

UM EQUIPAMENTO DE BAIXO CUSTO PARA MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

Nelson Lopes, Cecílio Sadao Fugivara,
Paulo Teng-An Sumodjo e Assis Valente Benedetti

Instituto de Química – Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP
Caixa Postal 174 - 14800 – Araraquara (SP)

Recebido em 20/02/87

ABSTRACT

A LOW COST EQUIPMENT FOR ELECTROCHEMICAL MEASUREMENTS.

The construction of a low cost potentiostat/galvanostat and triangle wave generator is described. The equipment is suitable for potentiostatic or galvanostatic polarization curves, controlled potential electrolysis, de polarography and linear and cyclic sweep voltammetry.

RESUMO

Descreve-se a construção de um potenciostato/galvanostato e de um gerador de ondas triangulares, de baixo custo. O equipamento é adequado para ensaios de polarização potenciostáticas, eletrólises a potencial controlado, polarografia d.c. e voltametria de varredura de potencial linear e cíclica.

INTRODUÇÃO

O presente trabalho descreve um equipamento de baixo custo e de fácil construção em laboratório, constituído de um potenciostato/galvanostato e um gerador de ondas triangulares. O equipamento foi construído com componentes de fácil acesso no mercado nacional.

Este sistema permite obtenção de curvas de polarização potenciostáticas ou galvanostáticas, realizar eletrólises a potencial linear, cíclica e repetitiva de baixa e alta frequência e polarografia d.c.. Entretanto, a área do eletrodo de trabalho deve ser tal que a diferença de potencial entre este e um auxiliar não ultrapasse $\pm 13V$. A relação do material utilizado encontra-se no final do trabalho.

DESCRIÇÃO DO EQUIPAMENTO

– Gerador de Ondas Triangulares¹

O gerador de ondas triangulares é um componente fun-

damental do equipamento eletroquímico básico, necessário a realização de ensaios voltamétricos, cada vez mais utilizado por químicos orgânicos, inorgânicos, bem como por eletroquímicos e eletroanalíticos. Este gerador foi construído conforme descrito por Woodward e outros¹ e tem como características:

- rampas de subida e descida com os seguintes valores de velocidades de varredura do potencial, v : 1; 2; 5; 10; 20; 50; 100; 200; 300; 500; 750 ($mV \cdot s^{-1}$) e 1; 1,5; 2; 3; 5; 7,5; 10; 15; 20; 30; 50; 75; 100; 200; 300; 500 ($V \cdot s^{-1}$);
- amplitude: -6 a $+6 V$;
- tensão inicial: -6 a $+6 V$;
- tensão final: -6 a $+6 V$;
- controle de início de ciclo no sentido dos potenciais crescentes ou decrescentes;
- modos de operação: contínuo ou ciclo único;
- controles: RUN, HOLD; LOWER e UPPER;
- alimentação: 110 V, 60 Hz;
- nível de ruídos: 0,4 mV.

Considerando que no mercado nacional de componentes eletrônicos existe grande dificuldade de se encontrar todos os materiais que fazem parte do circuito original, foi necessário processar algumas substituições e adaptações descritas a seguir.

O circuito original foi projetado para velocidades de varreduras de potencial, v , de $1 mV \cdot s^{-1}$ a $10 V \cdot s^{-1}$. Como o programador possui um circuito integrador e neste caso, $\log R$ é função linear de $\log v$, calculou-se as resistências para os valores de v até $500 V \cdot s^{-1}$ que estão conectados conforme mostra a Fig. 1. Utilizou-se resistores com 5 a 10% de tolerância que foram ajustados com trimpots de fio e de multivoltas. A tabela 1 apresenta os valores de v calibrados com o auxílio de osciloscópio e de registrador gráfico de sinais HP 7090A que permite armazenar sinais com frequência de até 33,3 kHz. Convém salientar que o capacitor de $5 \mu F$ do circuito integrador deve ser muito bem isolado, pois exerce grande influência na estabilidade do potencial no modo HOLD e na linearidade e simetria da onda triangular.

A Fig. 2 mostra as ligações das chaves do tipo push button que controlam as funções HOLD (inibe a varredura), INITIAL POTENTIAL (retorna ao potencial inicial) e RUN (inicia a varredura). Foi acrescentado uma saída BNC

O voltímetro, preferencialmente digital, do circuito original pode ser substituído pelo circuito da Fig. 3 que consiste de conectores para a ligação de um voltímetro comercial. Para combinar as impedâncias entre o gerador e o multímetro e estabilizar o potencial nos modos INITIAL e HOLD, foi colocado um seguidor de tensão (C.A. 741).



v (V. s ⁻¹)	v . real (V. s ⁻¹)	$v_{\text{sub.}}/v_{\text{desc.}}$
0,005	0,007	0,98
0,010	0,012	0,98
0,050	0,055	1,09
0,100	0,108	1,0
0,200	0,232	1,04
0,300	0,322	1,02
0,500	0,529	1,0
0,750	0,813	1,0
1,0	1,1	1,02
1,5	1,4	0,98
2,0	2,0	1,0
5,0	5,4	0,98
7,5	7,9	1,0
10	8,4	1,0
15	16,3	0,97
20	21,0	1,02
30	39,0	1,01
50	48,4	1,03



A função de um potenciostato é controlar o potencial do eletrodo imerso na solução e medir a corrente que atravessa a célula, e de um galvanostato é controlar a corrente que passa entre dois eletrodos.

O potenciostato/galvanostato construído nesse laboratório, possui as seguintes características:

- corrente máxima de saída, 500mA;
- intervalo de tensão da fonte de referência: $\pm 5,000$ V;
- compliância: ± 13 V;
- alimentação: 110 V, 60 Hz;
- nível de ruídos: 0,4 mV;
- escalas do conversor de corrente em tensão: 1; 2; 5; 10; 20; 50; 100; 200 $\mu\text{A}\cdot\text{V}^{-1}$ e 0,5; 1; 2; 5; 10; 20; 50; 100 mA $\cdot\text{V}^{-1}$.

Este sistema opera com célula de três eletrodos: referência, trabalho e auxiliar e possui uma fonte de referência de $5 \pm \text{V}$, controlada por um potenciômetro de fio e de multi-voltas com chave para fornecer tensões nula, positiva ou negativa (Fig. 4). A Fig. 5 mostra o circuito detalhado do aparelho construído, que possui uma entrada de tensão do gerador, que pode ou não ser somada à fonte. O valor máximo de corrente fornecida, a potencial ou corrente controlada é de 500 mA na escala de $100\text{mA}\cdot\text{V}^{-1}$. A compliância máxima do aparelho é 13 V, devido aos integrados utilizados.

Nos circuitos somador, seguidor de tensão e corrente foram utilizados circuitos integrados⁶ C.A. 3140. O C.I. no seguidor de tensão tem a finalidade de garantir que as tensões de entrada e saída sejam iguais. Os seguidores de tensão foram colocados na entrada do eletrodo de referência

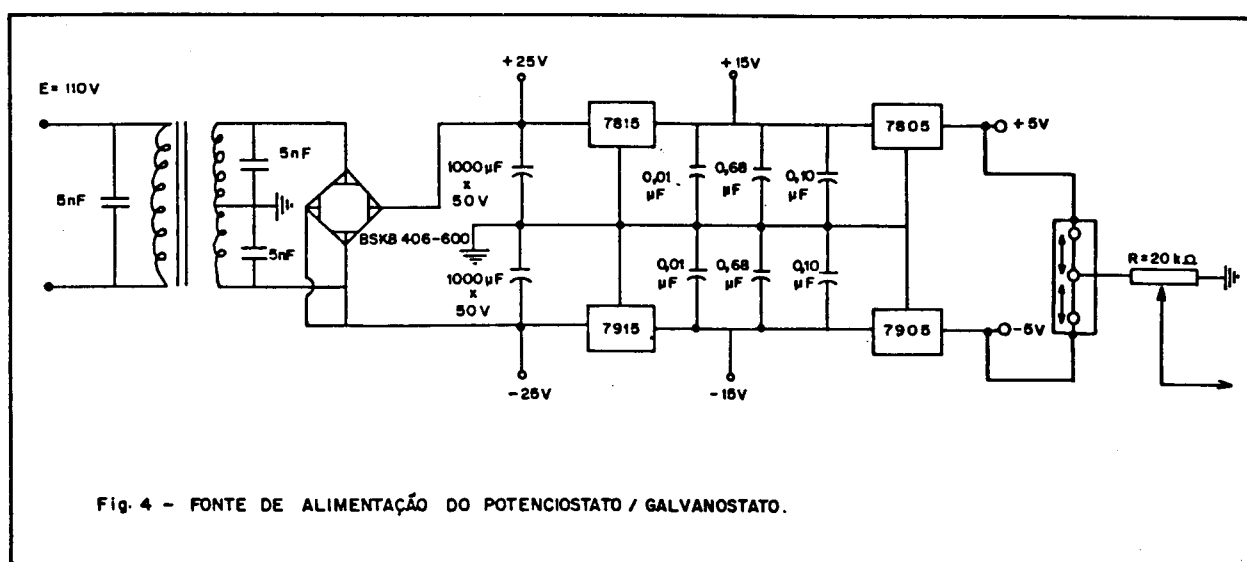


Fig. 4 - FONTE DE ALIMENTAÇÃO DO POTENCIOSTATO / GALVANOSTATO.

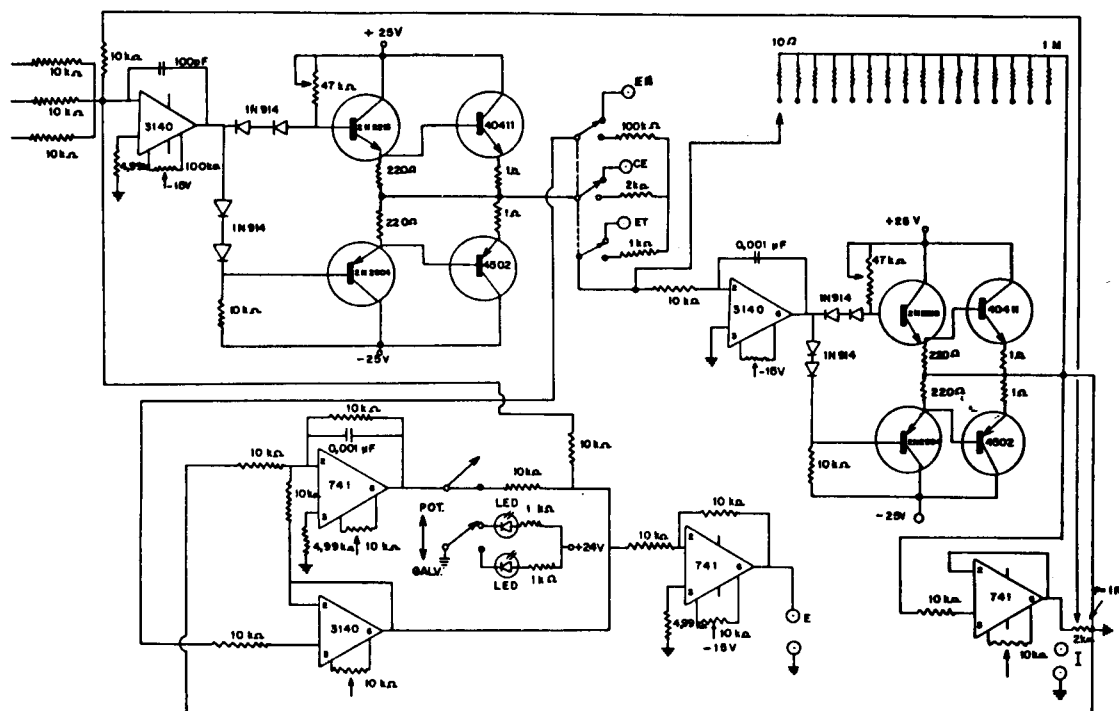


Fig. 5 - POTENCIOSTATO / GALVANOSTATO

para minimizar a corrente que o atravessa e nas entrada e saída de tensão do potenciostato.

No seguidor de corrente foram colocadas 16 escalas que variam de $1,0 \mu\text{A} \cdot \text{V}^{-1}$ a $100 \text{mA} \cdot \text{V}^{-1}$, sendo que nessa última, a corrente máxima é 500 mA. Aconselha-se utilizar resistores de filme metálico para evitar a propagação de ruído no circuito. As escalas de corrente foram calibradas da seguinte maneira: uma caixa de resistores de precisão é ligada ao potenciostato no modo ON, aplica-se uma tensão de 1.000V, que é lida na saída de tensão do potenciostato. Na caixa de resistores seleciona-se um valor de R igual a resistência do seguidor de corrente, resultando em tensões de entrada e saída iguais. Para verificar a linearidade do conversor de corrente em tensão varia-se o potencial de $-1,0$ a $+1,0$ V, em intervalo de 50 mV e lê-se a corrente correspondente na forma de tensão. Para facilitar as leituras de tensão e corrente, coloca-se um resistor de valor igual ao do seguidor de corrente.

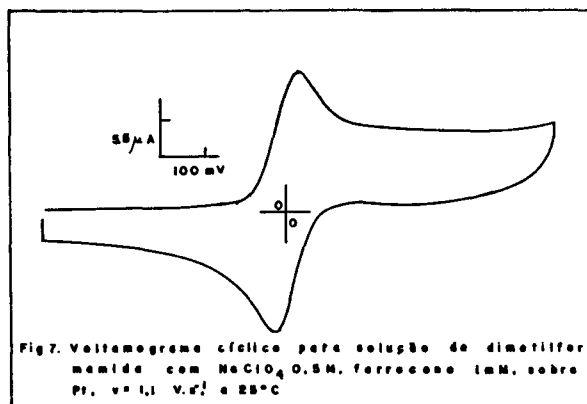
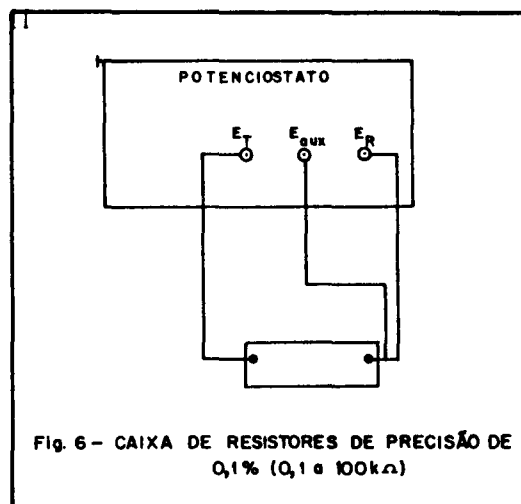
Na saída do seguidor de corrente foi colocado um potenciômetro de fio e de multivoltas, utilizado para a realimentação positiva com o objetivo de corrigir a queda ôhmica conforme descrito na literatura^{2,3}.

Os potenciômetros de fio e de multivoltas com tolerância de 0,2% e leitura direta podem ser substituídos por potenciômetros com 5% de tolerância para diminuir o custo. Porém, neste caso, a leitura dos potenciais deve ser feita com um voltímetro digital.

As ligações das entradas e saídas de tensão do potenciostato são feitas com conectores tipo BNC com cabos blindados.

Para ilustrar a potencialidade de uso do equipamento, a Fig. 7 mostra o voltamograma cíclico do ferroceno 1mM, NaClO_4 0,5 M em dimetilformamida, a 25°C e $1,1 \text{V} \cdot \text{s}^{-1}$.

Conforme esperado a diferença entre os potenciais de pico anódico e catódico é de $(56 \pm 4) \text{mV}$ e a razão entre as correntes de pico é 1,0.



MATERIAL UTILIZADO

A - Gerador de Ondas Triangulares

Quant.	Discriminação
01	C.I. LM 324
01	C.I. 4016
01	C.I. 3013
01	C.I. 4001
01	C.I. 3130
03	Potenciômetro de fio, 10 voltas
02	Transistor 2N2907
02	Transistor 2N2222
04	LED vermelho
03	Chave de onda 11 x 1
01	Chave de onda 3 x 1
01	Trimpot de multivoltas, 100kΩ
05	Michochave inversora
01	Chave de liga/desliga
01	Lâmpada de neon para painel 110/220 V
02	par de terminal BNC
02	Bome para pino banana

Quant.	Discriminação
02	Resistor 1,2MΩ, 1/2W, 5%
01	Resistor 22kΩ, 1/2W, 5%
01	Resistor 10kΩ, 1/2W, 5%
01	Resistor 4,7kΩ, 1/2W, 5%
01	Resistor 15kΩ, 1/2W, 5%
01	Resistor 2,4Ω, 1/4W, 5%
01	Resistor 3,6kΩ, 1/4W, 5%
01	Resistor 6,0kΩ, 1/4W, 5%
01	Resistor 12kΩ, 1/4W, 5%
01	Resistor 36kΩ, 1/4W, 5%
01	Resistor 60kΩ, 1/4W, 5%
01	Resistor 120kΩ, 1/4W, 5%
01	Resistor 360kΩ, 1/4W, 5%
01	Resistor 600kΩ, 1/4W, 5%
02	Resistor 3,6MΩ, 1/4W, 5%
05	Resistor 9MΩ, 1/4W, 5%
04	Resistor 7,2MΩ 1/4W, 5%

02	Resistor 220 Ω , 1/2W, 5%
04	Resistor 5,1k Ω , 1/2W, 5%
04	Resistor 6,8k Ω , 1/2W, 5%
05	Resistor 3,3M Ω , 1/2W, 5%
01	Caixa de alumínio 37 x 25 x 12cm

03	Capacitor de 100pF
01	Capacitor de 0,01 μ F
01	Capacitor 5 μ F x 100V
01	Placa de circuito impresso de fibra de vidro

B – Fontes

B₁ – Fonte de alimentação do gerador de ondas triangulares

Quant. Discriminação

01	Transformador 110V, 6V-0-6V, 1A
01	Ponte Retificadora BSK B40C-600
01	Transistor Tip 32
01	Transistor Tip 31
01	Transistor 2N2222
01	Transistor 2N2907
01	Regulador de tensão 3085
01	C.I LM 324

Quant. Discriminação

02	Trimpot 5k Ω
01	Porta Fusível
02	Capacitor eletrolítico 470 μ F, 16V
02	Capacitor eletrolítico 4,7 μ F, 10V
02	Resistor 22k Ω , 1/2W, 5%
04	Resistor 10k Ω , 1/2W, 5%
02	Resistor 4,7k Ω , 1/2W, 5%
01	Resistor 30k Ω , 1/2W, 5%
01	Resistor 5,6k Ω , 1/2W, 5%
01	Capacitor 0,01 μ F
01	Placa de circuito impresso de fibra de vidro

B₂ – Fonte de alimentação do potenciostato/galvanostato

Quant. Discriminação

01	Transformador 110V, 30V-0-30V, 2A
01	Ponte Retificadora BSK B40C-600
02	Capacitor eletrolítico de 2200 μ F, 40V
01	Regulador de tensão 7824
01	Regulador de tensão 7924
01	Regulador de tensão 7815
01	Regulador de tensão 7915
04	Capacitor de 0,01 μ F, poliester
04	Capacitor eletrolítico de 10 μ F x 35V
04	Capacitor de 0,005 μ F, poliester
02	Capacitor eletrolítico de 470 μ F x 35V
01	Porta Fusível
01	Placa de circuito impresso de fibra de vidro

01	Regulador de tensão 7805
01	Regulador de tensão 7905
01	Placa de circuito impresso de fibra de vidro

C – Potenciostato/Galvanostato

Quant. Discriminação

02	Transistor 40411 ou tip 31
02	Transistor 4502 ou tip 32
02	Transistor 2N2218
02	Transistor 2N2904
03	C.I. 3140
03	C.I. 741
03	Par de Terminal BNC
08	Diodo 1N914
01	Chave do tipo push button 2 x 2
01	Chave do tipo push button 4 x 2
01	Chave tipo push button dupla, 2 x 2
04	Borne para pino banana
02	Conjunto de 8 chaves tipo push button 2 x 2
02	Trimpot de multivoltas e 47k Ω
06	Trimpot de multivoltas e 10k Ω
02	LED vermelho
15	Resistor, 10k Ω , 1/2W, 5%
01	Resistor, 100k Ω , 1/2W, 5%
02	Resistor, 2k Ω , 1/2W, 5%
01	Resistor, 1k Ω , 1/2W, 5%
04	Resistor, 200 Ω , 2W, 5%
04	Resistor, 1 Ω , 5W, 5%
06	Soquete para C.I., 8 pinos
01	Resistor, 1MM, 1W, 1% 1M Ω

B₃ – Fonte de referência do potenciostato, ± 5 V

Quanto. Discriminação

01	Transformador 110V, 6V, 6V-0-6V
01	Ponte retificador SKB 1,2/04
02	Capacitor 470 μ F x 35V
02	Capacitor 10 μ F, x 16V
02	Capacitor 100 nF
01	Potenciômetro de fio de 5k Ω e 10 voltas
01	Microchave inversora 3 x 1
01	Chave tipo push button 2 x 2
01	Par de terminal BNC
01	Resistor 10k Ω , 1/2W, 5%

01 Resistor 500k Ω , 1W, 1%
 01 Resistor 200k Ω , 1W, 1%
 01 Resistor 100k Ω , 1W, 1%
 01 Resistor 50k Ω , 1W, 1%
 01 Resistor 20k Ω , 2W, 1%
 01 Resistor 10k Ω , 2W, 1%
 01 Resistor 5k Ω , 1%
 01 Resistor 2k Ω , 2W, 1%
 01 Resistor 1k Ω , 2W, 1%
 01 Resistor 500 Ω , 2W, 1%
 01 Resistor 200 Ω , 3W, 1%
 01 Resistor 100 Ω , 3W, 1%
 01 Resistor 50 Ω , 5W, 1%
 01 Resistor 20 Ω , 5W, 1%
 01 Resistor 10 Ω , 5W, 1%
 03 Resistor 4,99k Ω , 1/2W, 1%
 02 Capacitor 0,001 μ F
 01 Capacitor 100 pF
 01 Potenciômetro de 2k Ω e 10 voltas
 01 Caixa de alumínio 37 x 25 x 12cm
 01 Placa de circuito impresso de fibra de vidro.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (Proc. n.º 300967/83-QU e 170237/85-QU) e a FAPESP (Proc. 85/0061-8) pelas bolsas e auxílio concedido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Woodward, W.S.; Rocklin, R.D.; Murray, R.W. Chem. Biomed., and Environ. Instrumentation, 1979, 9, 95.
2. Bard, A.J.; Faulkner, L.R.. Electrochemical Methods fundamentals and applications, John Wiley & Sons, Inc., U.S.A., 1980, p. 553.
3. Brown, E.R.; McCord, T.G.; Smith, D.E.; Ford, D.D.. Anal. Chem., 1966, 38, 1119.
4. Berlin, A.M.. "Projetos com amplificadores operacionais", Editele, São Paulo, 1983, p. 53.
5. Silva, R.P.; Chierice, G.O.. Boletim I.E.A. n.º 360, 1974.
6. Towers, T.D.; Towers, N.S.. "Towers International O. P. Ampl. Linear - IC Selector", TAB Books - Blue Ridge Summit, Pennsylvania, 1979, p. 70.

NOTAS TÉCNICAS

CONSTRUÇÃO DE ELECTRODOS SELECTIVOS DE MEMBRANA DE PVC (CONDUTOR MOVEL) COM SUPORTE DE RESINA CONDUTORA

José L.F.C. Lima* e Adélio A.S.C. Machado

*Departamento de Química - Faculdade de Ciências do Porto;
 P4000 Porto, Portugal.*

Recebido em 13/11/86

ABSTRACT

A procedure for the construction of "all solid state" PVC membrane electrodes, which consists in depositing the PVC membrane on a conductive epoxy support mounted in a perspex body, is described. The advantages and shortcomings of this type of electrode are briefly discussed.

Em uma nota técnica anterior divulgamos¹ um processo simples, econômico e geral para a preparação de eléctrodos selectivos de iões de membrana cristalina que consiste em usar uma resina epoxilica condutora como base de aplica-

ção de um sensor sólido pulverizado. Esta base de resina consultora preenche um duplo papel: além de servir de suporte físico para o sensor, funciona também como contacto eléctrico interno. O processo permite construir eléctrodos "all solid state" (sem solução e eléctrodo de referência internos), com todas as vantagens inerentes a este tipo de eléctrodos e bastante robustos. Em certos casos, a base pode condicionar a composição do sensor. O facto de, na preparação da membrana, o sensor não ser sujeito a pressão e, ou, temperatura elevadas pode ter vantagens em circunstâncias especiais^{2,3}.

Esta nota tem por fim divulgar a extensão do referido processo de preparação à montagem de eléctrodos selectivos de condutor móvel disperso em membrana de PVC. Os eléctrodos selectivos de condutor móvel têm como base de fun-

* Endereço actual: Faculdade de Farmácia; P4000 Porto, Portugal.