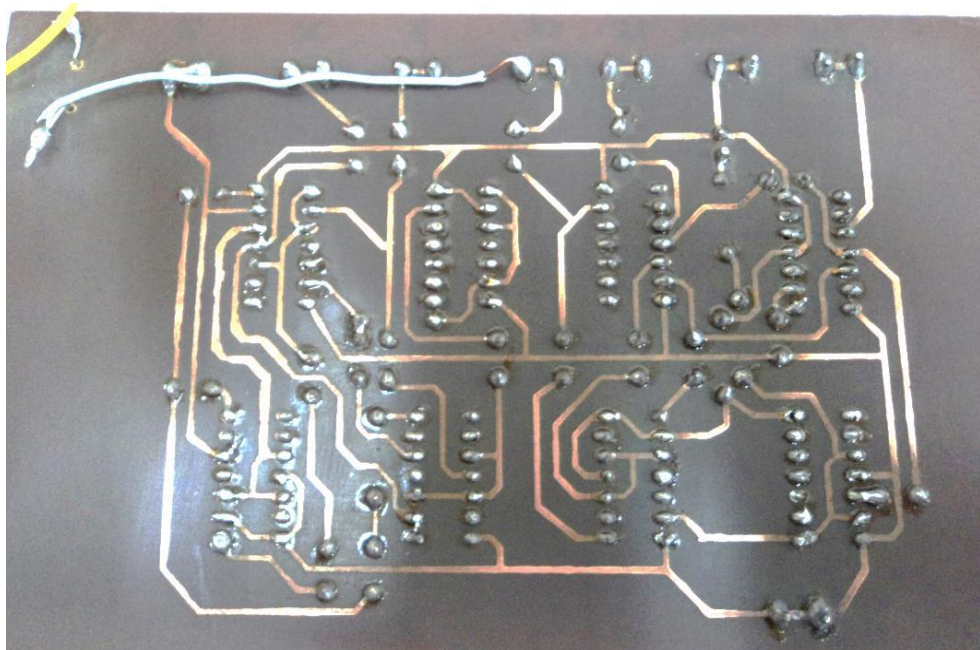


Figura 37: Vista Posterior Potenciostato AOP_CCI-_V3

Deste modo é finalizado neste capítulo a apresentação dos circuitos propostos, sendo demonstradas as etapas para sua implementação física através de placas de circuito impressos. Os resultados obtidos em torno destes projetos estão descritos no capítulo 4.

Capítulo 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após a construção e dimensionamento das topologias de potenciostatos propostos demonstrados em seus detalhes nos capítulos anteriores, foram efetuados testes experimentais, através de um setup de testes adequado para diversas avaliações e aquisições de dados em torno de cada circuito projetado para o trabalho.

Foram executadas diversas medidas voltamétricas, sob a escolha do método eletroquímico de voltametria cíclica, utilizando-se como amostra química ou analito de interesse, uma solução de Ferricianeto de Potássio $K_3[Fe(CN)_6]$, contendo dois níveis de concentrações em meio aquoso. As soluções foram preparadas com água destilada.

Para geração de formas de onda de sinais elétricos específicos, foi utilizado o gerador de sinais com referência, *TEKTRONIX AFG3252C*. Para a leitura e aquisição dos sinais elétricos provenientes dos setups de testes foi utilizado o osciloscópio de domínio misto com a seguinte referência, *TEKTRONIX MDO4104B-6* e para o auxílio e levantamentos de curvas e obtenção dos dados, utilizou-se dos softwares específicos das plataformas dos instrumentos citados.

4.1 ANÁLISES ELETROQUÍMICAS

Para as topologias de potenciostatos projetados em forma discreta, implementadas fisicamente através de placas de circuitos impressos, aplicou-se o método de Voltametria Cíclica, descrito na seção 2.3.1 do capítulo 2 deste trabalho. Neste capítulo estão exibidos os levantamentos e análises em torno de gráficos de tensões e correntes denominados de voltamogramas.

Os três circuitos analisados nesta etapa da dissertação estão ordenados e denominados da seguinte maneira:

- Potenciostato AOP_CCI-_V1
- Potenciostato AOP_CCI-_V2
- Potenciostato AOP_CCI-_V3

4.2 Voltametria Cíclica para o Potenciostato AOP_CCI-_V1

A primeira topologia de circuito onde foram feitas as análises, através do método de voltametria cíclica, foi a do Potenciostato AOP_CCI-_V1. Utilizou-se uma solução de Ferricianeto de Potássio $K_3[Fe(CN)_6]$ com níveis de concentrações de 5 mmol.L^{-1} e 10 mmol.L^{-1} em meio aquoso com cada solução contendo um volume de 50 ml. Foram utilizados eletrodos comerciais para a célula, sendo o Contra Eletrodo (CE) composto de platina, o Eletrodo de Referência (RE) composto de prata cloreto de prata (Ag/AgCl), e o Eletrodo de Trabalho (WE) sendo composto de Ouro (Au).

Na figura 38 é exibido o diagrama da disposição do setup de teste para a devida análise eletroquímica com o Potenciostato AOP_CCI-_V1. Observa-se na figura a conexão dos sinais elétricos referentes aos eletrodos da Célula Eletroquímica a placa do circuito impresso do Potenciostato e também conexão referente ao sinal de entrada **Vin** sendo gerado pelo Gerador de Funções. Os sinais de interesse para o ensaio eletroquímico **Vin** e **Vout** provenientes da placa do potenciostato são lidos com o auxílio do Osciloscópio e transmitidos via comunicação USB para uma plataforma específica de software para a aquisição, leitura e processamento dos sinais provenientes do sensor sendo realizado o levantamento de gráficos relevantes a análise eletroquímica em questão.

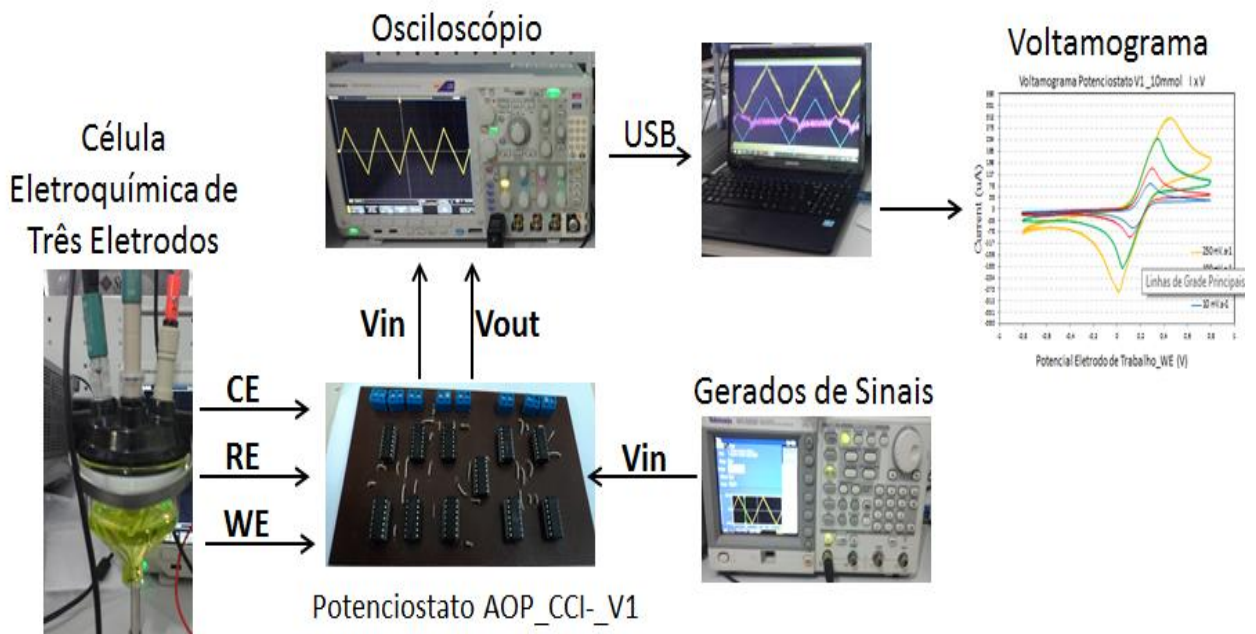


Figura 38: Configuração da plataforma de testes do Potenciostato AOP_CCI-_V1.

As análises eletroquímicas realizadas com o potenciostato AOP_CCI_V1, de acordo com método de voltametria cíclica, utilizaram-se da aplicação de uma forma de onda triangular à entrada do circuito de potenciostato através do Gerador de Sinais e configurada de acordo com os parâmetros indicados na Tabela 10.

Tabela 10: Parâmetros Forma de Onda Triangular

Parâmetros	Valores
Potencial Máximo	800 mV
Potencial Mínimo	-800 mV
Velocidades de Varreduras	10 mV/s, 25 mV/s, 100 mV/s

Para comparações e validações dos dados obtidos com as topologias de potenciostatos desenvolvidos foram levantados voltamogramas e curvas de calibração das topologias de potenciostato propostos sendo confrontados com voltamogramas e curvas de calibração obtidos com um potenciostato comercial e robusto denominado de @AUTOLAB_PGSTAT320N mostrado na figura 39.



Figura 39: Potenciostato @AUTOLAB_PGSTAT320N

Para as primeiras análises em torno de voltamogramas obtidos e exibidos nas figuras 40 e 41, foi fixada uma velocidade de varredura de 25 mV/s para forma de onda triangular

aplicada a entrada do potenciostato e escolhidos dois níveis de concentrações da solução de Ferricianeto de Potássio $K_3[Fe(CN)_6]$ com valores de 5 mmol/L e 10 mmol/L.

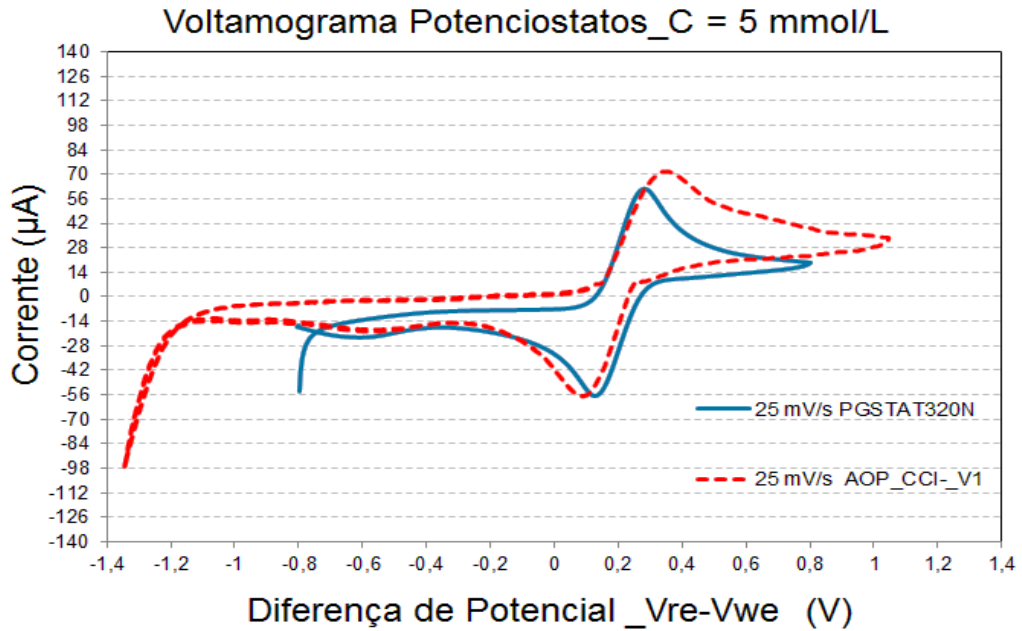


Figura 40: Voltamogramas AOP_CCI_V1 e PGSTAT320N sobrepostos com uma concentração de 5 mmol/L de Ferricianeto de Potássio, aplicando-se uma velocidade de varredura de 25 mV/s.

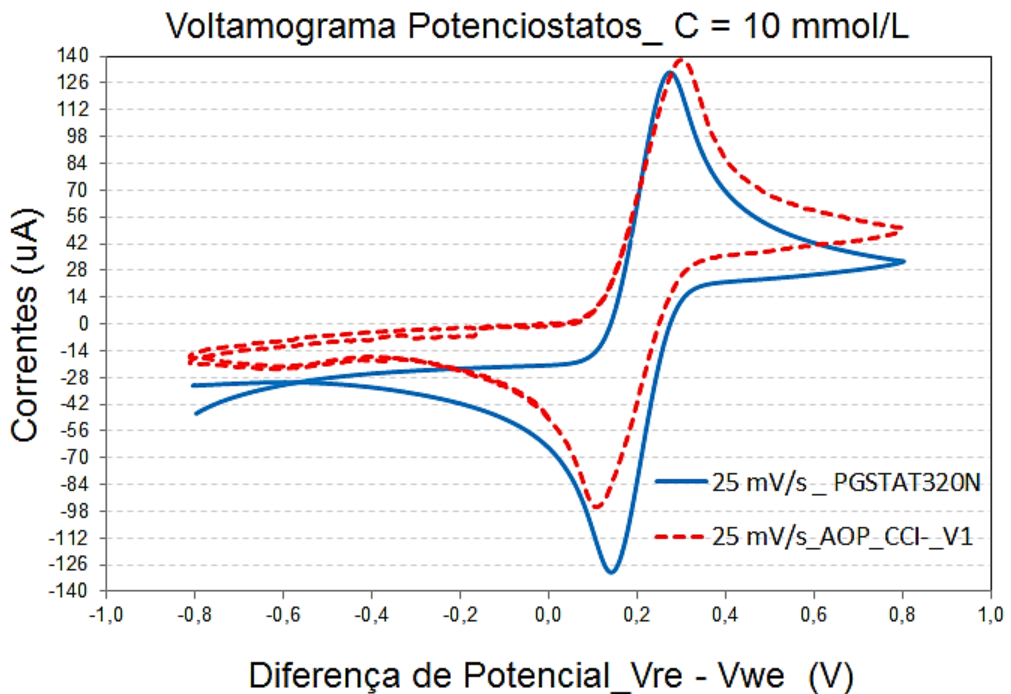


Figura 41: Voltamogramas AOP_CCI_V1 e PGSTAT320N sobrepostos com uma concentração de 10 mmol/L de Ferricianeto de Potássio, aplicando-se uma velocidade de varredura de 25 mV/s.

Os voltamogramas exibidos nas figuras 40 e 41 em determinadas regiões apresentam semelhanças e proximidades, isto fica evidente nas regiões onde ocorrem os picos. As diferenças verificadas nas comparações entre os gráficos justificam-se devido à forma com que os eletrodos foram preparados para cada análise, e a condição da superfície dos eletrodos. Os eletrodos apresentam-se com leves alterações para as duas análises realizadas com Potenciostato AOP_CCI_V1 e o Potenciostato AUTOLAB PGSTAT320N. O resultado alcançado com o potenciostato proposto está com um grau de similaridade elevado em comparação com os resultados obtidos com o Potenciostato AUTOLAB PGSTAT320N.

Verificado o correto funcionamento do Potenciostato AOP_CCI-V1 através dos gráficos exibidos na figura 40 e 41, buscou-se construir uma curva de calibração relacionando a concentração de Ferricianeto de Potássio à Corrente de Pico (Redução) que surge nos voltamogramas, devido à oxirredução do composto químico na interface do Eletrodo de Trabalho WE de platina. Esta curva de calibração permite quantificar a concentração de um analito em uma solução desconhecida através do sinal elétrico de corrente. A concentração do analito em análise e as correntes de pico aferidas nos voltamogramas possuem uma relação linear, mantendo-se constante a velocidade de varredura da tensão da onda triangular aplicada a entrada do potenciostato, obedecendo a Equação de *Randles-Sevcik*, equação de número 3 demonstrada na seção 2.3.1 do capítulo 2.

Para a construção da curva de calibração foram medidos os pontos das correntes de pico positivas dos voltamogramas das figuras 40 e 41, relacionado ao Potenciostatos AOP_CCI_V1 e comparados com os valores das correntes de pico positivas do Potenciostato AUTOLAB PGSTAT320N relacionando esses valores aos correspondentes níveis de concentrações de 5 mmol/L e 10 mmol/L do analito.

Os resultados obtidos das curvas de calibração (Tendência Linear) com os correspondentes pontos de picos das correntes estão exibidos no gráfico da figura 42.

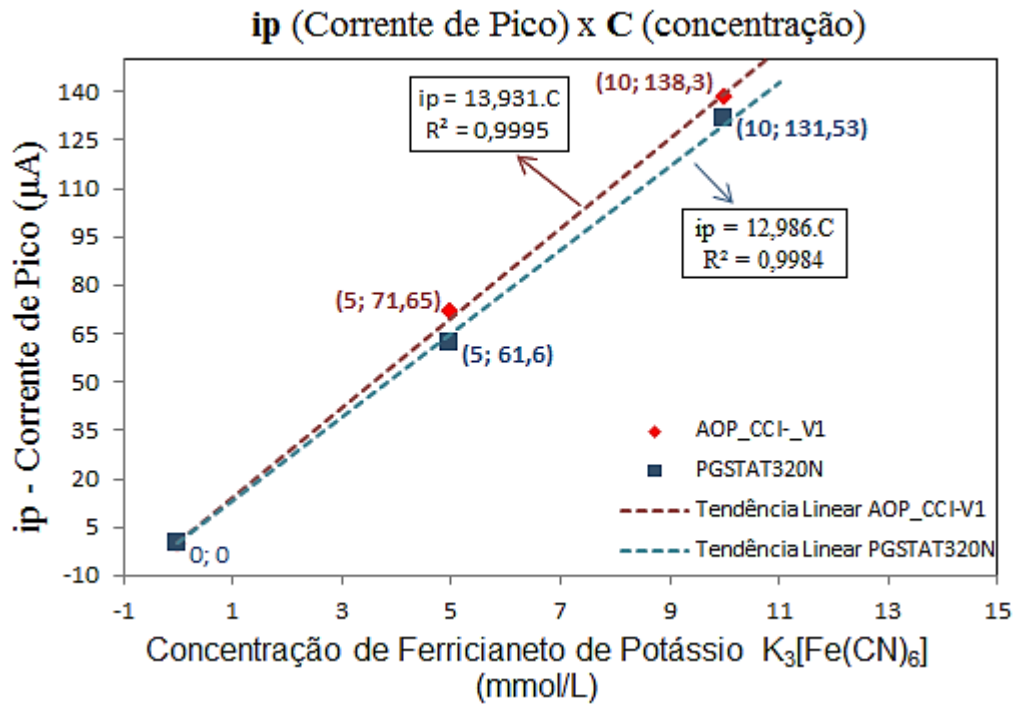


Figura 42: Curva de Calibração Ferricianeto de Potássio relacionando Concentração do Analito e Corrente de Pico dos Voltamogramas.

O Gráfico demonstrado na figura 39 exibe duas retas que exprimem a tendência linear ou relação de proporcionalidade entre as correntes de pico positivas tiradas dos voltamogramas das figuras 40 e 41 e a concentração de Ferricianeto de Potássio em análise para o Potenciostato AOP_CCI-V1, assim como para o Potenciostato AUTOLAB PGSTAT320N. Nestes gráficos foi aplicada uma velocidade de varredura de 25 mV/s a forma de onda triangular conectada à entrada dos dois dispositivos.

Para os dados obtidos com o **Potenciostato AUTOLAB PGSTAT320N** foi traçado a curva de calibração (Reta de Tendência Linear) na cor azul pontilhada obtendo-se a seguinte equação e o coeficiente de determinação que representa o quão os dados estão linearmente relacionados.

$$i_p = 12,986 \times C \quad R^2 = 0,9984 \quad (8)$$

Para os pontos obtidos com o **Potenciostato AOP_CCI-V1** foi feito o mesmo procedimento com a obtenção da seguinte equação e parâmetro de determinação.

$$i_p = 13,931 \times C \quad R^2 = 0,9995 \quad (9)$$

Fazendo a razão entre os coeficientes que relacionam as correntes de pico i_p e a correspondente concentração do analito C das duas equações encontra-se uma proximidade de

93% nos resultados, ou seja, um desvio de apenas 7% na relação das medidas de Corrente de pico/Concentração do analito nos dois potenciostatos.

O segundo tipo de análise eletroquímica realizada com os potenciostatos consistiu no levantamento de voltamogramas e curvas de calibração fixando determinado nível de concentração do composto químico de Ferricianeto de Potássio variando-se apenas a velocidade de varredura da forma de onda triangular aplicada a entrada de cada dispositivo.

Foram obtidos dois voltamogramas sendo exibidos nas figuras 43 e 44 onde foi fixada uma concentração de 10 mmol/L de Ferricianeto de Potássio em uma solução aquosa contendo um volume de 50 mL, e escolhidas três velocidades de varreduras para a forma de onda triangular de aplicada a entrada dos potenciostatos, com os valores de: 10 mV/s, 25 mV/s, 100mV/s.

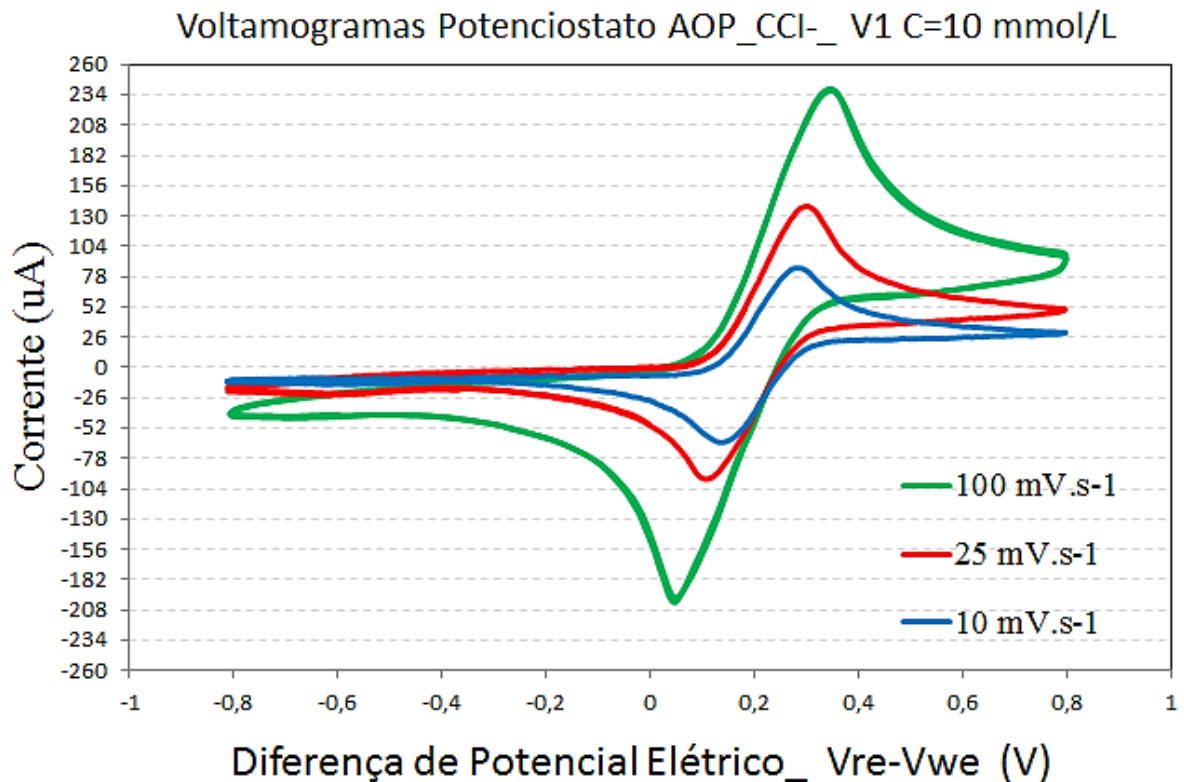


Figura 43: Voltamograma Potenciostato AOP_CCI-_ V1 com uma concentração de 10mmol/L de Ferricianeto de Potássio com três velocidades de varreduras.

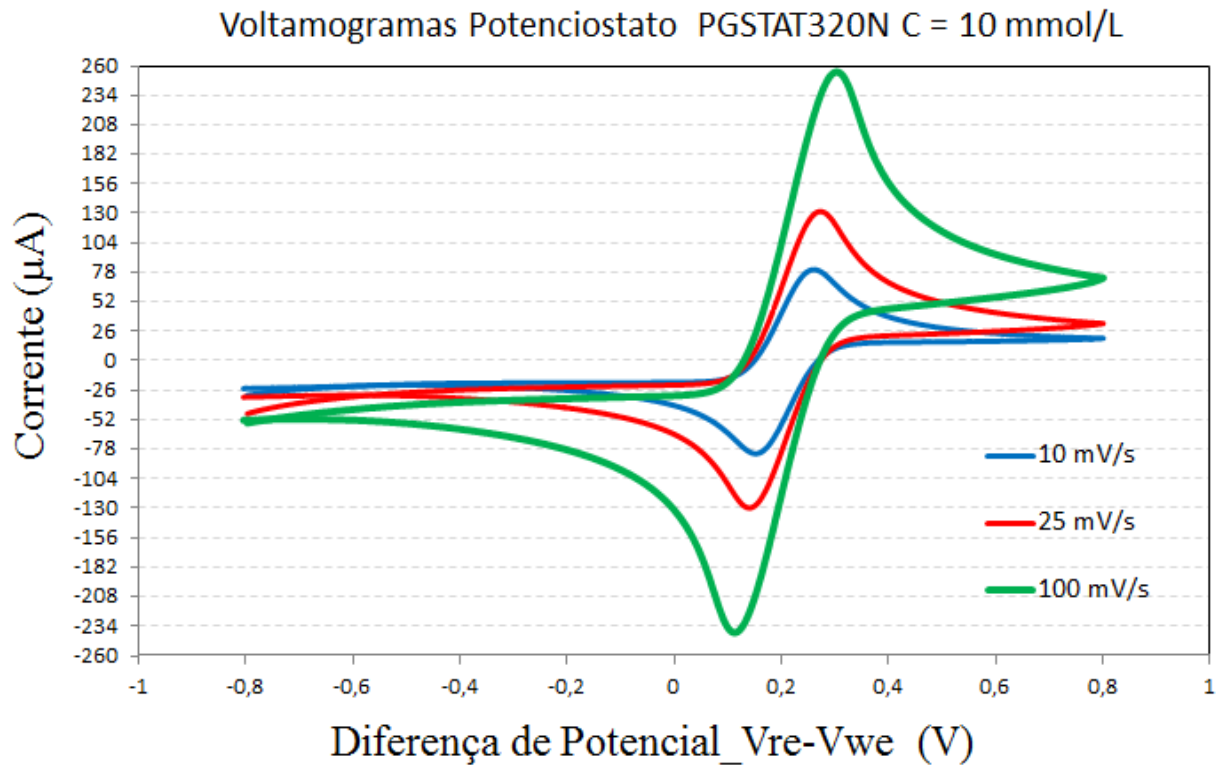


Figura 44: Voltamograma Potenciostato PGSTAT320N variando-se a Velocidade de Varredura

No Gráfico da figura 43 observa-se três voltamogramas obtidos do Potenciostato AOP_CCI_V1 para as três velocidades de varreduras aplicadas a forma de onda triangular. Verifica-se que a medida que a velocidade de varredura é incrementada nota-se um aumento nas regiões onde ocorrem os picos dos voltamogramas.

No gráfico da figura 44 é exibido os voltamogramas do Potenciostato PGSTAT320N onde os mesmos procedimentos foram realizados para a obtenção das curvas com a variação nas velocidades de varredura da forma de onda triangular sendo mantida constante a concentração do analito.

Constata-se através dos gráficos um grau de similaridade e uma boa aproximação entre os resultados colhidos pelo potenciostato proposto em comparação ao equipamento comercial.

Como demonstrado pela equação de **Randles-Sevcik**, equação (3), a corrente de pico que surge nos voltamogramas, tem uma relação linear com a raiz quadrada da Velocidade de Varredura da forma de onda triangular que é aplicada a entrada do potenciostato, mantendo-se um nível constante de concentração do analito ou composto químico em análise eletroquímica. De posse desta informação, foi realizado o levantamento de uma curva de calibração, relacionando as Correntes de Pico com valores positivos dos Voltamogramas

exibidos nas figuras 43 e 44 com a raiz quadrada das Velocidades de Varredura correspondentes para os dois potenciostatos. O gráfico que representa a curva de calibração é exibido na figura 45.

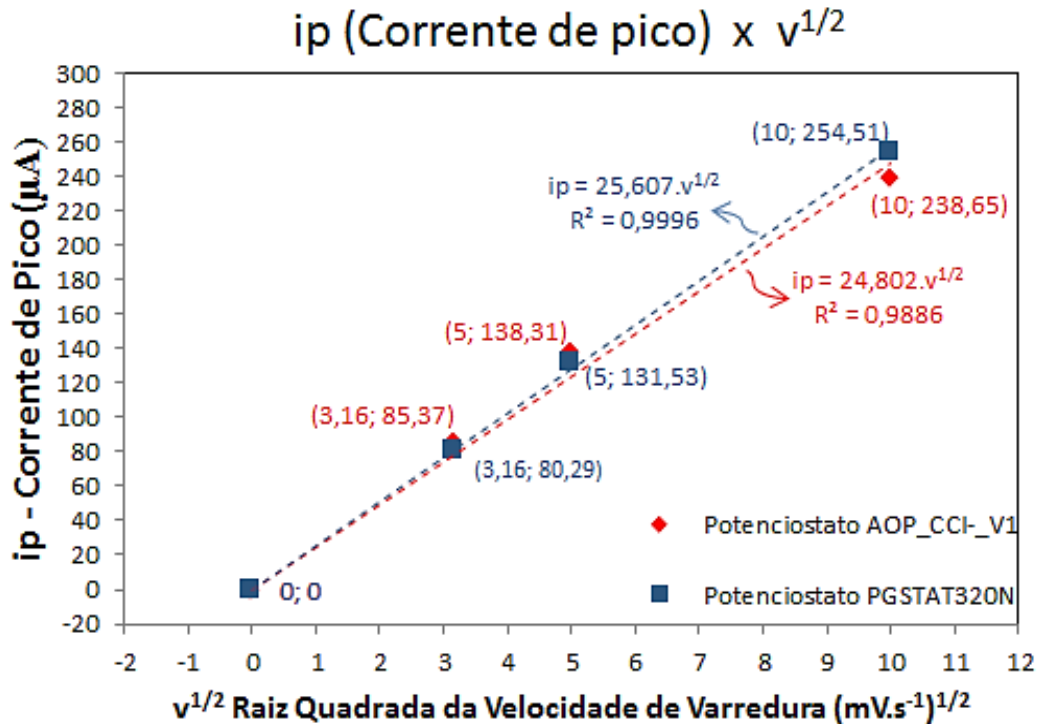


Figura 45: Curva de calibração da relação entre as Corrente de Pico positivas dos voltamogramas exibidos nas Figuras 43 e 44, e a raiz quadrada da velocidade de varredura das formas de onda de tensões aplicadas aos circuitos de potenciostatos.

Para os dados obtidos com o **Potenciostato AUTOLAB PGSTAT320N** foi traçado a curva de calibração (Reta de Tendência Linear) na cor azul pontilhada obtendo-se a seguinte equação e o coeficiente de determinação que representa o grau de linearidade entre os pontos colhidos.

$$i_p = 25,607 \times v^{\frac{1}{2}} \quad R^2 = 0,9996 \quad (10)$$

Para os pontos obtidos com o **Potenciostato AOP_CCI-V1** foi feito o mesmo procedimento com a obtenção da seguinte equação e parâmetro de determinação.

$$i_p = 24,802 \times v^{\frac{1}{2}} \quad R^2 = 0,9886 \quad (11)$$

Realizando a razão entre os coeficientes angulares das equações (10) e (11) que relacionam as correntes de pico i_p e a raiz quadrada da velocidade de varredura $v^{\frac{1}{2}}$ encontra-

se uma proximidade entre as equações de 96% comparando os dados obtidos pelo potenciostato propostos e o potenciostato comercial sendo um resultado bastante satisfatório.

4.3 Voltametria Cíclica Potenciostato AOP_CCI-_V2

A segunda topologia utilizada nas análises eletroquímicas consiste do circuito de Potenciostato AOP_CCI-_V2. Os mesmos procedimentos e testes realizados na seção 4.2 foram repetidos nesta etapa para obtenção de gráficos de voltamogramas e curvas de calibração referentes ao segundo projeto de potenciostato proposto. A configuração do setup de testes com o Potenciostato AOP_CCI-_V2 e todos os equipamentos de medida e aquisição de dados é exibido na figura 46 em todos os seus detalhes.

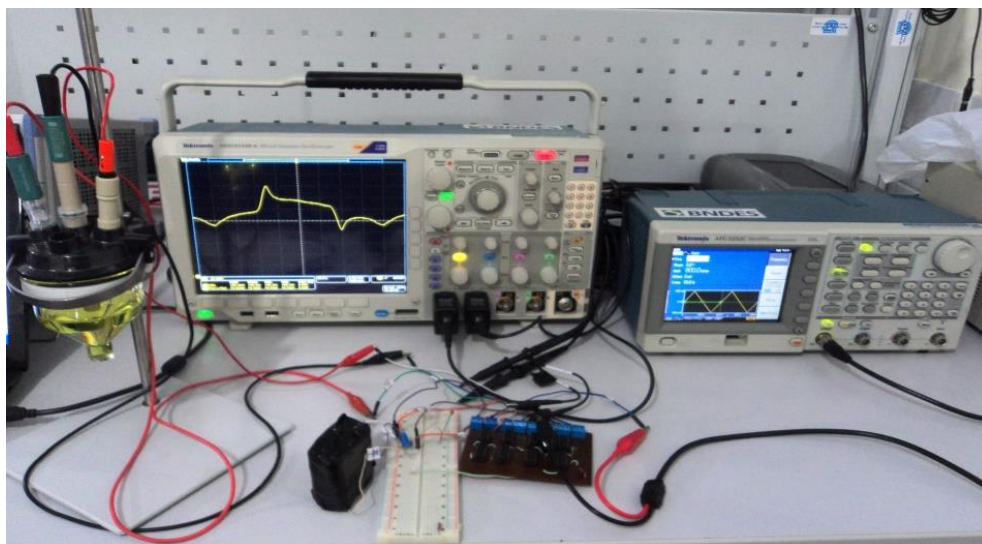


Figura 46: Setup de Testes topologia Potenciostato AOP_CCI-_V2.

Novamente com objetivo de se buscar a validação e comparações de dados, foram obtidos voltamogramas da topologia de potenciostato proposta sendo confrontado com voltamogramas do potenciostato comercial denominado de AUTOLAB_PGSTAT320N.

Foi utilizado novamente dois níveis de concentrações da solução de Ferricianeto de Potássio $K_3[Fe(CN)_6]$, sendo o primeiro valor de concentração de 5 mmol/L e o segundo valor escolhido de 10 mmol/L do composto sempre em meio aquoso, com cada solução preparada contendo um volume de 50 mL. Para a Forma de Onda de Tensão Triangular, foram utilizadas três velocidades de varredura com os seguintes valores: 10 mV/s, 25 mV/s, 100 mV/s.

No primeiro conjunto de voltamogramas obtidos exibidos nas figuras 47 e 48 através de análises eletroquímicas, foi fixada a velocidade de varredura da forma de onda triangular em 25 mV/s. Foram utilizadas duas concentrações de Ferricianeto a 5mmol/L e 10 mmol/L.

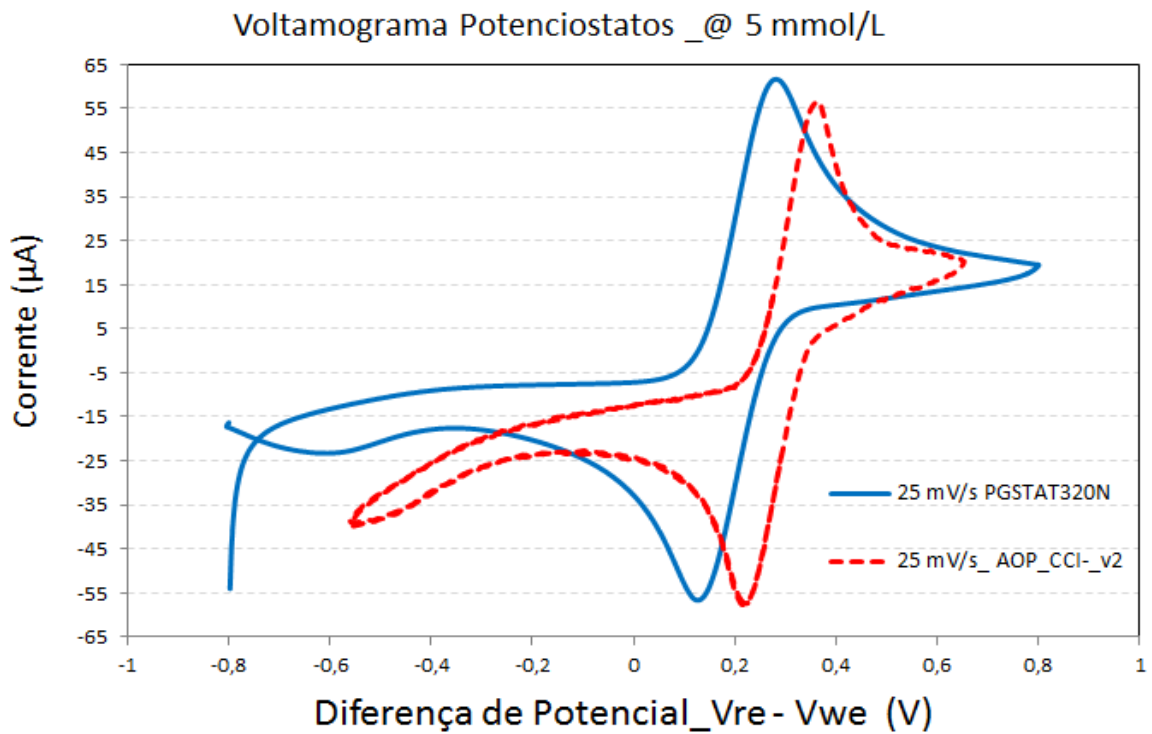


Figura 47: Voltamogramas AOP_CCI_V2 e PGSTAT320N sobrepostos com concentração de 5 mmol/L de Ferricianeto de Potássio aplicando-se uma velocidade de varredura de 25 mV/s.

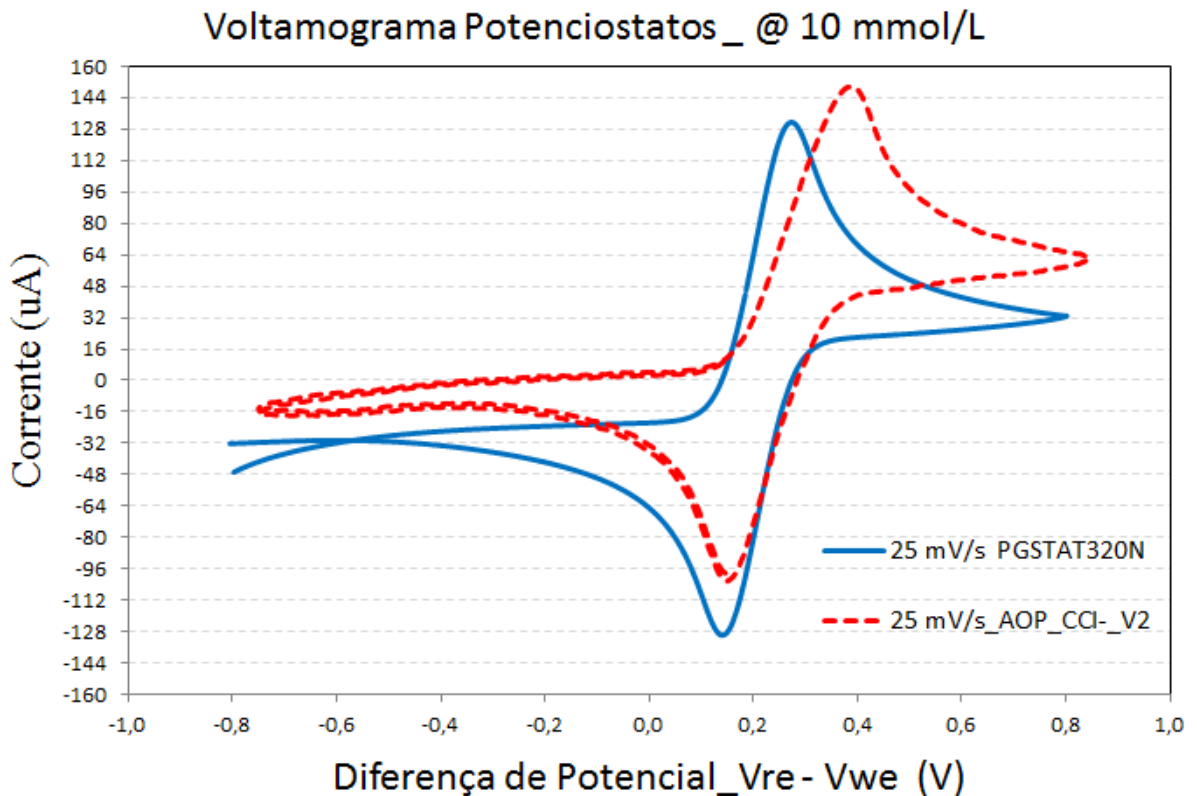


Figura 48: Voltamogramas AOP_CCI_V2 e PGSTAT320N sobrepostos com concentração de 10 mmol/L de Ferricianeto de Potássio aplicando-se uma velocidade de varredura de 25 mV/s.

Os voltamogramas obtidos pelo potenciostato proposto AOP_CCI-V2, apresentam-se de forma relativamente boa com apenas deslocamento nos valores, porém com a mesma amplitude em toda a extensão da forma de onda do voltamograma. Há uma aproximação satisfatória dos resultados em relação aos voltamogramas obtidos pelo Potenciostato AUTOLAB PGSTAT320N e o Potenciostato AOP_CCI-V2.

Com o interesse de se verificar a relação linear dos valores das Correntes de Pico que surgem nos voltamogramas e a correspondente Concentração de Ferricianeto de Potássio para os dois potenciostatos, foi construído um gráfico com duas retas de tendência linear dos valores dos obtidos através dos voltamogramas exibidos nos voltamogramas da figura 47 e 48.

Essa relação linear é determinada através da Equação de **Randles-Sevick**, equação (3). A curva de calibração para tal finalidade é exibida no gráfico da figura 49.

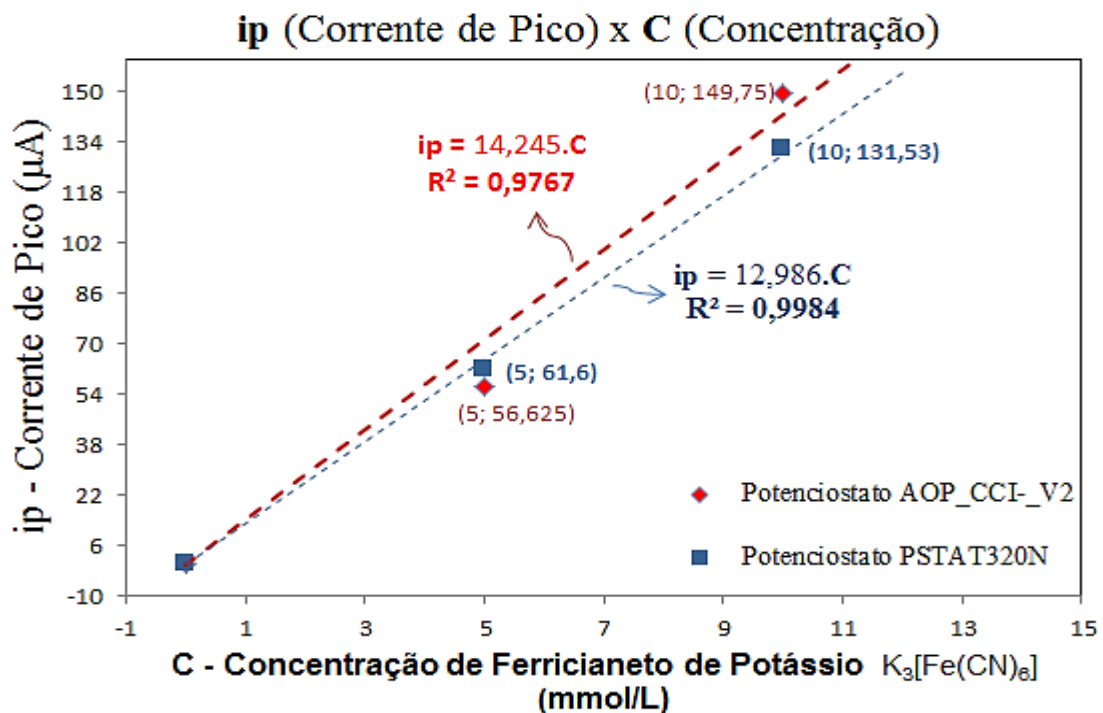


Figura 49: Curva de calibração da relação entre as Corrente de Pico positivas dos voltamogramas exibidos nas Figuras 47 e 48 e concentração de Ferricianeto de Potássio em análise.

Para os dados obtidos com o **Potenciostato AUTOLAB PGSTAT320N** foi traçado a curva de calibração (Reta de Tendência Linear) na cor azul pontilhada obtendo-se a seguinte equação e o coeficiente de determinação que representa o quão os dados estão linearmente relacionados.

$$i_p = 12,986 \times C \quad R^2 = 0,9767 \quad (12)$$

Para os pontos obtidos com o **Potenciostato AOP_CCI-V1** foi feito o mesmo procedimento com a obtenção da seguinte equação e parâmetro de determinação.

$$i_p = 14,245 \times C \quad R^2 = 0,9767 \quad (13)$$

Através dos Parâmetros de determinação das duas equações constata-se que os valores obtidos com o Potenciostato AOP_CCI-V2 possui um alto grau de linearidade assim como os dados colhidos com O Potenciostato Autolab PGSTAT320N. Sendo que a sensibilidade dos dispositivos apresentam-se relativamente próximas comparando-se os coeficientes angulares das retas que aparecem nas equações da tendência linear exibido nos gráficos. A diferença entre os coeficientes angulares das retas no gráfico 49 é igual a $1,259 \mu A.mmol.L^{-1}$, desvio relativamente pequeno considerando as condições realizadas das medidas.

No segundo conjunto de testes realizados com o potenciostato AOP_CCI-V2 e o Potenciostato PGSTAT320N, foram obtidos voltamogramas com uma concentração fixa de 10 mmol/L de Ferricianeto de Potássio, em uma solução contendo um volume de 50 mL, aplicando-se a voltametria cíclica, realizando a variação da Velocidade de Varredura sendo selecionados os valores de 10 mV/s, 25 mV/s, 100 mV/s. Os gráficos do Voltamogramas do Potenciostato PGSTAT320N é exibido na figura 50 e do Potenciostato AOP_CCI-V2 na Figura 51.

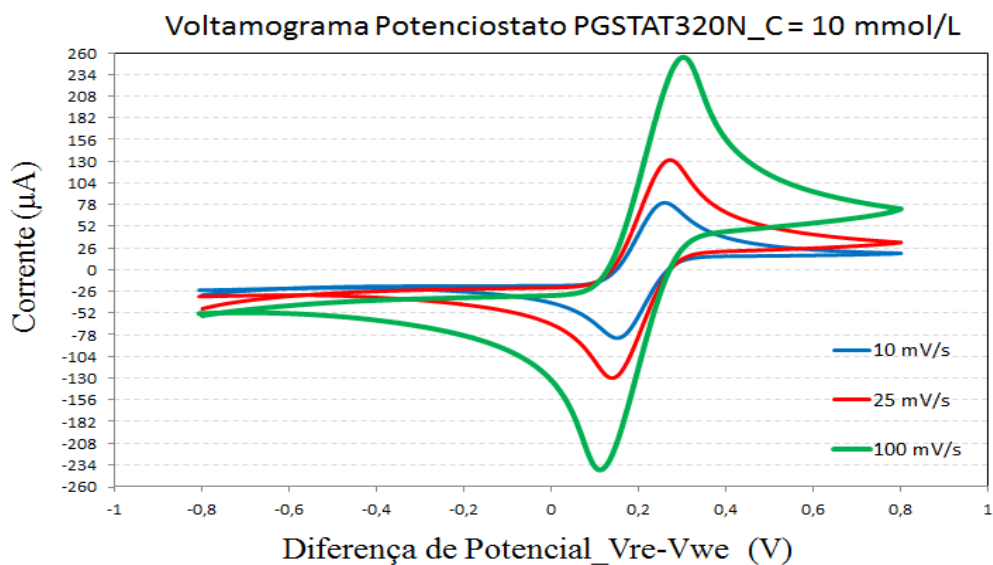


Figura 50: Voltamograma Potenciostato PGSTAT320N variando-se a Velocidade de Varredura

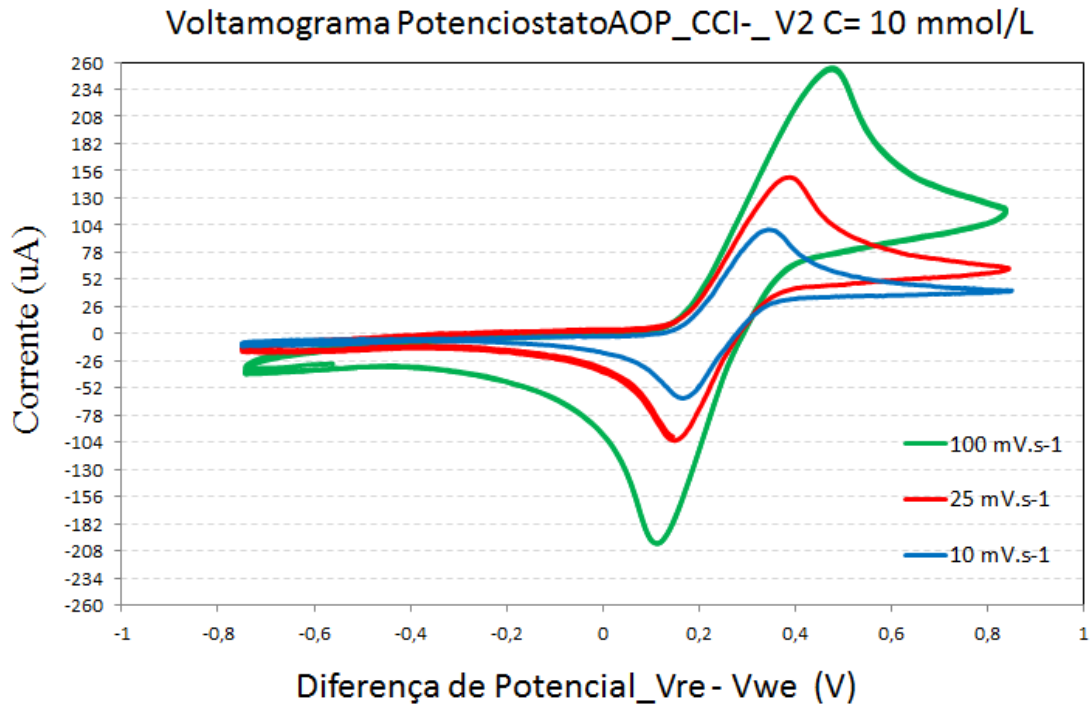


Figura 51: Voltamograma Potenciostato AOP_CCI-_V2 com uma concentração constante de Ferricianeto de Potássio e quatro Velocidades de Varredura

Observa-se nos gráficos demonstrados nas figuras 50 e 51 um alto grau de similaridade entre os voltamogramas considerando a variação entre as velocidades de varreduras escolhidas.

A variação nas amplitudes dos voltamogramas é outro fator a ser observado para os resultados nos voltamogramas exibidos. Constata-se um aumento nos valores nas regiões dos picos voltamogramas à medida que aumenta-se a velocidade de varredura da forma de onda triangular aplicada a entrada dos potenciostato.

Com o objetivo de verificar a relação linear entre os pontos das correntes de pico com valores positivos e a raiz quadrada das velocidades de varreduras escolhidas para as análises eletroquímicas, foi levantado a curva de calibração referente aos voltamogramas das figuras 50 e 51 exibido no gráfico da figura 52.

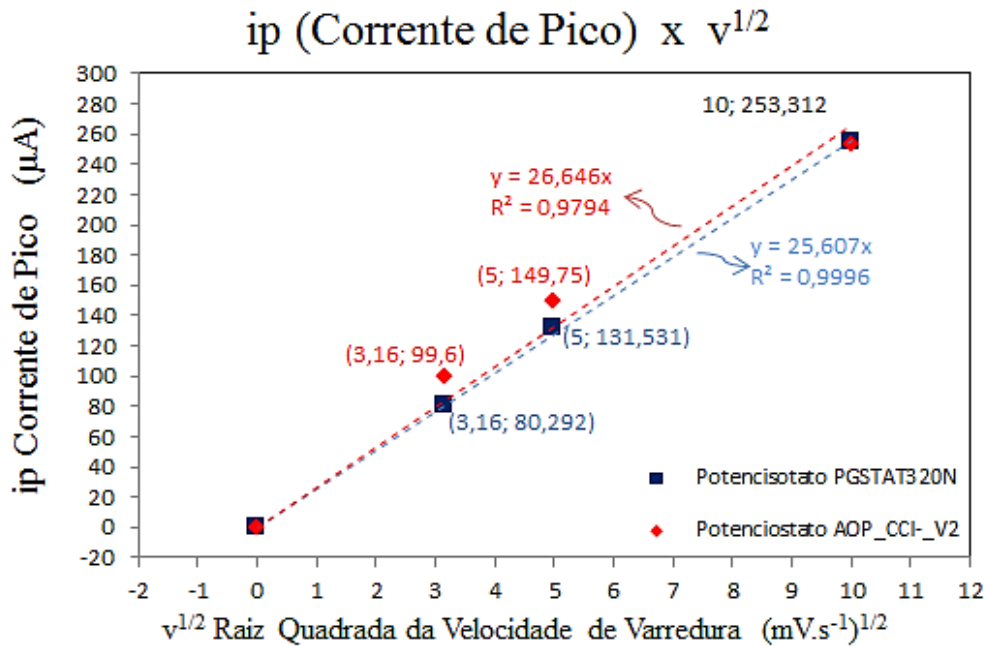


Figura 52: Voltamograma Potenciostato AOP_CCI_V2 com uma concentração constante de Ferricianeto de Potássio e quatro Velocidades de Varredura

Para os valores obtidos com o **Potenciostato AUTOLAB PGSTAT320N** foi construído a curva de calibração (Reta de Tendência Linear) na cor azul pontilhada obtendo-se a seguinte equação e o coeficiente de determinação representando o grau de linearidade entre os pontos avaliados.

$$i_p = 25,607 \times v^{1/2} \quad R^2 = 0,9996 \quad (14)$$

Para os valores obtidos com o **Potenciostato AOP_CCI_V2** foi realizado o mesmo procedimento com a obtenção da seguinte equação e parâmetro de determinação.

$$i_p = 24,802 \times v^{1/2} \quad R^2 = 0,9886 \quad (15)$$

Realizando a razão entre os coeficientes angulares das equações (14) e (15) que relacionam as correntes de pico i_p e a raiz quadrada da velocidade de varredura $v^{1/2}$, encontra-se uma proximidade entre as equações de 96,2% comparando os dados obtidos pelo potenciostato proposto e o potenciostato comercial sendo um resultado bastante satisfatório.

Com a análise destes resultados mostrados através dos gráficos, finalizam-se as discussões em torno das análises eletroquímicas com os potenciostatos.

4.4 Voltametria Cíclica Potenciostato AOP_CCI-_V3

A terceira topologia na qual foram realizadas análises eletroquímicas de voltametria cíclica consiste do Potenciostato AOP_CCI_V3 em conjunto com o Potenciostato AUTOLAB_PGSTAT320N. Para uma padronização na exibição dos resultados, nesta etapa foram seguidos os mesmo passos que foram realizados nas seções anteriores neste capítulo.

Na figura 50, demonstra-se todo o aparato utilizado onde foram realizados os experimentos.

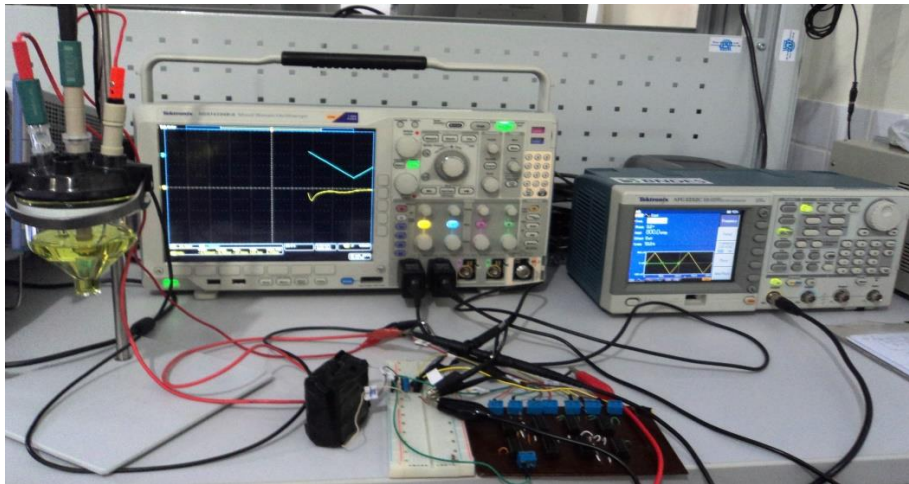


Figura 53: Setup de Testes Potenciostato AOP_CCI-_V3

Na primeira análise de voltametria cíclica realizada nesta etapa, foi utilizado novamente duas concentrações de Ferricianeto de Potássio $K_3[Fe(CN)_6]$, com valores escolhidos de 5 mmol/L e 10 mmol/L, sendo fixado uma Velocidade de Varredura para a forma de Onda Triangular de Tensão de 25 mV/s.

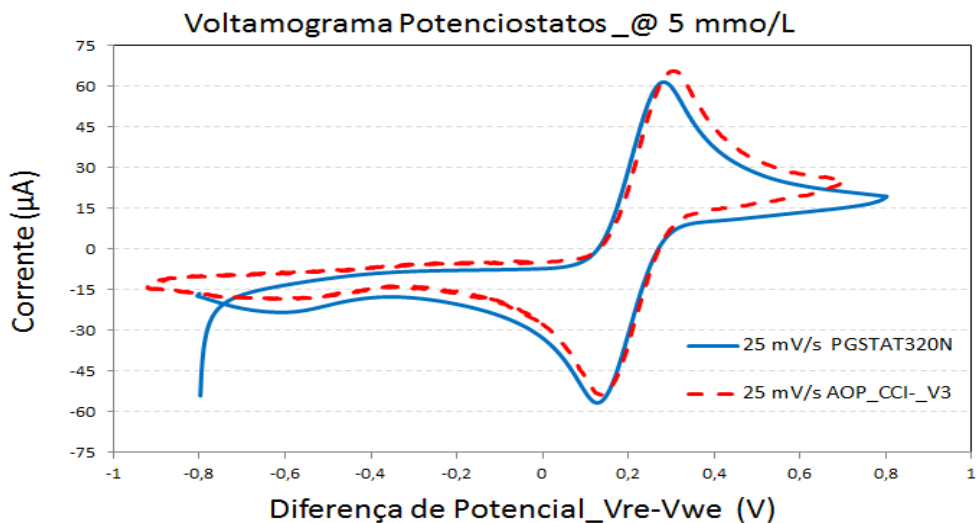


Figura 54: Voltamogramas AOP_CCI-_V3 e PGSTAT320N sobrepostos, com uma concentração de 5 mmol/L de Ferricianeto de Potássio, aplicando-se uma velocidade de varredura de 25 mV/s.

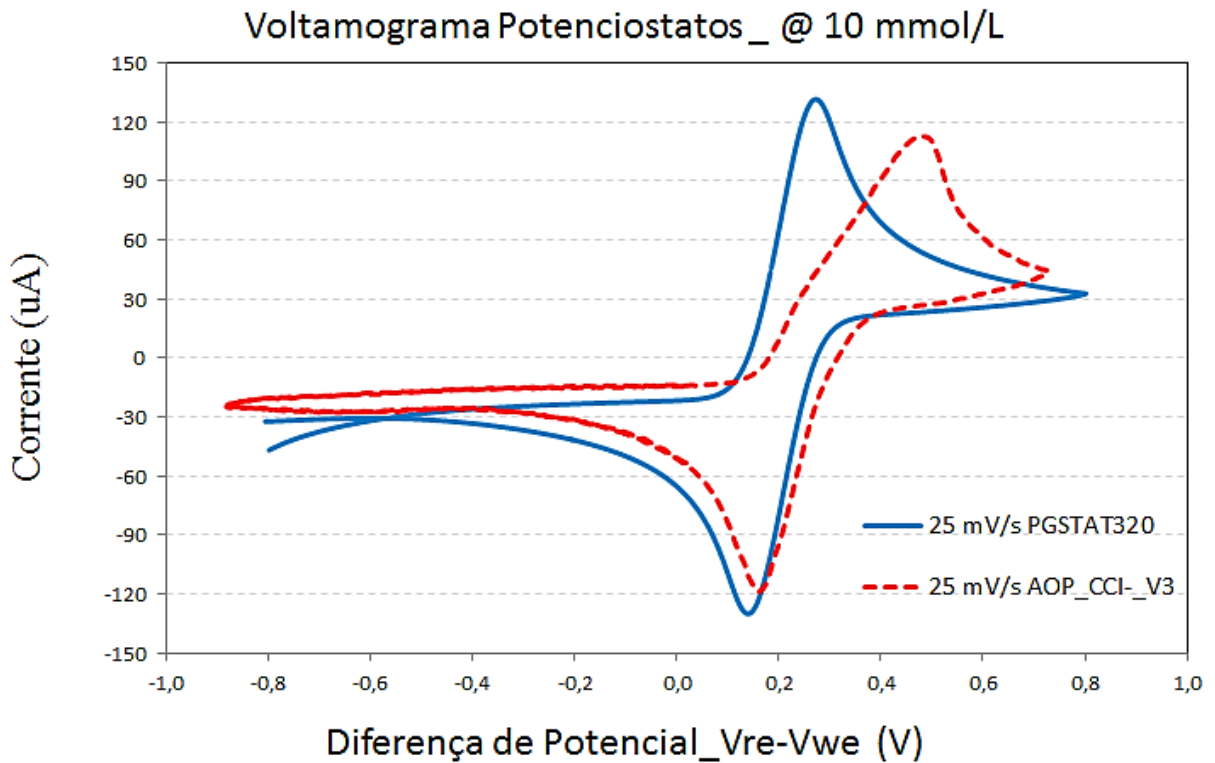


Figura 55: Voltamogramas AOP_CCI_V3 e PGSTAT320N sobrepostos, com uma concentração de 10 mmol/L de Ferricianeto de Potássio, aplicando-se uma velocidade de varredura de 25 mV/s.

Nas figuras 51 e 52 estão exibidos os voltamogramas sobrepostos dos valores obtidos com o Potenciostatos AOP_CCI_V3 e PGSTAT320N para concentrações diferentes do analito de Ferricianeto de Potássio.

Nota-se que para a concentração de 10mmol/L acontece uma distorção com relação a região de pico enquanto devido ao oxidação do composto em um potencial diferente algo que para a concentração de 5 mmol/L não ocorre apresentando-se uma sobreposição entre os gráficos e uma aproximação maior com relação aos valores e pontos de oxidação e redução em toda a extensão dos voltamogramas.

Seguindo o fluxo padrão adotado na apresentação dos resultados, realizou-se o levantamento da curva de calibração com relação aos voltamogramas demonstrados nas figuras 54 e 55, para avaliar da relação linear entre as correntes de pico com valores positivos que aparecem nos voltamogramas e o correspondente valor da concentração de Ferricianeto de Potássio. A curva está exibida na figura 56.

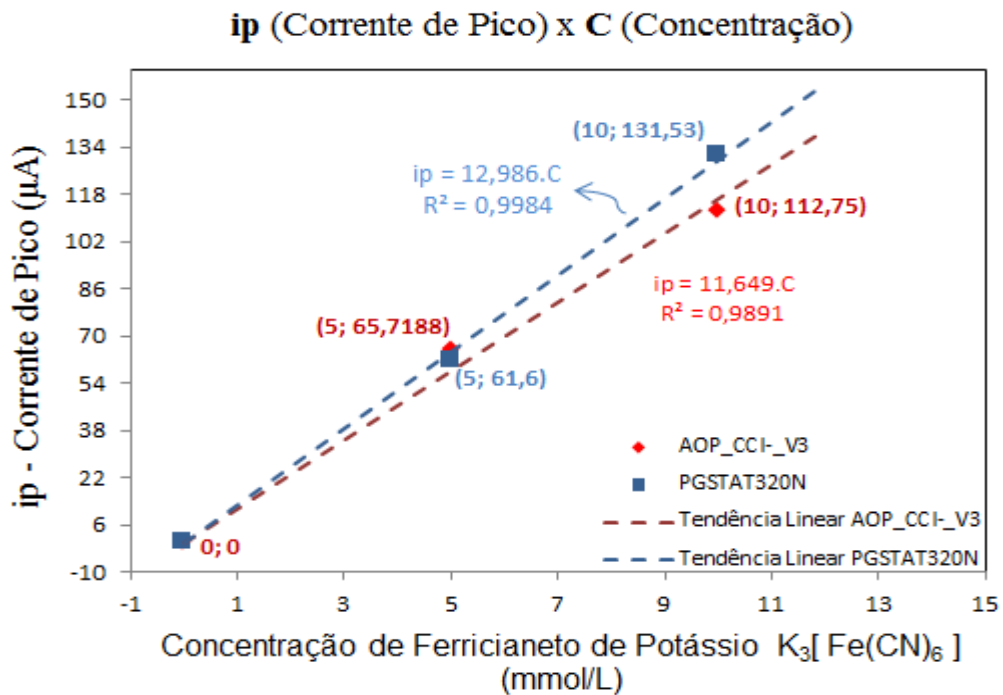


Figura 56: Curva de calibração da relação entre as Corrente de Pico positivas dos voltamogramas exibidos nas Figuras 54 e 55 e a raiz quadrada da velocidade de varredura das formas de onda de tensões aplicadas aos circuitos de potenciostatos

Para os dados obtidos com o **Potenciostato AUTOLAB PGSTAT320N** foi traçado a curva de calibração (Reta de Tendência Linear) na cor azul pontilhada obtendo-se a seguinte equação e o coeficiente de determinação que representa o quão os dados estão linearmente relacionados.

$$i_p = 12,986 \times C \quad R^2 = 0,9984 \quad (16)$$

Para os pontos obtidos com o **Potenciostato AOP_CCI-V1** foi feito o mesmo procedimento com a obtenção da seguinte equação e parâmetro de determinação.

$$i_p = 11,649 \times C \quad R^2 = 0,9891 \quad (17)$$

Através dos Parâmetros de determinação das duas equações verifica-se que os valores obtidos com o Potenciostato AOP_CCI-V2 contem um alto grau de linearidade assim como os dados colhidos com o Potenciostato Autolab PGSTAT320N. A sensibilidade dos dispositivos apresentam-se muito próximas comparando-se os coeficientes angulares das retas que aparecem nas equações da tendência linear exibido nos gráficos. A diferença entre os coeficientes angulares das retas no gráfico 56 é igual a $1,337 \mu A \cdot mmol \cdot L^{-1}$, desvio relativamente pequeno na análise dos resultados.

O segundo conjunto de voltamogramas obtidos, apresentam-se com variações nas Velocidades de Varreduras escolhidas mantendo fixa uma concentração de 10 mmol/L de Ferricianeto de Potássio. Nota-se que a uma boa aproximação com relação aos valores obtidos nos dois voltmagramas, com um leve deslocamento vertical dos valores obtidos por parte do AOP_CCI-_V3. Estão exibidos nas figuras 57 e 58, voltamogramas obtidos do Potenciostato AUTOLAB_PGSTAT320N e AOP_CCI-_V3 respectivamente.

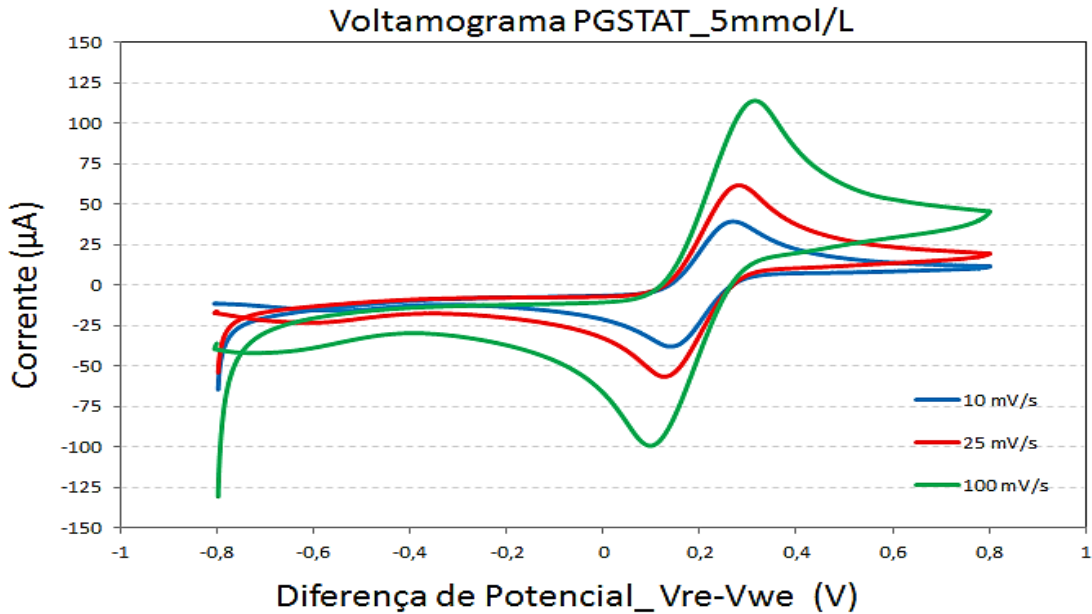


Figura 57: Voltamograma Potenciostato PGSTAT320N variando-se a Velocidade de Varredura.

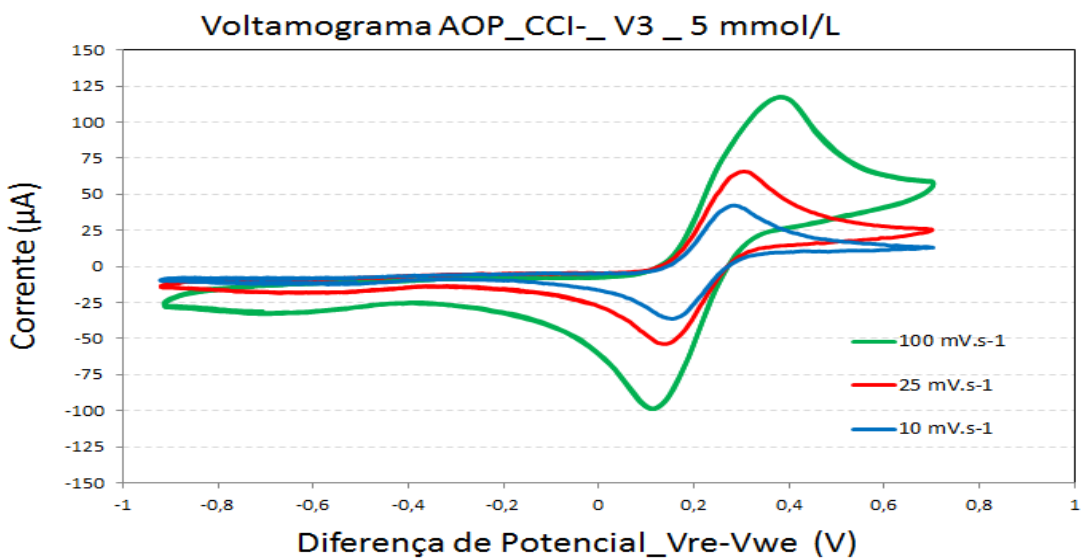


Figura 58: Voltamograma Potenciostato AOP_CCI-_V3 com uma concentração constante de Ferricianeto de Potássio e quatro Velocidades de Varredura.

Fazendo a avaliação em torno dos valores das correntes de pico dos voltamogramas acima, e correlacionando às velocidades de varredura, foi feito o levantamento do gráfico da curva de calibração sendo apresentada na figura 56.

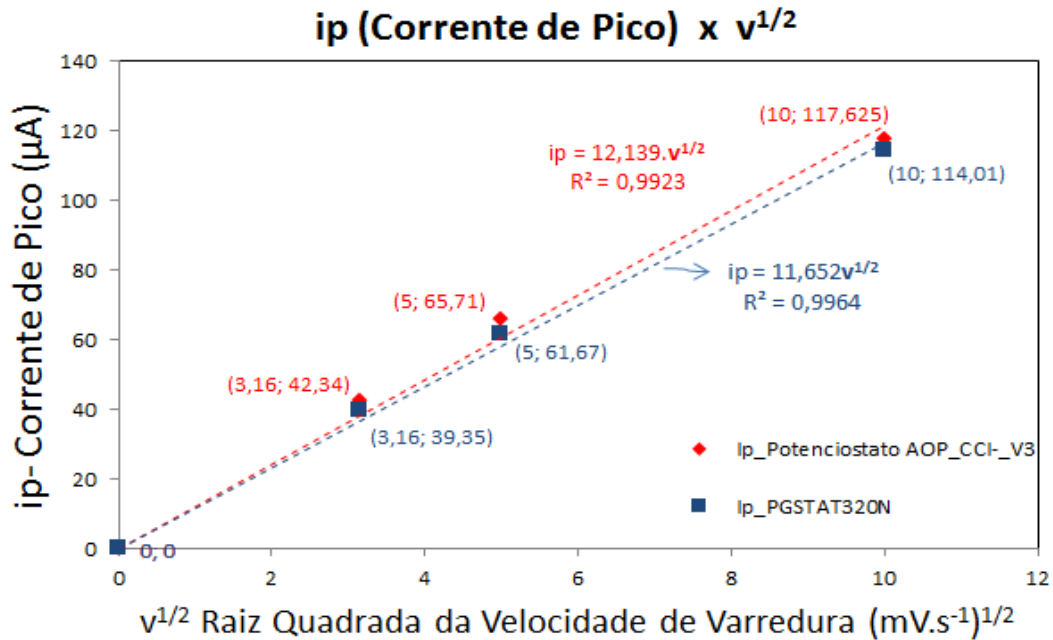


Figura 59: Voltamograma Potenciostato AOP_CCI_V3 com uma concentração constante de Ferricianeto de Potássio

Neste gráfico observa-se a proximidade entre os valores dos pontos obtidos pelos dois potenciostatos sob mesmas condições, assim como, a proximidade dos pontos com relação a linha de tendência linear indicando uma relação de linearidade para os dois potenciostatos.

Para os valores obtidos com o **Potenciostato AUTOLAB PGSTAT320N** foi elaborada a curva de calibração (Reta de Tendência Linear) na cor azul pontilhada obtendo a seguinte equação e o coeficiente de determinação representando o grau de linearidade entre os pontos avaliados.

$$i_p = 11,652 \times v^{1/2} \quad R^2 = 0,9964 \quad (18)$$

Para os valores obtidos com o **Potenciostato AOP_CCI_V2** foi realizado o mesmo procedimento com a obtenção da seguinte equação e parâmetro de determinação.

$$i_p = 12,139 \times v^{1/2} \quad R^2 = 0,9923 \quad (19)$$

Realizando a diferença entre os coeficientes angulares das equações (18) e (19) que relacionam as correntes de pico i_p e a raiz quadrada da velocidade de varredura $v^{1/2}$, encontra-se um desvio entre as equações de 0,487, comparando os dados obtidos pelo potenciostato propostos e o potenciostato comercial sendo apresentando-se como um resultado bastante satisfatório para as análises eletroquímicas.

As discussões em torno dos resultados dos potenciostatos finalizam-se desta forma com a avaliação realizada por completo neste capítulo do trabalho com a exibição de gráficos relacionando grandezas elétricas e parâmetros químicos.

CONCLUSÃO

O projeto de dissertação exposto no presente trabalho apresenta-se como uma aplicação envolvendo áreas e assuntos correlacionados da Engenharia Elétrica e da Química Analítica com aplicações e métodos eletroquímicos em análises de sistemas eletroquímicos. Através de uma vasta pesquisa em métodos de análises de composto químicos realizados por meio de dispositivos eletrônicos de medidas foi alcançado o desenvolvimento das topologias de circuitos de Potenciostato propostos.

Através de implementações dos projetos de potenciostatos propostos no estado da arte da microeletrônica, foi realizado o desenvolvimento de três topologias utilizando-se das formas de fluxo de projetos discretos sendo elaborados e construídos fisicamente através de placas de circuitos impressos utilizando-se de componentes discretos (chips_CD4007UBE) adequados para execução de circuitos à nível de topologias de transistores.

Utilizando-se do Método de Voltametria Cíclica, foram realizados testes com as topologias propostas, obtendo-se resultados adequados evidenciando o modo de operação correto dos circuitos. Tensões e Correntes monitoradas em pontos específicos das topologias dos circuitos indicaram a eficácia nos projetos e atenderam aos requisitos básicos de sistemas eletroquímicos envolvendo Potenciostato e Célula Eletroquímica.

Baseando-se nos métodos de voltametria expostos, foram elaborados setup de testes e experimentos com os circuitos, conectados a uma célula eletroquímica de três eletrodos real, comparando-se os dados adquiridos experimentalmente com os obtidos através de um potenciostato comercial servindo como referência.

O projeto de potenciostato proporciona a realização de análises em compostos químicos de interesse denominados como analito, podendo ser estimados parâmetros de concentrações das amostras químicas em análise, através de sinais elétricos adquiridos e processados.

O projeto de Potenciostato em sua totalidade é uma aplicação bastante relevante para área de instrumentação eletrônica aplicada à Eletroquímica utilizado em análises ambientais e biológicas para análises sobre compostos químicos.

TRABALHOS FUTUROS

Os trabalhos futuros relacionados ao Projeto de potenciostatos estão relacionados a investigações de novas topologias para o controle e leitura de sinais provenientes de células eletroquímicas. Para a complementação deste trabalho se faz ainda necessário um conjunto de testes com setups experimentais aplicando-se outros métodos voltamétricos aplicados a análises em compostos químicos diferentes. Análise dos limites de medição de topologias de potenciostatos é um fator bastante relevante ainda a ser pesquisado indicando uma continuação e complementação das pesquisas relacionadas ao tema.

REFERÊNCIAS

- [1] TICIANELLI, E. A.; GONZALES, E. R.; Eletroquímica: Princípios e aplicações, 2a ed. São Paulo: Edusp, 2005.
- [2] BOCKRIS, O'M. J.; REDDY, A. K. N.; Modern Electrochemistry, 2a ed. New York: Plenum Press, 1998.
- [3] BAGOTSKY, V. S.; Fundamentals of Electrochemistry, 2a ed., Moscou: Wiley, 2001.
- [4] PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos Pacheco. Revista Virtual de Química. Rio de Janeiro, vol.5, n.4, p.516-537. Ago. 2013.
- [5] BARD, J.; FAULKNER, L. R.; Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2a ed. New York: Wiley, 2001.
- [6] AHMADI, M. M.; JULLIEN, G. A.; INIEWSKI K.; Circuits for Amperometric Electrochemical Sensors in VLSI Circuit Design for Biomedical Applications. Norwood: MA Artech House, 2008.
- [7] JANATA, J. Principles of Chemical Sensors . New York : Plenum, p.317, 1989.
- [8] ROVER, L; NETO, G.D.; KUBOTA, L.T.; Transdutores Potenciométricos a base de polímeros condutores: Aplicações Analíticas. Química Nova, v.20, p.519-523, 1997.
- [9] SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A.; Princípios de Análise Instrumental, 5a ed. Mc-Graw-Hill, 1992.
- [10] AHMADI, M. M.; JULLIEN, G. A.; Current-Mirror-Based Potentiostats for Three-Electrode Amperometric Electrochemical Sensors. IEEE Transactions on Circuits and Systems—i: regular papers. v. 56, n. 7, Jul. 2009.

- [11] BUSONI, L.; CARLA, M.; LANZI, L.; A comparison between potentiostatic circuits with rounded work or auxiliary electrode. *Rev. Sci. Instrum.* vol. 73, no. 4, pp. 1921–1923, Apr. 2002.
- [12] MUTSUMI, K.; HITOSHI, Fukushima.; YUKI, S.; KOUSHI, S.; HIROYUKI, H.; SATOSHI, I.; An Integrated Potentiostat With an Electrochemical Cell Using Thin-Film Transistors. *IEEE Transactions on Electron Devices.* vol. 56, n. 9. Set, 2009.
- [13] ZUO, L.; ISLAM, S. K.; MAHBUH, I.; QUAYIUM, F.; A Low-Power 1-V Potentiostat for Glucose Sensors, *IEEE Transactions on Circuits and Systems—II: Express Briefs.* vol. 62, n. 2, Feb, 2015.
- [14] BRETT, A. M. O.; *Electroanalysis*, 1a. ed., Oxford University Press: , 1998.
- [15] Cardoso, J. L. Desenvolvimento de Sistemas Portáteis de Monitoramento Eletroquímico. 148 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica), USP, São Paulo. 2007.
- [16] KISSINGER, P. T.; HEINEMAM, W. R. Cyclic Voltametry. *Journal of Chemicals Education*, p. 702-706, 1983.
- [17] LUO, T.; WANG, H.; SONG, H.; CHRISTEN, J.B.; CMOS POTENTIOSTAT FOR CHEMICAL SENSING APPLICATIONS. *IEEE SENSORS.* Nov.2013.
- [18] YARNITZKY C.N.; DESIGN AND CONSTRUCTION OF A POTENTIOSTAT FOR A CHEMICAL METAL-WALLES REACTOR. *JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY.*MAY.2000.