

Laura de Faria Maranhão Ayres

Sistema identificador de sal e açúcar em solução

Dezembro 2020

SUMÁRIO

1. Introdução.....	2
2. Metodologia.....	5
2.1 Preparo e envio do sinal.....	5
2.2 Controle de offset.....	5
2.3 Conversor corrente-tensão.....	6
2.4 Materiais utilizados.....	8
3. Resultados e discussão.....	9
3.1 Esquemático.....	9
3.1 Simulação.....	9
3.2 Placa de circuito impresso.....	12
4. Considerações Finais.....	13
5. Referências.....	14
6. Anexo I	15
7. Anexo II	16
8. Anexo III	17
9. Anexo IV	18

1. Introdução

As soluções químicas possuem diversas classificações, sendo uma das mais importantes a sua capacidade de conduzir corrente elétrica. As soluções que não possuem essa capacidade são provenientes da dissolução de alguma solução molecular que não sofre ionização, sendo chamadas de soluções não eletrolíticas ou soluções moleculares. Outrora, as que possibilitam essa condução são chamadas de soluções eletrolíticas ou soluções iônicas, pois a condutividade deve-se à presença de íons [5]. Assim, para alcançar o objetivo de identificar a presença de sal (solução iônica) ou açúcar (solução molecular), deve-se medir a condutividade da solução no solvente (água).

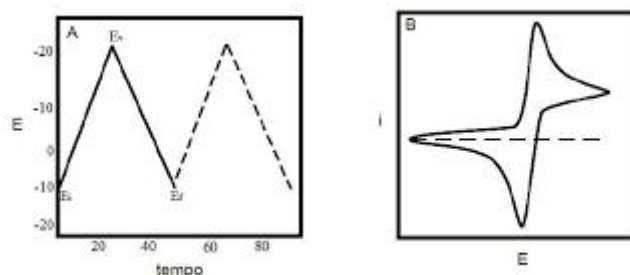
Nesse contexto, inicialmente foi-se pensada a implementação de um circuito apenas medindo a corrente da solução do recipiente através de um fio, representando a intensidade através de diodos emissores de luz (LED). Após a primeira elaboração, modificou-se o circuito, a fim de aplicar um método voltamétrico, o qual depende da medida de corrente em função do potencial aplicado. A voltametria baseia-se na medida da corrente em uma célula eletroquímica sob condições de completa polarização de concentração, na qual a velocidade de oxidação ou redução do analito (solução trabalhada) é limitada pela velocidade de transferência de massa do analito para a superfície do eletrodo [4].

Dessa forma, para realizar o método estudado, são colocados três eletrodos na solução trabalhada, sendo eles: eletrodo de referência (possuindo um potencial constante), eletrodo de trabalho (potencial em relação a um eletrodo de referência varia linearmente com o tempo) e contra-eletrodo (será observado entre ele e o eletrodo de trabalho o fluxo de elétrons). Nisso, foi-se escolhido um eletrodo de cloreto de prata para o de referência e carbono para os demais. Com isso, será aplicada uma tensão no contra-eletrodo, no qual essas funções tensão-tempo são chamadas de sinal de excitação, variando sistematicamente enquanto a resposta da corrente é medida.



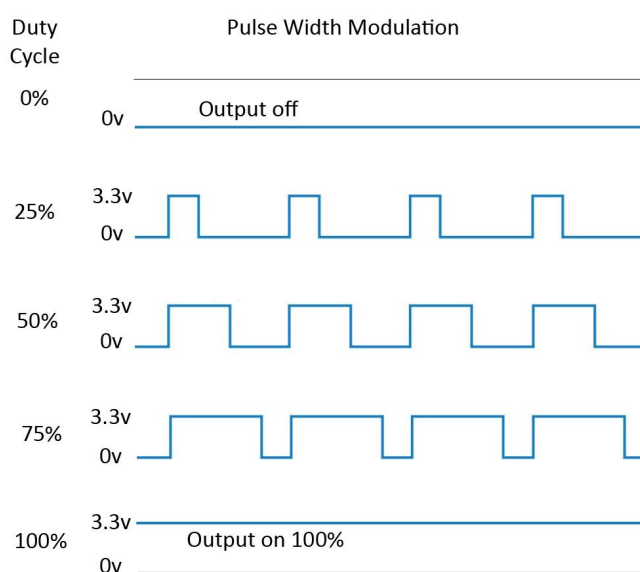
Montagem para realização da voltametria

Utiliza-se o método da voltametria cíclica, a qual possui uma ampla aplicabilidade no estudo de reações de oxirredução (oxidação junto com redução). Assim, é realizada uma varredura de potencial (potencial do eletrodo de trabalho varia linearmente, sendo aumentado ou diminuído a uma velocidade típica de 2 a 5mV/s⁻¹, registrando geralmente uma corrente em micro-ampères) em uma direção, em seguida na oposta, gerando uma onda triangular.



Gráficos do procedimento de voltametria cíclica

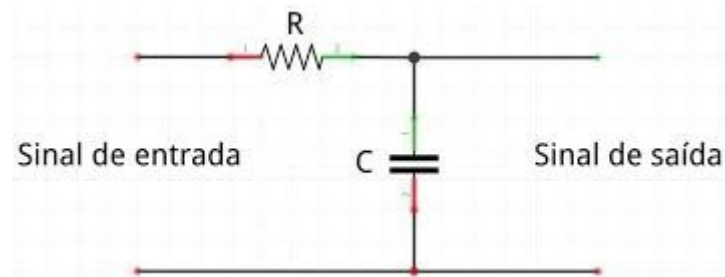
Assim, a placa envia valores entre 0V e 2V, através da porta pwm, possuindo uma frequência em torno de 31 kHz. O funcionamento dessa porta é baseada no conceito de duty cycle, ou seja, variando a largura do pulso de uma onda quadrada, torna-se possível o controle da potência ou velocidade [6].



Conceito de Duty Cycle

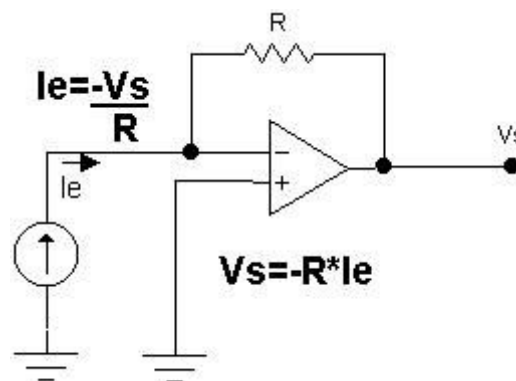
Com base nisso, usa-se um filtro passa-baixas para permitir a passagem de baixas frequências sem dificuldade, atenuando a amplitude das frequências maiores que a frequência de corte [7]. A escolha desse filtro surgiu a partir da sua frequência de corte (é a frequência

abaixo da qual ou acima da qual a potência na saída de um sistema é reduzida a metade da potência da faixa de passagem), uma vez que filtros passa-baixas ou passa-altas possuem apenas uma frequência de corte.



Filtro passa-baixas, com circuito RC em série

A partir disso, ajusta-se o offset da onda triangular resultante da filtragem, mantendo-a entre aproximadamente -1V e 1V. Após regular e aplicar a tensão no contra-eletrodo, caso seja uma solução iônica, será obtida uma corrente, a qual passará por um conversor corrente-tensão (ICVS) e retornará para a entrada analógica da placa.



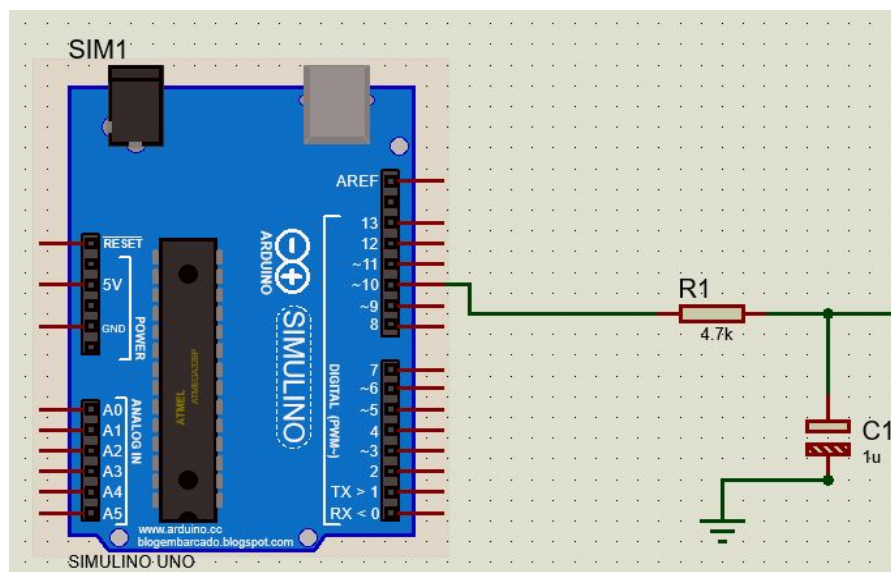
Circuito básico de um ICVS

No código, esses valores serão recolhidos e armazenados em um banco de dados na nuvem (Real-time Database) da plataforma Firebase, o qual é acessado através de um código na linguagem python, possibilitando a geração de gráficos e de um arquivo CSV. Por fim, o gráfico é salvo no computador e ao executar o arquivo HTML, gera-se uma interface visível.

2. Metodologia

2.1 Preparo e envio do sinal

Utilizou-se a Arduino IDE para manipular a placa Arduino UNO, aplicando o código no software Proteus (v8.6). Assim, baixou-se uma biblioteca (Anexo I) contendo alguns tipos de placas Arduino, adicionando o código “potentiostat_Arduino.ino” por meio da interação entre o software com a IDE (Anexo II). Para uma onda quadrada na saída, utilizou-se o conceito de duty cycle explicado anteriormente, enviando o sinal pela porta digital 10, o qual varia de 0V a 2V (0 - 102), possuindo sua frequência alterada diretamente no código para 31k.



Saída PWM do Arduino sendo filtrada

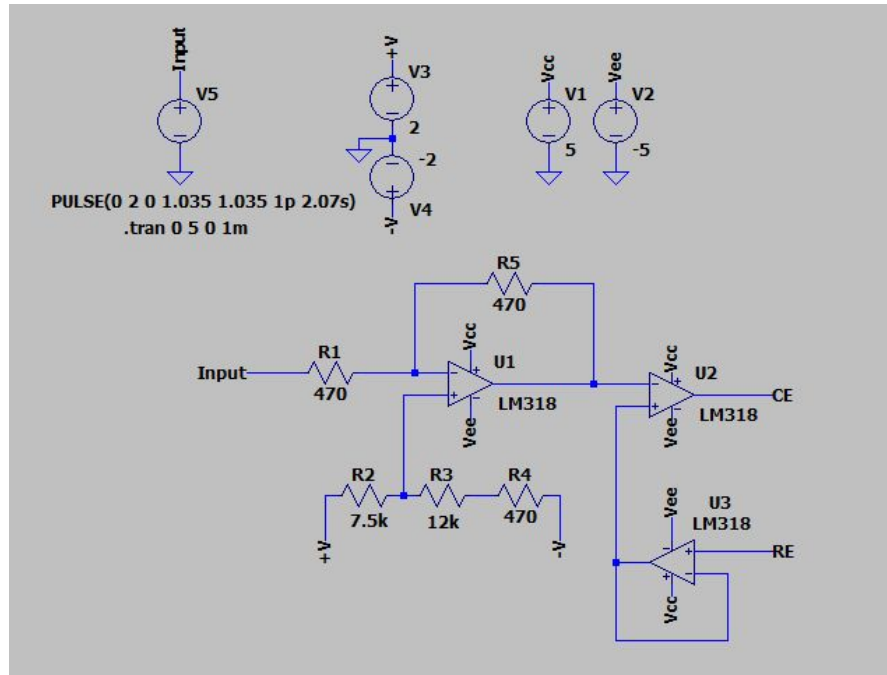
O filtro trabalhado é um circuito RC (Resistor-Capacitor) em série, no qual irá receber uma onda quadrada vinda do PWM e ser convertida em onda triangular. Esse filtro em destaque, possui uma frequência de corte igual a:

$$f_{corte} = \frac{1}{2\pi RC} \quad \text{-----} \quad f_{corte} = \frac{1}{0.03} \quad \text{-----} \quad f_{corte} \approx 33.3\text{Hz}$$

2.2 Controle do offset

A onda resultante da filtragem possui 2Vpp (2V pico a pico), variando apenas entre valores positivos. Contudo, deve-se ajustar o offset para fazer a análise da substância, possibilitando que as variações de um ciclo possam ir do pico negativo até o pico positivo de

corrente. Assim, montou-se um circuito e o simulou no software LTspice, importando o amplificador o LM318 (Anexo III) e utilizando como fonte uma onda com os mesmos parâmetros da encontrada após o processo de filtragem.



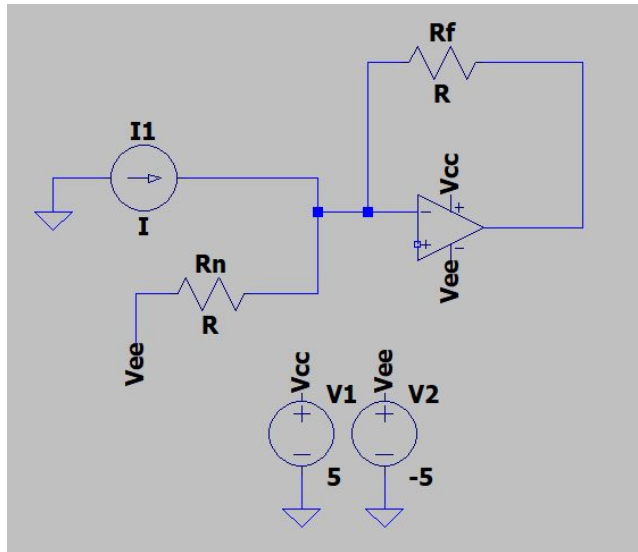
Circuito regulador de offset

Para o divisor de tensão, utilizou-se duas resistências de 10kΩ, simulando um potenciômetro, que não estava disponível na plataforma. Desse modo, alterou-se os valores das resistências, a fim de ajustar o offset da onda triangular para próximo de -1V a 1V, sendo posteriormente aplicada no contra-eletrodo (Output).

Por fim, coloca-se um amplificador, igualando o potencial aplicado no contra-eletrodo com o do eletrodo de referência.

2.3 Conversor corrente-tensão

Todavia, a última parte do circuito foi realizada também pelo Proteus (Conversor corrente-tensão), utilizando uma fonte de corrente para representar a corrente obtida na solução. Desse modo, para calcular as resistências fez-se uso do modelo de um conversor corrente-tensão, adicionando a fonte de tensão na entrada não-inversora do amplificador, com o intuito de manter a tensão de saída sempre maior que 0V.



Circuito para base dos cálculos do ICVS

Considera-se a corrente da fonte (corrente vinda do eletrodo) como I_1 , a corrente de R_n como I_2 e a de R_f como I_T . Nisso, com base na lei de Kirchhoff das correntes, deduz-se que:

$$I_1 + I_2 = I_T$$

Dessa forma, sendo V_2 a fonte de -5V, V_1 a tensão no nó da entrada inversora do amplificador e V_{out} a tensão de saída, utiliza-se a lei de Kirchhoff das tensões para achar o sistema:

$$I_2 + \frac{V_2 - V_1}{R_n} = \frac{V_1 - V_{OUT}}{R_f} \rightarrow I_2 + \frac{V_2}{R_n} = \frac{-V_{OUT}}{R_f}$$

$$V_{OUT} = -R_f \left(I_2 + \frac{V_2}{R_n} \right)$$

$$V_{OUT} = - \left(R_f I_2 + \frac{R_f V_2}{R_n} \right)$$

Resolvendo o sistema, tem-se que:

$$\left\{ \begin{array}{l} 0 = - \left(R_f I_2 + \frac{R_f(-5)}{R_n} \right) \\ 3.3 = - \left(-R_f I_2 + \frac{R_f(-5)}{R_n} \right) \end{array} \right\} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} 0 = -R_f I_2 - \frac{R_f(-5)}{R_n} \\ 3.3 = R_f I_2 - \frac{R_f(-5)}{R_n} \end{array} \right\}$$

$$3.3 = \frac{10R_f}{R_n} \rightarrow 3.3R_n = 10R_f \rightarrow R_f = 0.33R_n$$

Com isso, utilizaria um potenciômetro no lugar de R_n , ajustando a resistência dependendo da corrente de entrada, que de acordo com os estudos é medida a partir da fórmula:

$$I_d = 607 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C$$

Onde:

607: inclui o Faraday, densidade Hg e outros fatores

n = número de elétrons envolvidos no processo

D = coeficiente de difusão da espécie reagente (cm^2s)

m = velocidade de escoamento do mercúrio (mg/s)

t = tempo de vida da gota (s)

C = concentração do reagente

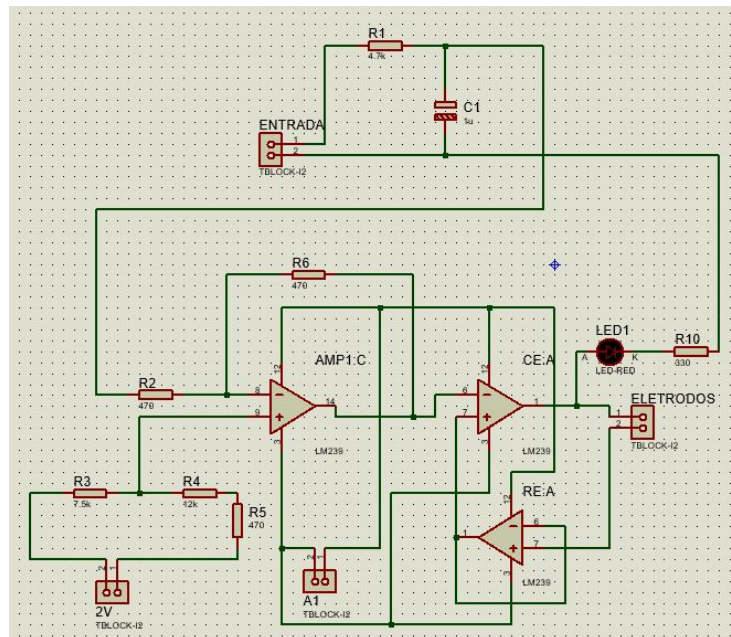
Corrente medida a partir da técnica estudada

2.4 Materiais necessários

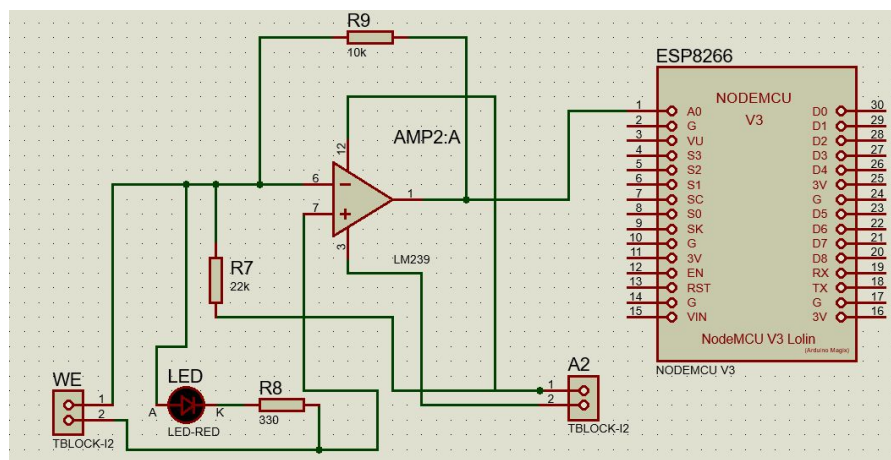
- Resistores: 1x 7.5k Ω | 3x 470 Ω | 1x 330 Ω | 1x 12k Ω | 1x 4.7k Ω | 1x 33k Ω | 1x 10k Ω
- Amplificador operacional: 2x LM239
- Capacitor: 1x 1 μF
- Conector Borne KRE 2 Vias: 5 unidades
- Led azul: 1 unidade
- Módulo WiFi ESP8266 NodeMcu ESP-12: 1 unidade
- Arduino UNO: 1 unidade
- Eletrodo de carbono: 2 unidades
- Eletrodo de cloreto de prata: 1 unidade

3. Resultados

3.1 Esquemático



Esquemático da primeira parte do circuito (Entrada+Offset)

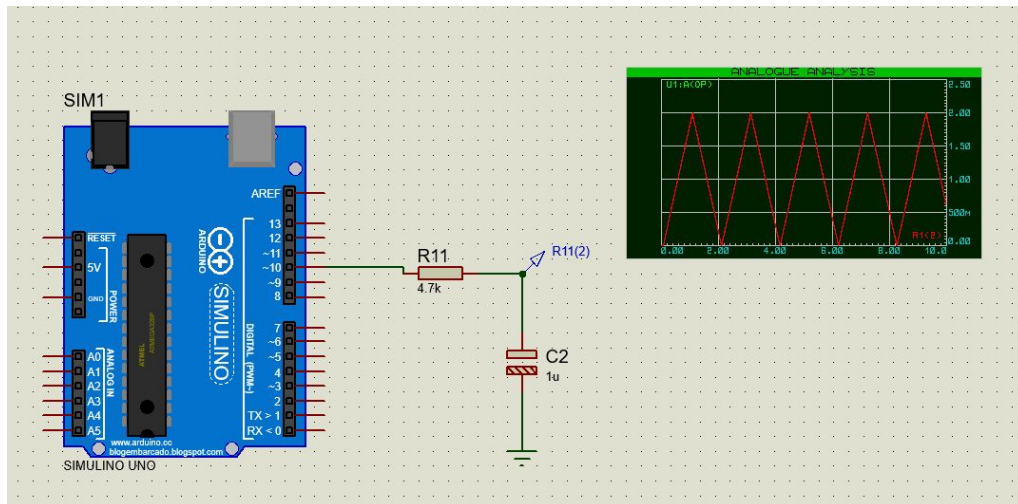


Esquemático da segunda parte do circuito (ICVS + Saída)

Nesses esquemas, os itens A1 e A2 correspondem a alimentação de -5V e 5V. Além disso, como explicado anteriormente, as resistências R7 e (R3+R4+R5) podem ser substituídas por um potenciômetro.

3.2 Simulações

A onda de saída do PWM pode ser encontrada na pasta “Imagens”, em formato de GIF.



Circuito com o arduino, gerando uma onda triangular entre 0V - 2V

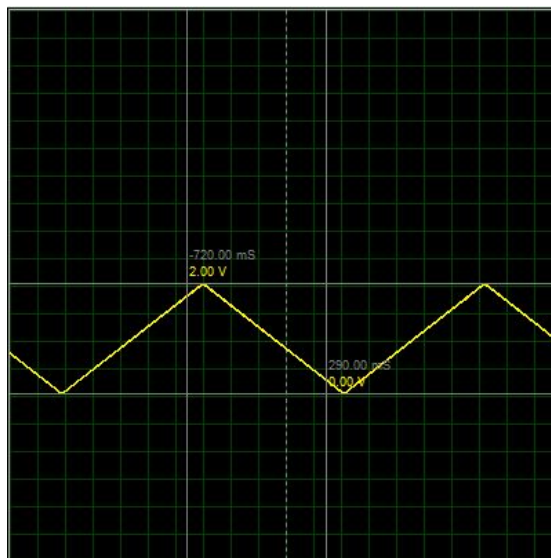


Imagem mais nítida da forma de onda

Com o circuito RC em série, a impedância do capacitor decresce em relação a do resistor, dividindo a tensão da fonte entre as duas impedâncias, causando uma onda na saída menor que a da entrada

Utilizando o ajuste do offset, foi-se possível regular a tensão entre aproximadamente -1V a 1V.

Cursor 1	
V(output)	
Horz: 2.0709382s	Vert: 992.34525mV
Cursor 2	
V(output)	
Horz: 3.1045004s	Vert: -1.0037093V
Diff (Cursor2 - Cursor1)	
Horz: 1.0335622s	Vert: -1.9960545V
Freq: 967.52768mHz	Slope: -1.93124

Cursor 1 - Pico superior; Cursor 2 - Pico inferior

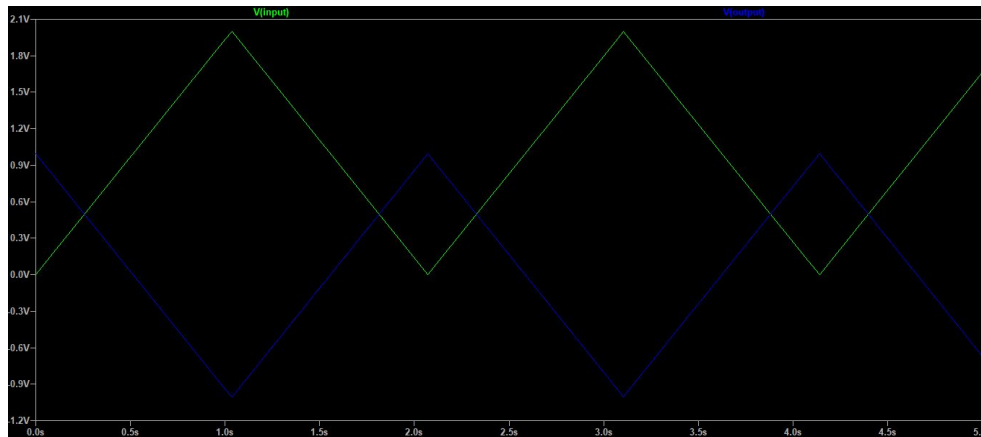
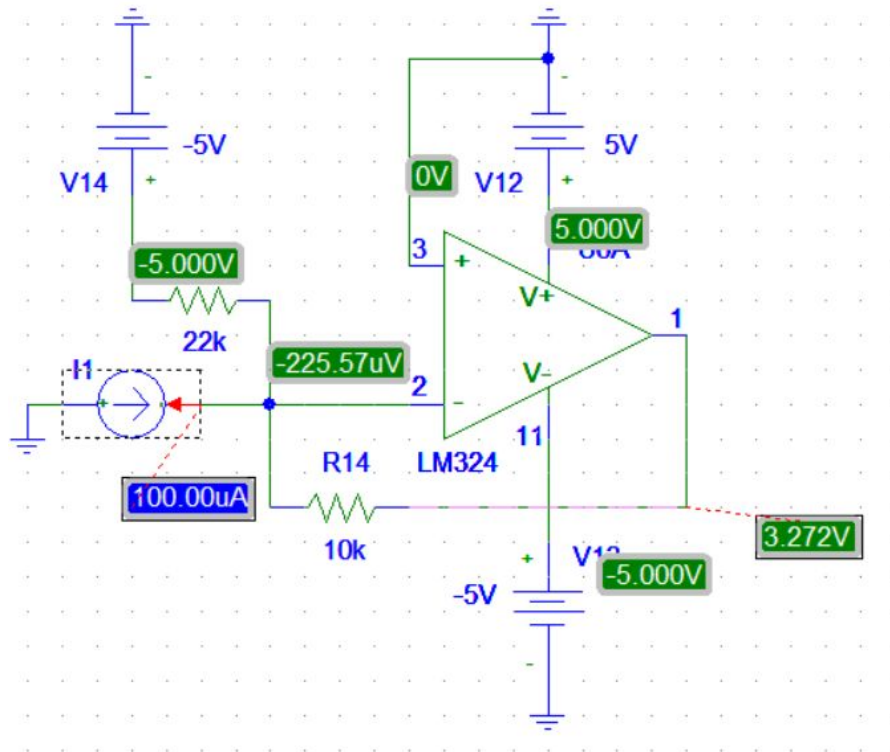


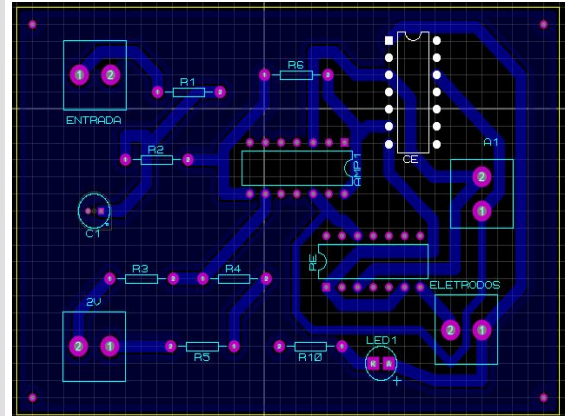
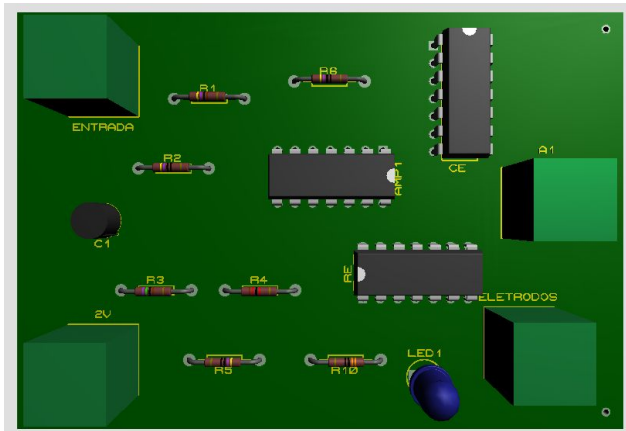
Gráfico da entrada (verde) e saída (azul)

Como não tinha-se conhecimento da corrente de entrada, testou-se o circuito conversor corrente-tensão utilizando uma corrente hipotética de $100\mu\text{A}$, possuindo os resistores com valores de $R_f = 10\text{k}\Omega$ e $R_n = 22\text{k}\Omega$.

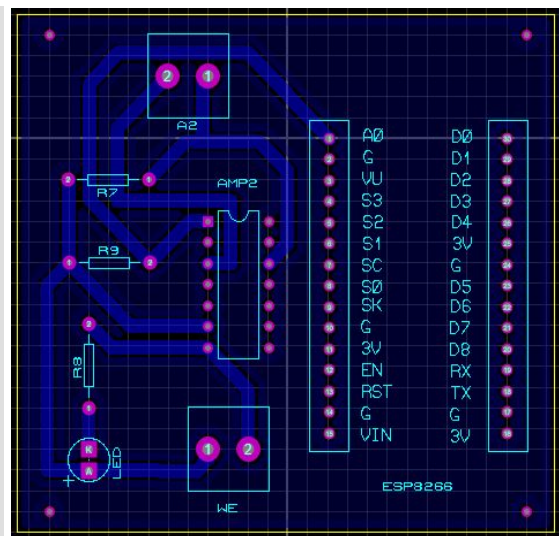
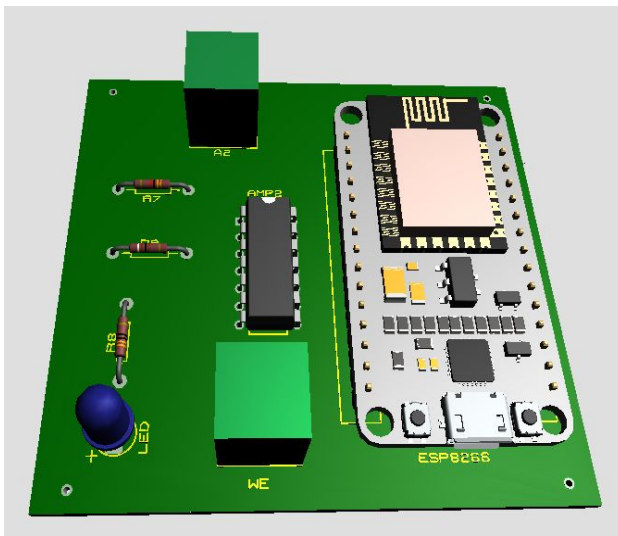


Resultado das tensões em um circuito ICVS com corrente de $100\mu\text{A}$

3.3 Placa de circuito impresso



Fornece o sinal de excitação para o contra-eletrodo



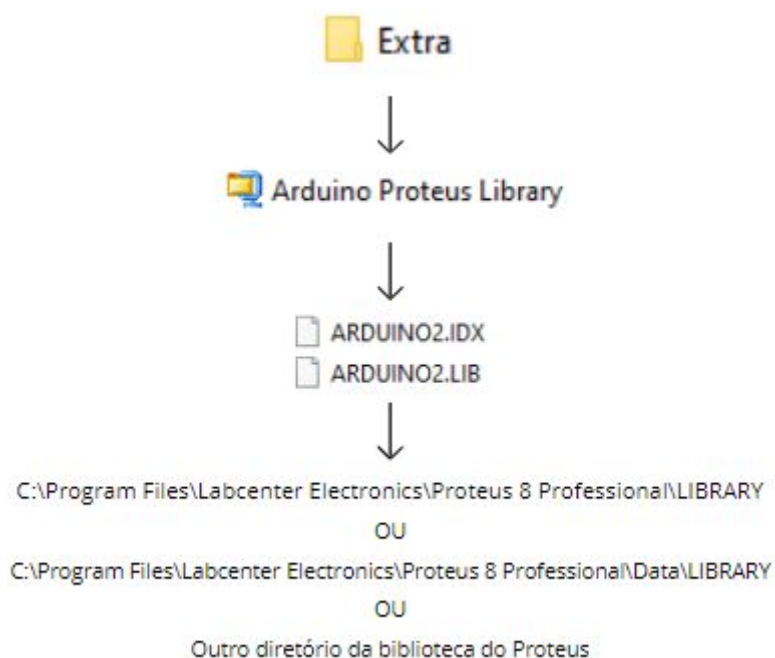
Recebe a corrente e utiliza o circuito ICVS para aplicar a tensão no pino analógico

Referências

- [1] MELONI, Gabriel N. “Building a Microcontroller Based Potentiostat: A Inexpensive and Versatile Platform for Teaching Electrochemistry and Instrumentation”. *Journal of Chemical Education*, vol. 93, no 7, julho de 2016, p. 1320–22. DOI.org (Crossref), doi:10.1021/acs.jchemed.5b00961.
- [2] JOSHI, Peetri, e S. Sutrave. “Building an Arduino based potentiostat and Instrumentation for Cyclic Voltammetry”. *Journal of Applied Science and Computations*, vol. V, no XII, Dezembro de 2018, p. 163–67.
- [3] Arduino Playground - TimerPWMCheatsheet. <<https://playground.arduino.cc/Main/TimerPWMCheatsheet/>> Acessado 18 de dezembro de 2020.
- [4] SKOOG, WEST, HOLLER, CROUCH, Fundamentos de Química Analítica, Tradução da 8ª Edição norte-americana, Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006.
- [5] ATKINS, P.W.; JONES, Loretta. *Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. 3.ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- [6] MALVINO, Albert Paul. *Eletrônica - Vol. 1 e 2*. 4ª ed. São Paulo: Pearson.
- [7] NILSSON, James W, Susan A. Riedel – *Circuitos Elétricos* – Prentice Hall/Pearson, 8ª. Ed, 2008

ANEXO I

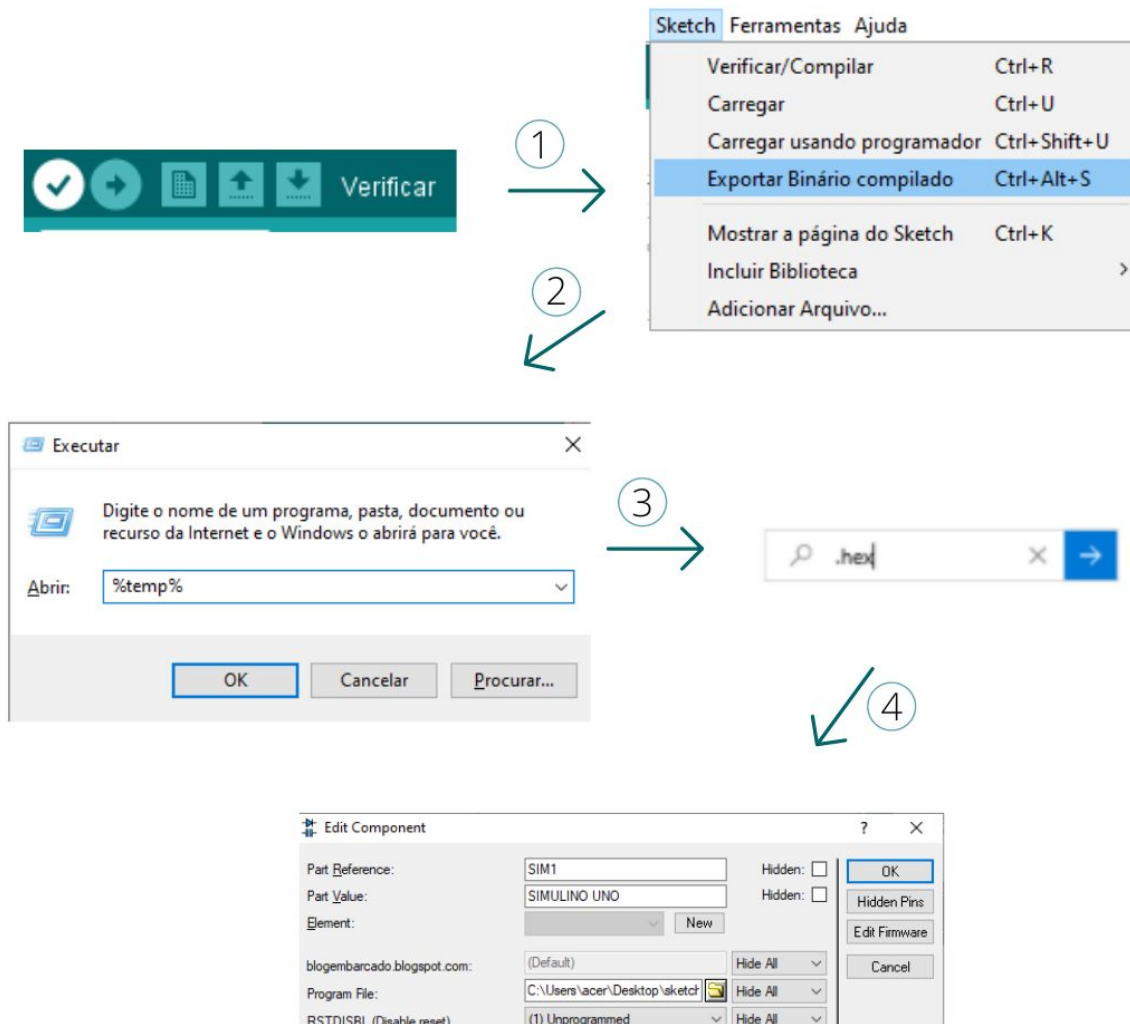
Para incluir a biblioteca com as placas arduino no Proteus, deve-se primeiro baixar o arquivo pelo github “lauradefaria”, descompactar e acessar a pasta “Extra”.



Com isso, copia-se os arquivos em destaque para o diretório que contém as bibliotecas do Proteus. Por fim, reinicia-se o software e o executa como administrador (evita a situação de não aparecer nenhuma biblioteca).

ANEXO II

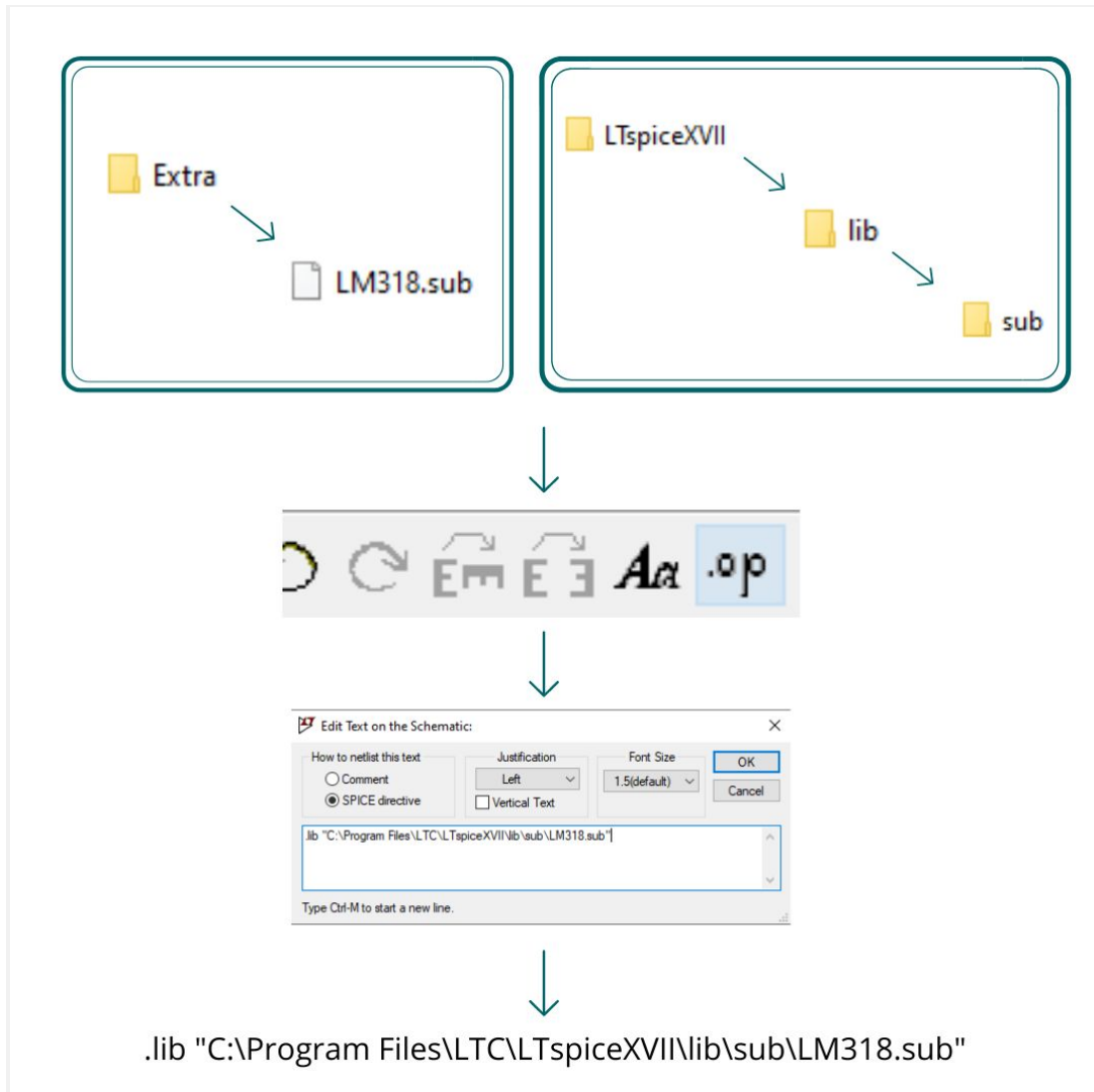
Para manipular um código em arduino no Proteus, deve-se inicialmente verificar o código. Caso a compilação seja bem sucedida, é selecionada a opção “Exportar Binário compilado” na seção “Sketch”. Abre-se a ferramenta executar (caso esteja no sistema windows, pressione "Windows + R") e digite “%temp%”.



Será aberto um diretório, então digita-se na barra de pesquisa o termo “.hex” e o arquivo encontrado (modelo “nomeDoArquivo.ino.hex”) é colocado em um local de fácil acesso. Assim, ao entrar no Proteus, clica-se na placa e pesquisa o código na seção “Program file”.

ANEXO III

Adiciona-se o arquivo do amplificador (contido na pasta extra) na pasta “sub”, localizada dentro do diretório do LTspice.

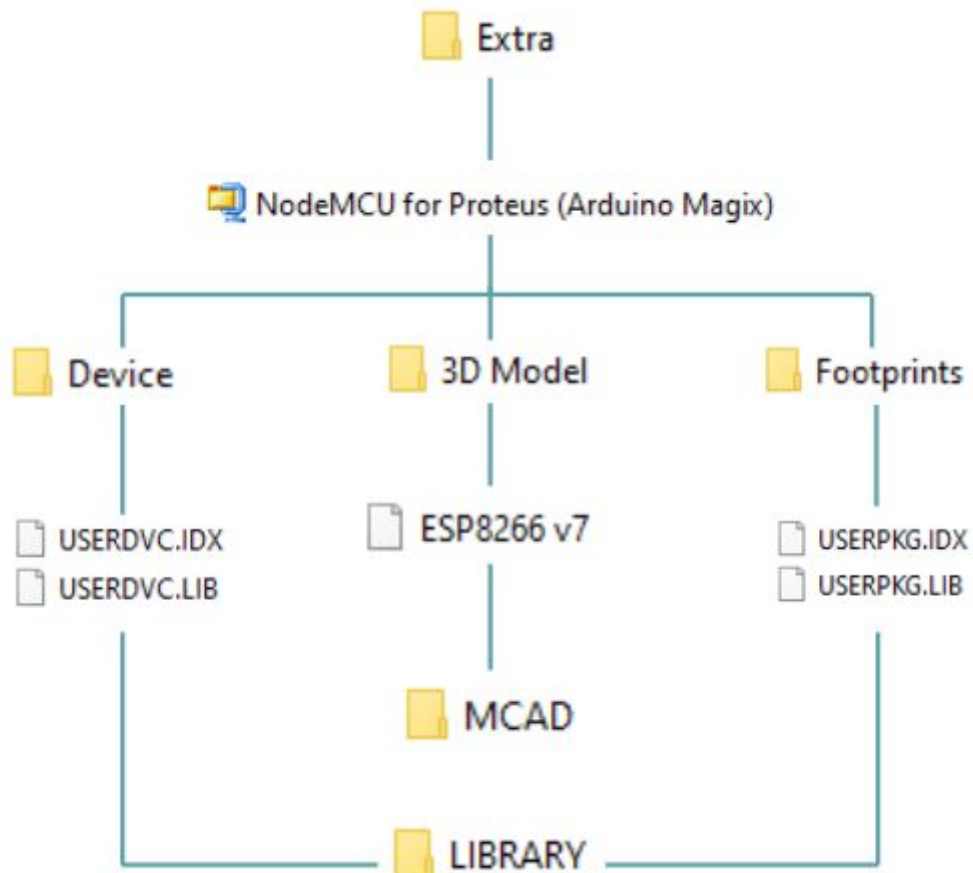


Por conseguinte, abre-se o software e procura-se na barra de ferramentas pelo símbolo “.op”, o qual abrirá uma caixa de texto, em que será colocado o caminho até o arquivo do amplificador.

Assim, pesquisa-se em componentes o amplificador “opamp2”, escrevendo nele o nome do amplificador operacional importado.

ANEXO IV

Para adicionar o modelo da nodeMCU esp8266 no proteus, deve-se extrair a pasta e colocar os arquivos com terminação .IDX e .LIB na biblioteca do software. Após isso, coloca-se o arquivo “ESP8266 v7” na pasta “MCAD”



Desse modo, o modelo só ficará disponível para design, não funcionando na simulação. Finalmente, reinicia-se o proteus e clica-se em adicionar componente, procurando por “NodeMCU”.