JULIANA LOPES CARDOSO

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS PORTÁTEIS
DE MONITORAMENTO ELETROQUÍMICO

São Paulo
2007

JULIANA LOPES CARDOSO

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS PORTÁTEIS
DE MONITORAMENTO ELETROQUÍMICO

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de Mestre
em Engenharia Elétrica.

São Paulo

2007

JULIANA LOPES CARDOSO

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS PORTÁTEIS
DE MONITORAMENTO ELETROQUÍMICO

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de Mestre
em Engenharia Elétrica.

Área de Concentração: Microeletrônica.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos
Seabra.

São Paulo

2007

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 20 de março de 2007.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Cardoso, Juliana Lopes

**Desenvolvimento de sistemas portáteis de monitoramento eletroquímico / J.L. Cardoso. -- ed.rev. -- São Paulo, 2007.
146 p.**

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1.Eletroquímica 2.Circuitos eletrônicos 3.Instrumentação virtual I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

Aos meus pais, Marta e Fernandino,
e irmão, Fábio, pelos esforços
desprendidos nesses anos de
estudo.

Ao meu amor, Paulo, pelo
companheirismo e as diversas
experiências compartilhadas.

Em especial aos meus avós Antônio
(*in memoriam*) e Izaura, pela criação
com muito carinho e amor.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Marcelo Bariatto Andrade Fontes, pela ajuda, apoio e confiança nesses anos de trabalho.

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Seabra, pela orientação, que tornou este trabalho possível, pelos comentários pertinentes e pelos materiais disponibilizados.

Ao Prof. Dr. Claudemir Lúcio do Lago e ao Prof. Dr. Lucio Angnes pelo apoio e empréstimo do seu multipotenciostato que deu início a esse trabalho.

Ao Prof. Dr. Mario Ricardo Gongora-Rubio e ao colega Jair Lins Emeri Jr., pela ajuda com circuito do potenciostato opto-acoplado.

Ao colega Marcos Aparecido Chaves Ferreira, pela ajuda com o circuito do microcontrolador e pela atenção dada a muitos outros problemas menores, mas de grande importância.

Aos Profs. Drs. Ana Neilde Rodrigues da Silva, Maurício Massazumi Oka e Eliphaz Wagner Simões, pela atenção, ajuda e amizade em diversos momentos da realização deste trabalho.

Aos professores Mauro Bertotti, Roberto Tokoro e colegas Denise Lowinsohn e Thaigo R. L. C. Paixão do Instituto de Química pela ajuda com eletroquímica e experiências trocadas.

A todos os colegas do Laboratório de Sistemas Integráveis e em especial a Amanda, Bruno, Fernando, Robson e Zaira, pela ajuda e amizade.

Aos técnicos responsáveis pelo Laboratório de Sistemas Integráveis, Adir, Alexandre, Rubens e Nelson, pelo suporte e atenção dispensados.

Aos técnicos responsáveis pelos laboratórios didáticos da Escola Politécnica, Adriano, Daniel, Nilton, Sérgio e Silvano, pela disposição e ajuda na utilização da infra-estrutura.

Aos engenheiros de suporte técnico da National Instruments pela ajuda no desenvolvimento dos instrumentos virtuais e na utilização das placas de aquisição de dados.

À Faculdade de Tecnologia de São Paulo por disponibilizar seu laboratório de eletrônica durante o início do estudo com o microcontrolador.

À Escola Politécnica da USP – Engenharia Elétrica - pela infra-estrutura e equipamentos utilizados.

Ao Laboratório de Sistemas Integráveis pela disponibilidade das dependências e equipamentos essenciais para a realização deste trabalho.

Ao CNPq, pela bolsa de estudos.

A todos que direta e indiretamente auxiliaram na realização deste trabalho.

RESUMO

Este trabalho detalha o desenvolvimento de dois sistemas portáteis de detecção eletroquímica, desde sua construção até a aplicação das técnicas. As técnicas de detecção eletroquímica apresentam diversas vantagens, em relação a outros métodos de detecção, como boa sensibilidade, boa seletividade, ampla aplicabilidade e baixo custo de manutenção do equipamento. Neste trabalho foram aplicadas as técnicas de voltametria cíclica e voltametria por pulso diferencial. Os potenciostatos são os circuitos tipicamente utilizados para proceder a varredura de potencial em células eletroquímicas, ao mesmo tempo em que fazem a leitura da corrente proveniente da reação. Estes circuitos geram tensão proporcional a corrente medida, através de amplificadores operacionais, cujo ganho é variado conforme a intensidade da corrente. Buscando conseguir um sistema sensível e seletivo foi desenvolvido um multipotenciostato, agregando quatro circuitos de potenciostato. As análises voltamétricas realizadas com esse sistema apresentaram resultados comparáveis a equipamentos comerciais, sendo limitados em correntes até unidades de micro-ampères. Visando atingir correntes ainda menores, desenvolveu-se um sistema que fosse menos influenciado por ruídos de diversas naturezas, isolando o circuito do potenciostato. Assim, utilizando um potenciostato opto-acoplado, foi possível detectar correntes da ordem de nano-ampères. Para a utilização destes potenciostatos foram utilizados dois tipos de interface. Utilizando sistemas de aquisição de dados comerciais e instrumentos virtuais, foi desenvolvida a interface de comunicação e controle do multipotenciostato. Buscando tornar todo o sistema de aquisição portátil, foi desenvolvido um sistema de aquisição microcontrolado dedicado, também interfaceado por instrumentos virtuais. Os sistemas desenvolvidos visam aplicações ambientais e biomédicas.

Palavras-chaves: Eletroquímica. Circuitos eletrônicos. Instrumentação virtual.

ABSTRACT

This work presents the development of two different portable electrochemical detection systems. Both systems are applicable in environment and biomedical areas. The electrochemical detection techniques have many interesting advantages, when compared to other detections techniques, such as good sensitivity, good selectivity, and low maintenance cost. The detections techniques used were cyclic voltammetry and differential pulse voltammetry. Potentiostats are circuits used to scan potential in electrochemical cells while acquire the reaction current. Those circuits convert the measured current into voltage by operational amplifiers, whose gain changes with the current intensity. In order to achieve a selective and sensitive system, it was developed a multipotentiostat, joining four potentiostat circuits. The analysis done with this system showed results comparable to commercial equipments, but limited to microampere currents. Intending to detect lower currents, it was developed a noise-protected system, isolating the potentiostat. Therefore, using an optic-coupled potentiostat, it was detected nano-ampère currents. Two different interfaces were used to control these potentiostats. Using commercial data acquisition systems and virtual instruments, it was implemented a control and data view multipotentiostat interface. Aiming a whole portable acquisition system, it has been developed a dedicated microcontrolled acquisition system with also a virtual instrument interface.

Keywords: Electrochemical. Electronic circuits. Virtual instrumentation.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1 - Partes de um sistema de sensoriamento.....	32
Figura 3.2 - Curva do potencial versus corrente obtida galvanostaticamente (BANK ELEKTRONIK, 2006).....	34
Figura 3.3 - Curva potenciostaticamente obtida através de controle manual de potencial (BANK ELEKTRONIK, 2006).	35
Figura 3.4 - Voltamograma cíclico. A varredura iniciou em 0,8 V na direção negativa a 50 mV.s^{-1} (KISSINGER e HEINEMAN, 1983).	37
Figura 3.5 – Perfis da concentração pela distância para o voltamograma cíclico da Figura 3.4 (KISSINGER e HEINEMAN, 1983).....	39
Figura 3.6 - Forma de onda de tensão para a análise por voltametria de pulso diferencial (a) e representação esquemática de um voltamograma de pulso diferencial (b) (EDMONDS, 1988).....	40
Figura 3.7 - Evolução da corrente em função do tempo para um pulso de potencial. I_f é a corrente faradáica e I_c é a corrente capacitiva (BRETT e BRETT, 1993).....	42
Figura 3.8 - Voltamogramas cíclicos durante varreduras com baixa velocidade: a) microeletrodo: forma sigmoidal e b) macroeletrodo: forma de picos (HOWELL, 1987).....	46
Figura 3.9 - Contorno do gradiente de concentração de um eletrodo de disco, quando este é polarizado, sendo: a) um macroeletrodo e b) um microeletrodo. A parte escura corresponde ao eletrodo (HOWELL, 1987). ..	47
Figura 3.10 - Modelo de avaliação da qualidade de um eletrodo de referência. a) eletrodo com boa reversibilidade e b) eletrodo pouco reversível (SOUTHAMPTON ELECTROCHEMISTRY GROUP, 1985).	48
Figura 3.11 - Instrumentação para voltametria (KISSINGER e HEINEMAM, 1983).	50
Figura 3.12 - Circuito eletrônico do potenciostato (MATOS; ANGNES e LAGO, 1998).	51
Figura 3.13 - Pinagem e a nomenclatura dos pinos do PIC 16C773 (MICROCHIP, 2006).....	61

Figura 3.14 - Fluxograma de operações e arquivos para gravação do código no PIC.	62
Figura 3.15 - Modo de transmissão serial de dados (CANZIAN, 2000).....	64
Figura 4.1 – Projeto do circuito do potenciostato utilizado neste trabalho.....	66
Figura 4.2 – Diagrama esquemático dos circuitos do multipotenciostato.....	67
Figura 4.3 - a) trilhas desenhadas com o LPKF Protomat [®] C100/HF e b) visão superior da placa já com os componentes.	68
Figura 4.4 - Módulo multipotenciostato.	69
Figura 4.5 - Modelo da isolamento óptica acoplada ao potenciostato.....	70
Figura 4.6 - Configuração bipolar com os acopladores ópticos IL300s (KRAUSE, 2001).	70
Figura 4.7 – Projeto desenvolvido para o circuito do potenciostato opto-acoplado.....	71
Figura 4.8 – Circuito do potenciostato opto-acoplado.	72
Figura 4.9 - Diagrama esquemático do circuito da interface microcontrolada.....	74
Figura 4.10 – Projeto desenvolvido para o circuito da interface microcontrolada.....	75
Figura 4.11 – Circuito da interface microcontrolada.....	76
Figura 4.12 – Fluxograma da execução do instrumento virtual do multipotenciostato.....	77
Figura 4.13 - Painel frontal do instrumento virtual de voltametria cíclica para o multipotenciostato.....	78
Figura 4.14 - Mensagens de erro do instrumento virtual do multipotenciostato para voltametria cíclica.....	79
Figura 4.15 - Exemplo de utilização de saída analógica circular <i>buffered</i> (NATIONAL, 2006b).	80
Figura 4.16 - Instrumento virtual de voltametria cíclica do potenciostato opto-acoplado.....	81
Figura 4.17 - Instrumento virtual de voltametria por pulso diferencial do potenciostato opto-acoplado.....	82
Figura 4.18 - Fluxograma da execução dos instrumentos virtuais do potenciostato opto-acoplado.....	82
Figura 4.19: Relatório na internet com imagem do painel frontal do instrumento virtual.....	83

Figura 4.20 - Exemplo de utilização de saída e entrada analógica síncrona (NATIONAL, 2006g).	84
Figura 4.21 - Instrumento virtual de voltametria cíclica do potenciostato opto-acoplado com a interface microcontrolada.	85
Figura 4.22 - Instrumento virtual de teste da comunicação do computador com a interface microcontrolada.	85
Figura 4.23 - Fluxograma da execução do instrumento virtual para a interface microcontrolada.	86
Figura 4.24 - Fluxograma da execução do microcontrolador PIC.	88
Figura 5.1 - Diagrama do procedimento de calibração.	92
Figura 5.2 - Gráfico do ganho, a) para o multipotenciostato e b) para o potenciostato opto-acoplado, ambos para um resistor de carga de 1 K Ω e ganho nominal de 1 mA/V.	92
Figura 5.3 – Variação de potencial medida no multipotenciostato e no potenciostato opto-acoplado, em seus eletrodos de trabalho em relação ao auxiliar e referência curto-circuitados para realizar voltametria cíclica com o sistema de aquisição de dados LabPC+ e DAQPad 6016, a 20 mV.s ⁻¹	94
Figura 5.4 - Potencial medido diretamente na saída da interface microcontrolada para realizar voltametria cíclica a 20 mV.s ⁻¹	95
Figura 5.5 – Variação de potencial no potenciostato opto-acoplado, em seu eletrodo de trabalho em relação ao auxiliar e referência curto-circuitados para realizar voltametria de pulso diferencial com o sistema de aquisição de dados USB 6251 a 20 mV.s ⁻¹ . No detalhe, os pulsos da forma de onda.	95
Figura 5.6 – Detalhe da variação de potencial no potenciostato opto-acoplado para realizar voltametria de pulso diferencial com o sistema de aquisição de dados USB 6251 a 20 mV.s ⁻¹	96
Figura 5.7 - Avaliação da reversibilidade de um eletrodo comercial de Ag/AgCl, com varreduras entre 500 e -500 mV a 100mV.s ⁻¹ em solução 3 mol.L ⁻¹ de NaCl.	97
Figura 5.8 - Instrumentação utilizada nas medidas voltamétricas com o multipotenciostato.	98

Figura 5.9 - Voltamogramas cíclicos, para soluções de 5 mmol.L ⁻¹ K ₃ Fe(CN) ₆ em 0,1 mol.L ⁻¹ de KCl (eletrodo de trabalho de Pt com 1,6 mm de diâmetro) com o ajuste linear, para os quatro potenciostatos do multipotenciostato. Os parâmetros utilizados foram: Potencial máximo de 800 mV, potencial mínimo de -200 mV e velocidade de varredura de 50 mV.s ⁻¹ , para os 3° e 4° ciclos.	99
Figura 5.10 - Voltamogramas cíclicos obtidos com o multipotenciostato (potenciostato 1) e com o equipamento comercial CV-50W para a solução de 5 mmol.L ⁻¹ K ₃ Fe(CN) ₆ em 0,1 mol.L ⁻¹ de KCl (eletrodo de trabalho de Pt com 1,6 mm de diâmetro). Os parâmetros utilizados foram: Potencial máximo de 800 mV, potencial mínimo de -200 mV e velocidade de varredura de 50 mV.s ⁻¹ , para os 3° e 4° ciclos.	100
Figura 5.11 - Voltamogramas cíclicos de diversas concentrações da solução de K ₃ Fe(CN) ₆ em 0,1 mol.L ⁻¹ de KCl feitas com o potenciostato 1 do multipotenciostato (eletrodo de trabalho de Pt com 1,6 mm de diâmetro). A concentração foi variada por sucessivas diluições. Os parâmetros utilizados foram: Potencial máximo de 800 mV, potencial mínimo de -200 mV e velocidade de varredura de 50 mV.s ⁻¹ , para os 3° e 4° ciclos.	101
Figura 5.12 - Curva de calibração da concentração de ferricianeto em relação à corrente catódica de pico medida em 160 mV dos voltamogramas obtidos para diversas concentrações da Figura 5.11.	101
Figura 5.13 - Instrumentação utilizada nas medidas voltamétricas com o potenciostato opto-acoplado.	102
Figura 5.14 - Voltamogramas cíclicos obtidos com o potenciostato opto-acoplado e com o equipamento comercial CV-50W para a solução de 6,7 mmol.L ⁻¹ K ₃ Fe(CN) ₆ em meio KCl 0,5 mol.L ⁻¹ e utilizando um eletrodo de trabalho de Pt com 1,6 mm de diâmetro. Os parâmetros utilizados foram: Potencial máximo de 800 mV, potencial mínimo de -200 mV e velocidade de 20 mV.s ⁻¹ , para os 3° e 4° ciclos.	103
Figura 5.15 - Voltamogramas cíclicos obtidos com o potenciostato opto-acoplado utilizando um eletrodo de trabalho de Pt com 1,6 mm de diâmetro para diversas concentrações de uma solução de K ₃ Fe(CN) ₆ em meio KCl 0,5 mol.L ⁻¹ . A concentração foi variada por sucessivas adições. Os	

parâmetros utilizados foram: Potencial máximo de 800 mV, potencial mínimo de -200 mV e velocidade de 20 mV.s ⁻¹ , para os 3° e 4° ciclos.	104
Figura 5.16 - Curva de calibração da concentração de ferricianeto em relação aos valores máximos das correntes catódicas medidos em 210 mV dos voltamogramas de variação da concentração da Figura 5.15.	105
Figura 5.17 - Voltamogramas cíclicos obtidos com o potenciostato opto-acoplado utilizando um eletrodo de trabalho de Pt com 1,6 mm de diâmetro para diversas velocidades de varredura me uma solução de 10 mmol.L ⁻¹ de K ₃ Fe(CN) ₆ em meio KCl 0,5 mol.L ⁻¹ . Os parâmetros utilizados foram: Potencial máximo de 800 mV, potencial mínimo de -200 mV, para os 3° e 4° ciclos.	105
Figura 5.18 - Curva de calibração da raiz quadrada da velocidade de varredura em relação aos valores máximos das correntes catódicas medidos em 211 mV dos voltamogramas da Figura 5.17.	106
Figura 5.19 - Voltamogramas cíclicos obtidos com o potenciostato opto-acoplado e com o equipamento comercial CV-50W para a solução de 6,7 mmol.L ⁻¹ K ₃ Fe(CN) ₆ em meio KCl 0,5 mol.L ⁻¹ e utilizando um eletrodo de trabalho de Pt de 10 µm de diâmetro. Os parâmetros utilizados foram: Potencial máximo de 800 mV, potencial mínimo de -200 mV e velocidade de 20 mV.s ⁻¹ , para os 2 primeiros ciclos.	107
Figura 5.20 - Voltamogramas cíclicos obtidos utilizando o potenciostato opto-acoplado com eletrodo de trabalho de Pt com 10 µm de diâmetro para diversas concentrações de uma solução de K ₃ Fe(CN) ₆ em meio KCl 0,5 mol.L ⁻¹ . A concentração foi variada por sucessivas adições. Os parâmetros utilizados foram: Potencial máximo de 800 mV, potencial mínimo de -200 mV e velocidade de varredura de 20 mV.s ⁻¹ , para os 2 primeiros ciclos.	107
Figura 5.21 - Curva de calibração da concentração de ferricianeto em relação aos valores máximos das correntes catódicas medidos em -25 mV para os voltamogramas da Figura 5.20.	108
Figura 5.22 - Voltamogramas por pulso diferencial obtidos com o potenciostato opto-acoplado e com o equipamento comercial CV-50W para a solução de 6,7 mmol.L ⁻¹ K ₃ Fe(CN) ₆ em meio KCl 0,5 mol.L ⁻¹ e utilizando um eletrodo de trabalho de Pt de 1,6 mm de diâmetro. Os parâmetros	

utilizados foram: Potencial inicial de -200 mV, potencial final de 800 mV e velocidade de 20 mV.s ⁻¹	109
Figura 5.23 - Representação esquemática da aplicação de potencial em função do tempo em voltametria de pulso diferencial. a) em instrumentos analógicos, b) em instrumentos digitais (ALEIXO, 2003).	109
Figura 5.24 - Voltamogramas por pulso diferencial obtidos utilizando o potenciostato opto-acoplado com eletrodo de trabalho de Pt com 1,6 mm de diâmetro para diversas concentrações de uma solução de K ₃ Fe(CN) ₆ em meio KCl 0,5 mol.L ⁻¹ . A concentração foi variada por sucessivas adições. Os parâmetros utilizados foram: Potencial inicial de -200 mV, potencial final de 800 mV e velocidade de varredura de 20 mV.s ⁻¹	110
Figura 5.25 - Curva de calibração da concentração de ferricianeto em relação aos valores máximos das correntes medidos em 224 mV para os voltamogramas da Figura 5.24.	110
Figura 5.26 - Voltamogramas por pulso diferencial obtidos com o potenciostato opto-acoplado e com o equipamento comercial CV-50W para a solução de 6,7 mmol.L ⁻¹ K ₃ Fe(CN) ₆ em meio KCl 0,5 mol.L ⁻¹ e utilizando um eletrodo de trabalho de Pt de 10 µm de diâmetro. Os parâmetros utilizados foram: Potencial inicial de -200 mV, potencial final de 800 mV e velocidade de 20 mV.s ⁻¹	111
Figura 5.27 - Voltamogramas por pulso diferencial obtidos utilizando o potenciostato opto-acoplado com eletrodo de trabalho de Pt com 10 µm de diâmetro para diversas concentrações de uma solução de K ₃ Fe(CN) ₆ em meio KCl 0,5 mol.L ⁻¹ . A concentração foi variada por sucessivas adições. Os parâmetros utilizados foram: Potencial inicial de -200 mV, potencial final de 800 mV e velocidade de varredura de 20 mV.s ⁻¹	111
Figura 5.28 - Curva de calibração da concentração de ferricianeto em relação aos valores máximos das correntes medidos em 224 mV para os voltamogramas da Figura 5.27.	112
Figura 5.29 - Voltamogramas por pulso diferencial obtidos com o equipamento comercial CV-50W para a solução de 10 mmol.L ⁻¹ K ₃ Fe(CN) ₆ em meio KCl 0,5 mol.L ⁻¹ e utilizando um eletrodo de trabalho de Pt de 1,6 mm de diâmetro. Os parâmetros utilizados foram variados para verificar possíveis mudanças nas características do pico.	113

- Figura 5.30 – Voltamogramas por pulso diferencial obtidos com o potenciostato opto-acoplado para a solução de $10 \text{ mmol.L}^{-1} \text{ K}_3\text{Fe(CN)}_6$ em meio $\text{KCl } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e utilizando um eletrodo de trabalho de Pt de 1,6 mm de diâmetro. Os parâmetros utilizados foram variados para verificar possíveis mudanças nas características do pico..... 113
- Figura 5.31 - Voltamogramas cíclicos obtidos com o potenciostato opto-acoplado dentro e fora da blindagem eletromagnética para a solução de $10 \text{ mmol.L}^{-1} \text{ K}_3\text{Fe(CN)}_6$ em meio $\text{KCl } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e utilizando um eletrodo de trabalho de Pt com 1,6 mm de diâmetro. Os parâmetros utilizados foram: Potencial máximo de 800 mV, potencial mínimo de -200 mV e velocidade de 20 mV.s^{-1} , para os 2 primeiros ciclos..... 114
- Figura 5.32 - Voltamogramas cíclicos obtidos com um potenciostato sem o opto-acoplamento para a solução de $5 \text{ mmol.L}^{-1} \text{ K}_3\text{Fe(CN)}_6$ em meio $\text{KCl } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e utilizando um eletrodo de trabalho de Pt de 10 μm de diâmetro. Os parâmetros utilizados foram: Potencial máximo de 800 mV, potencial mínimo de -200 mV e velocidade de 20 mV.s^{-1} , para os 2 primeiros ciclos. 115
- Figura 5.33 - Voltamogramas cíclicos obtidos com um potenciostato com o opto-acoplamento para a solução de $5 \text{ mmol.L}^{-1} \text{ K}_3\text{Fe(CN)}_6$ em meio $\text{KCl } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e utilizando um eletrodo de trabalho de Pt de 10 μm de diâmetro. Os parâmetros utilizados foram: Potencial máximo de 800 mV, potencial mínimo de -200 mV e velocidade de 20 mV.s^{-1} , para os 2 primeiros ciclos. 115
- Figura 5.34 - Instrumentação utilizada nas medidas voltamétricas com o potenciostato opto-acoplado e a interface microcontrolada. 116
- Figura 5.35 - Voltamogramas cíclicos obtidos com o potenciostato opto-acoplado, utilizando a interface microcontrolada, e com o equipamento comercial CV-50W para a solução de $94,6 \text{ mmol.L}^{-1} \text{ K}_3\text{Fe(CN)}_6$ em meio $\text{KCl } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e utilizando um eletrodo de trabalho de Pt com 1,6 mm de diâmetro. Os parâmetros utilizados foram: Potencial máximo de 800 mV, potencial mínimo de -200 mV e velocidade de 20 mV.s^{-1} , para os 3º e 4º ciclos. 118
- Figura 5.36 - Voltamogramas cíclicos obtidos com o potenciostato opto-acoplado, juntamente pela interface microcontrolada, utilizando um

eletrodo de trabalho de Pt com 1,6 mm de diâmetro para diversas concentrações de uma solução de $K_3Fe(CN)_6$ em meio KCl 0,5 mol.L ⁻¹ . A concentração foi variada por sucessivas adições. Os parâmetros utilizados foram: Potencial máximo de 800 mV, potencial mínimo de -200 mV e velocidade de 20 mV.s ⁻¹ , para os 3° e 4° ciclos.	118
Figura 5.37 - Curva de calibração da concentração de ferricianeto em relação aos valores máximos das correntes catódicas medidos em 215 mV dos voltamogramas da Figura 5.36.	119
Figura 5.38 - Voltamogramas cíclicos obtidos com o potenciostato opto-acoplado, utilizando a interface microcontrolada, e com o equipamento comercial CV-50W para a solução de 94,6 mmol.L ⁻¹ $K_3Fe(CN)_6$ em meio KCl 0,5 mol.L ⁻¹ e utilizando um eletrodo de trabalho de Pt com 10 µm de diâmetro. Os parâmetros utilizados foram: Potencial máximo de 800 mV, potencial mínimo de -200 mV e velocidade de 20 mV.s ⁻¹ , para os 2 primeiros ciclos.	120
Figura 5.39 - Voltamogramas cíclicos obtidos com o potenciostato opto-acoplado, controlado pela interface microcontrolada, utilizando um eletrodo de trabalho de Pt com 10 µm de diâmetro para diversas concentrações de uma solução de $K_3Fe(CN)_6$ em meio KCl 0,5 mol.L ⁻¹ . A concentração foi variada por sucessivas adições. Os parâmetros utilizados foram: Potencial máximo de 800 mV, potencial mínimo de -200 mV e velocidade de 20 mV.s ⁻¹ , para os 2 primeiros ciclos.	120
Figura 5.40 - Curva de calibração da concentração de ferricianeto em relação aos valores máximos das correntes catódicas medidos em -25 mV dos voltamogramas da Figura 5.39.	121

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores dos principais componentes eletrônicos utilizados para a construção do potenciostato.....	52
Tabela 2 - Valores limites para os parâmetros para voltametria cíclica com o instrumento virtual do multipotenciostato.	78
Tabela 3 - Valores limites para os parâmetros para voltametria por pulso diferencial com o instrumento virtual do potenciostato opto-acoplado.	83
Tabela 4 - Valores limites para os parâmetros para voltametria cíclica com o instrumento virtual da interface microcontrolada.	87
Tabela 5 - Descrição da função e dos valores limites de cada byte enviado ao PIC para realizar uma voltametria cíclica.	89
Tabela 6 - Descrição da função e dos valores limites de cada byte enviado pelo PIC.	90
Tabela 7 - Coeficiente angular e regressão linear das curvas de calibração do multipotenciostato e do potenciostato opto-acoplado.....	93
Tabela 8 - Parâmetros utilizados nas medidas por voltametria de pulso diferencial.	112

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A

A	Amplificador ou área do eletrodo
AC	Corrente alternada (do inglês <i>Alternate Current</i>)
A/D	Analógico/Digital
Al	Alumínio
As	Arsênio

B

Bi	Bismuto
bps	Bits por segundo

C

C	Capacitor, carbono ou concentração
Cd	Cádmio
CI	Circuito integrado
CMOS	Circuito integrado de Óxido Metal Semicondutor Complementar (do inglês <i>Complementary Metal Oxide Semiconductor</i>)
Co	Cobalto
CPU	Unidade Central de Processamento (do inglês <i>Central Processing Unit</i>)
Cr	Cromo
Cu	Cobre
CV	Voltametria cíclica (do inglês <i>Cyclic Voltammetry</i>)

D

D	Constante de difusão
D/A	Digital/Analógico
DAQ	Aquisição de dados (do inglês <i>Data Acquisition</i>)
DC	Corrente contínua (do inglês <i>Direct Current</i>)

DPV Voltametria por pulso diferencial (do inglês *Differential Pulse Voltammetry*)

E

e^-	elétron
E	Potencial
ΔE	Amplitude diferencial de um pulso
E_0	Potencial de eletrodo
$E_{1/2}$	Potencial de meia onda
EA	Eletrodo auxiliar
E_p	Potencial de pico
ER	Eletrodo de referência
ET	Eletrodo de trabalho

F

F	Farad ou constante de Faraday (96500 C/mol)
Fe	Ferro

G

Ga	Gálio
----	-------

H

Hg	Mercúrio
----	----------

I

i	Índice estequiométrico ou corrente
I_c	Corrente Capacitiva
I_f	Corrente Faradáica
I/O	Entrada/Saída (do inglês <i>Input/Output</i>)
I_p	Corrente de pico
I_s	Corrente de saída

ISA Barramento projeto dos computadores PC/XT da IBM (do inglês *Industry Standard Architecture*)

K

k Kilo (10^3) ou potássio ou constante de simplificação

L

LED Diodo emissor de luz (do inglês *Light Emitting Diode*)

log Logaritmo

M

m Mili (10^{-3}) ou metro

M Mega (10^6)

μ Micro (10^{-6})

N

n Nano (10^{-9}) ou número de elétrons

N Nitrogênio

Ni Níquel

O

Ox Espécie oxidada

Ω Ohm

P

p Pico (10^{-12})

Pb Chumbo

PCI Interconector de Componentes Periféricos (do inglês *Peripheral Component Interconnect*)

PDA Assistente Pessoal Digital (do inglês *Personal Digital Assistant*)

pH Potencial hidrogênio iônico

PIC	Controlador Integrado de Periféricos (do inglês <i>Peripheral interface controller</i>)
PIN	Fotodiodo formado por camadas dopada tipo-P, intrínseca e dopada tipo-N (do inglês <i>P-type, Intrinsic, N-type diode</i>)
π	Constante Pi (3,14159...)

R

R	Resistor ou constante dos gases (8,31 J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
RAM	Memória de Acesso Aleatório (do inglês <i>Random Access Memory</i>)
Rc	Resistor de carga
Red	Espécie reduzida
Rs	Resistor de ganho
RS-232	Padrão para troca série de dados binários entre um DTE (terminal de dados, de <i>Data Terminal equipment</i>) e um DCE (comunicador de dados, de <i>Data Communication equipment</i>), comumente usado nas portas seriais dos PCs.

S

s	Segundos
Se	Selênio
SMD	Componentes em ultra-miniatura, para montagem direta sobre o circuito impresso (do inglês <i>Surface Mounting Device</i>)
SPI	Interface de periférico serial (do inglês <i>Serial Peripheral Interface</i>)
SWV	Voltametria por onda quadrada (do inglês <i>Square Wave Voltammetry</i>)

T

t	Tempo (s)
T	Temperatura (°C)
TM	Trademark
TTL	Lógica transistor-transistor (do inglês <i>Transistor-Transistor Logic</i>)

U

USART	Receptor/Transmissor Universal Síncrono/ Assíncrono (do inglês <i>Universal Synchronous/ Asynchronous Receiver/ Transmitter</i>)
USB	Barramento Serial Universal (do inglês <i>Universal Serial Bus</i>)
UTI	Unidade de Terapia Intensiva

V

V	Volts
VI	Instrumento virtual (do inglês <i>Virtual Instrument</i>)
Vs	Tensão de saída

Z

Zn	Zinco
----	-------

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	25
2	MOTIVAÇÕES.....	28
2.1	ANÁLISES AMBIENTAIS	28
2.2	ANÁLISES BIOMÉDICAS.....	29
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	32
3.1	SENSORES.....	32
3.2	VOLTAMETRIA	33
3.2.1	<i>Voltametria Cíclica</i>	36
3.2.2	<i>Voltametria por Pulso Diferencial</i>	40
3.3	ELETRODOS E MICROELETRODOS.....	45
3.4	EQUIPAMENTOS DE DETECÇÃO	48
3.5	RUÍDO	52
3.6	INTERFACES DE AQUISIÇÃO E CONTROLE.....	55
3.6.1	<i>Placas de Aquisição de Dados.....</i>	56
3.6.2	<i>LabView</i>	57
3.6.3	<i>Microcontrolador.....</i>	59
3.6.4	<i>Interface Serial</i>	63
4	PROJETOS E PROGRAMAS.....	66
4.1	MULTIPOTENCIOSTATO	66
4.2	POTENCIOSTATO OPTO-ACOPLADO	69
4.3	INTERFACE MICROCONTROLADA.....	73
4.4	INSTRUMENTO VIRTUAL PARA O MULTIPOTENCIOSTATO	76
4.5	INSTRUMENTOS VIRTUAIS PARA O POTENCIOSTATO OPTO-ACOPLADO	81
4.6	INSTRUMENTO VIRTUAL PARA A INTERFACE MICROCONTROLADA.....	85
4.7	PROGRAMAÇÃO DO MICROCONTROLADOR PIC	87
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	91
5.1	CALIBRAÇÃO DOS APARATOS EXPERIMENTAIS	91
5.1.1	<i>Potenciostatos.....</i>	91

5.1.2	<i>Interfaces de Aquisição de Dados</i>	93
5.1.3	<i>Eletrodo de Referência</i>	96
5.2	ANÁLISES ELETROQUÍMICAS	98
5.2.1	<i>Multipotenciostato</i>	98
5.2.2	<i>Potenciostato Opto-acoplado</i>	102
5.2.2.1	<i>Voltametria Cíclica</i>	102
5.2.2.2	<i>Voltametria por Pulso Diferencial</i>	108
5.2.2.3	<i>Influência do Isolamento de Ruídos</i>	114
5.2.3	<i>Interface Microcontrolada</i>	116
6	CONCLUSÕES	122
6.1	TRABALHOS FUTUROS	123
	REFERÊNCIAS.....	125
	APÊNDICE A – PUBLICAÇÕES RELATIVAS A ESSE TRABALHO	132
	APÊNDICE B – DIAGRAMA DE BLOCOS DO INSTRUMENTO VIRTUAL DE VOLTAMETRIA POR PULSO DIFERENCIAL	133
	APÊNDICE C - DIAGRAMA DE BLOCOS DO INSTRUMENTO VIRTUAL DE CONTROLE DA INTERFACE MICROCONTROLADA.....	134
	APÊNDICE D – CÓDIGO DO PROGRAMA DO PIC16C773.....	135
	ANEXO A – INSTRUÇÕES UTILIZADAS NO PIC16C773.....	147

1 INTRODUÇÃO

Entende-se por sistema de detecção um conjunto formado por equipamento de detecção, comunicação (interface/aquisição de dados) e controle da análise por computador (programas). Dentre as diversas técnicas de detecção eletroquímica, a voltametria é considerada o melhor método para determinar pequenas quantidades de espécies inorgânicas eletroativas (BUFFLE e TEECIER-WAEBER, 2005; ECONOMOU et al., 2002).

Carvalho et al. (2004) compararam os métodos eletroquímicos com outros métodos analíticos como a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), a técnica de espectrometria de absorção por atômização eletrotérmica em forno de grafite (ET-AAS), a espectrometria de absorção atômica (AAS) e a espectrometria de emissão atômica (AES) e verificaram que a voltametria apresentava algumas vantagens sobre estes métodos principalmente com relação à possibilidade de realizar determinações analíticas em matrizes com alta concentração salina (como águas marinhas e soluções salinas para hemodiálise) e aos baixos limites de detecção alcançados.

Além disso, os métodos voltamétricos são vantajosos com relação ao custo da análise, principalmente no que se refere à aquisição e manutenção do equipamento, além do tempo necessário para a análise ser significativamente menor. Com relação aos métodos espectroscópicos de análise mais empregados para a determinação de metal pesado em análises ambientais (AAS e ICP-MS), a voltametria apresentou uma vantagem adicional baseada no comportamento eletroquímico diferenciado destas espécies, que permite sua identificação simultânea.

As principais vantagens da voltametria, em resumo, são: boa sensibilidade, alta velocidade de varredura, boa seletividade, ampla aplicabilidade e baixo custo de manutenção do equipamento (ECONOMOU et al., 2002).

Os potenciostatos são circuitos bastante usados para determinar experimentalmente as curvas de voltametria de uma amostra em solução. Através

do potenciostato é possível variar anódica e catodicamente o potencial de um eletrodo em relação a uma referência. O eletrodo de referência mais comumente utilizado é o eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl). Em alguns casos, também é utilizado um terceiro eletrodo chamado eletrodo auxiliar, que fornece a corrente necessária para sustentar a eletrólise no eletrodo de trabalho (BANK ELEKTRONIK, 2006; PIMENTA, 2006; HUANG et al., 2004).

Como determinado pela equação de Randles-Sevcik, a corrente que flui através do eletrodo de trabalho é proporcional à concentração da amostra em solução e ao tamanho do eletrodo. Com isso, para concentrações muito baixas, ou eletrodos muito pequenos, a corrente pode chegar à ordem de nano-ampères ou menos. Sinais de corrente tão baixos sofrem muita influência de ruídos de diversas origens: as reações eletroquímicas, os equipamentos eletrônicos e o meio ambiente (COTTIS e LLEWELLYN, 2004; SPIELER, 2002; KISSINGER; HEINEMAM, 1983; PRINCETON APPLIED RESEARCH, 1980).

Segundo Matos, Angnes e Lago (1998) para detecção eletroquímica, o multipotenciostato apresenta maior seletividade como vantagem em relação à detecção com um único potenciostato. Com isso, a utilização de quatro circuitos de potenciostatos que controlam quatro eletrodos de trabalho e funcionam com apenas um eletrodo de referência e um eletrodo auxiliar, associados a um controle por computador com interface amigável permitiriam uma maior aplicabilidade da técnica de detecção eletroquímica.

A utilização de instrumentos virtuais para controle e observação dos resultados de análises eletroquímicas pode ser encontrada em diversos trabalhos (DORNEANU et al., 2005; ECONOMOU et al., 2002; TORÁN et al., 2001; RIGOBELLO et al., 1999).

Economou et al. (2002) exemplificaram que os instrumentos eletroquímicos comerciais que se utilizam das técnicas voltamétricas são caros e complicados em termos físicos e programáveis. O recente desenvolvimento no campo da instrumentação tem sofrido mudanças devido à utilização de programas associados a uma placa de aquisição como equipamento (instrumento virtual ou VI). Então, ao invés de instrumentos dedicados, basta um computador, equipado com um cartão de

aquisição de dados multifuncional e um programa adequado, para se obter um instrumento flexível e capaz de controlar uma variedade de experimentos, além de somente adquirir informações.

Segundo Rigobello et al. (1999), considerando a grande utilização de computadores pessoais para a realização de medidas em diferentes campos, é de interesse a definição de uma metodologia para aquisição de dados e condições de armazenamento, onde toda a instrumentação é controlada por um computador pessoal operando em um ambiente específico. Para esta função é comercialmente encontrado o programa LabVIEWTM, que inclui todas as ferramentas necessárias para a aquisição, análise, armazenamento e apresentação de dados. Com a instrumentação virtual feita através dele, toda a informação armazenada, obtida de diferentes experimentos, pode ser novamente utilizada e transferida para um gráfico e/ou para um programa que permita realizar a manipulação desses dados.

Além do uso de cartões de aquisição de dados multifuncionais, recentemente tem-se observado o uso de microcontroladores no desenvolvimento de interfaces dedicadas para potenciostatos, citados em diversos trabalhos (SERRA et al., 2006; AVDIKOS et al., 2005; BENI et al., 2005).

Segundo Avdikos, Prodromidis e Efstathiou (2005), a utilização de um microcontrolador combinado com circuitos analógicos e digitais permite: a geração do potencial aplicado; a aquisição do sinal analógico com capacidade de auto-escalamento do ganho; a interação com o operador através de uma interface adequada; e o processamento dos dados e exibição dos resultados em um monitor. Este tipo de interface permite o uso dos equipamentos tanto em laboratório quanto em análises de campo (BENI et al., 2005).

2 MOTIVAÇÕES

O objetivo deste trabalho foi desenvolver sistemas portáteis de detecção eletroquímica capazes de medir correntes da ordem de nano-ampères e, deste modo, atender a alguns interesses das áreas ambiental e biomédica, descritos em detalhe neste capítulo.

As múltiplas aplicações de diferentes tipos de sensores incluem desde medidas de grandezas associadas aos fenômenos físicos até a análise qualitativa ou quantitativa associada a fenômenos químicos.

Os estudos e desenvolvimentos de sensores químicos têm sido incentivados por uma crescente necessidade de monitoramento de substâncias no meio ambiente e no corpo humano. Isso tem exigido equipamentos cada vez mais rápidos e capazes de detectar substâncias em quantidades cada vez menores, com limites bem definidos de precisão e exatidão. Em resposta a este estímulo, hoje somos capazes de detectar concentração de 10^{-12} mol.L⁻¹, possibilitando estudos de fenômenos no corpo humano antigamente pouco esclarecidos. Além disso, a vasta gama de compostos químicos que se deseja detectar requer esforços no sentido de desenvolver sensores seletivos para cada composto (KIM et al., 2005; KOUDELKA-HEP e VAN DER WAL, 2000).

2.1 Análises Ambientais

O monitoramento ambiental, principalmente de metais pesados, é de grande importância para avaliações ecológicas e também para entender a disseminação de poluentes. Os metais pesados são os poluentes mais perigosos, devido à sua natureza não biodegradável e à capacidade de se manter por longos períodos no meio-ambiente (DESMOND et al., 1998).

Por causa de sua toxicidade, os elementos Pb, Cd, As, Hg, Al, Cr, entre outros, são elementos-chave na contaminação do meio-ambiente, enquanto Cu, Zn, Ni, Co, Se e Bi são importantes por serem tanto vitais quanto tóxicos, dependendo da concentração e da natureza do organismo. As características bioquímicas desses elementos dependem fortemente de suas formas físico-químicas, que incluem espécies particuladas ($> 1 \mu\text{m}$), coloidais ($1 \text{ nm} - 1 \mu\text{m}$) e dissolvidas ($\leq 1 \text{ nm}$). As variações incluem íons metálicos livres, complexos inorgânicos simples e ligantes naturais orgânicos. Com isso, somente a medida da concentração total do metal não é suficiente para avaliar o impacto ecotoxicológico ou o destino desses traços. A medição de espécies específicas ou homólogas é também essencial (BUFFLE e TEECIER-WAEBER, 2005).

As melhores técnicas existentes para análise de baixas concentrações dessas espécies são a espectroscopia, a análise por ativação de nêutrons, e eletroquímicas: voltametria e cronopotenciometria. A grande vantagem das duas primeiras formas, em comparação com a eletroquímica, é a aplicação a um grande número de elementos. A maior desvantagem, porém, é o alto custo e, sobretudo, por permitirem somente a medida da concentração total. Conseqüentemente, medidas de espécies específicas usando essas técnicas só são possíveis quando acopladas a um processo de extração. Porém, estes passos aumentam bastante o risco de contaminação ou modificação das espécies químicas durante a armazenagem ou manuseio, aumentando o custo. Esta é a maior barreira para a aplicação destes métodos de forma rotineira. Em contraste, as técnicas eletroquímicas apresentam baixo custo para medidas específicas *in situ*, com pouca ou nenhuma modificação da amostra (BUFFLE e TEECIER-WAEBER, 2005).

2.2 Análises Biomédicas

Dentre as diversas substâncias analisáveis de meio biológico, em que se tem empregado a eletroquímica, podemos citar como exemplos de grande interesse a detecção de óxido nítrico e de glicose. Sabe-se que o monitoramento dessas duas

substâncias, principalmente da glicose, é de grande importância na redução da mortalidade de doentes, principalmente em UTIs (VAN DEN BERGHE et al., 2001; WEINGARTNER et al., 1999).

O óxido nítrico (NO) é uma molécula que apresenta múltiplas funções no organismo humano, verificadas recentemente, dentre estas: a estimulação da resposta imunológica mediada por linfócitos e macrófagos; a redução da hiperagregabilidade plaquetária; e a manutenção do tônus vascular na regulação da pressão arterial, que envolve um equilíbrio dinâmico entre o NO e endotelinas. A molécula do NO, produzida nas células endoteliais a partir da L-arginina, é determinante na vaso-dilatação e é encontrada em concentrações da ordem de micro-mol por litro (KIM et al., 2005).

Para medir e elucidar os efeitos do NO, são utilizados vários métodos de detecção, incluindo diversos tipos de espectrometria e sensores de fibra óptica com detecção quimioluminescente. Recentemente, as técnicas eletroquímicas tornaram-se uma alternativa atrativa para a monitoração da concentração de NO tanto *in situ* quanto *in vivo*. Algumas técnicas eletroquímicas têm sido usadas para determinar a concentração de NO livre e seus derivados, como método colorimétrico e fluorimétrico. Métodos voltamétricos pulsados também são utilizados. Os métodos eletroquímicos são reconhecidos como sendo a única forma analítica para determinar concentrações de NO localmente em solução sem perturbar o metabolismo do NO. Com o desenvolvimento no campo da voltametria *in vivo*, tem-se tornado possível a verificação dos níveis de NO em vários órgãos de animais vivos como coração, cérebro e estômago (FONTES et al., 1999).

A glicose é uma das substâncias básicas dos seres vivos. Constituinte normal do sangue humano, ela é proveniente da absorção alimentar no tubo digestivo, ou por decomposição do glicogênio, sua forma de armazenamento do organismo (LAFEPE MEDICAMENTOS, 2006).

No metabolismo, a glicose é uma das principais fontes de energia e fornece 4 kcal/g. Sua degradação química durante o processo de respiração celular dá origem à energia química (armazenada em moléculas de ATP - entre 36 e 38 moléculas de ATP por moléculas de glicose), gás carbônico e água.

Além de a glicose ser um metabólito chave para os organismos vivos, seu controle é especialmente importante nos casos dos pacientes que sofrem de diabetes. A detecção eletroquímica tem sido empregada, também em associação com outros métodos, para a determinação de açúcares, devido a sua alta sensibilidade e seletividade (CHEN; ZHANG; ZHU, 2006; GLICOSE, 2006; PAN et al., 2005).

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Sensores

Sensores são dispositivos capazes de detectar sinais ou de receber estímulos de natureza física ou química. Os sistemas de sensoriamento, em geral, são formados por três partes, como ilustrado na Figura 3.1:

- Sensor: parte responsável pela sensibilidade e geração de um sinal equivalente ao fenômeno ou substância da qual se necessita obter informação;
- Transdutor ou Amplificador: parte que torna o sinal obtido no sensor em algo mensurável;
- Condutor: parte que transporta o sinal mensurável para o instrumento de medida.

Figura 3.1 - Partes de um sistema de sensoriamento.

Os sensores eletroquímicos baseiam-se em reações de transferência de carga, (processos faradâicos) ou em fenômenos de migração de cargas (processos não-faradâicos). Dependendo da natureza do sensor podem ser classificados em sensores ou biossensores. Os sensores químicos, em relação ao transdutor, podem ser (JANATA, 1989; CATTRALL, 1997; GIL, 2000):

- Potenciométricos*: baseiam-se na medida do potencial elétrico gerado na interface solução/sensor, sendo que na solução estariam presentes as espécies aptas a interagir com a superfície do sensor. Como exemplo, poderíamos citar os eletrodos íons seletivos (ROVER et al., 1997).

b. *Condutométricos*: baseiam-se na medida de condutividade elétrica. Um exemplo destes sensores seriam os sensores a base de semicondutores para gases (KOROTCENKOV, 2006).

c. *Amperométricos*: constituem os sensores baseados na medida de corrente. Nesta técnica aplica-se um potencial fixo suficiente para a efetivação de um processo redox na cela eletroquímica (GORTON et al., 1991).

d. *Voltamétricos*: são úteis tanto em análises quantitativas como qualitativas na caracterização e no estudo de mecanismos de oxidação e redução. 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 serão os problemas relacionados a interferentes (KULESZA e COX, 1998).

3.2 Voltametria

Na década de 50, metalúrgicos e físico-químicos estudaram o fenômeno da eletroquímica, realizando a seguinte experiência: mergulharam um eletrodo de ferro em ácido sulfúrico diluído, verificando que o eletrodo se dissolvia, isto é, era corroído. Então, colocou-se um outro eletrodo, de platina, que, por sua vez, não era corroído. O eletrodo de ferro era conectado ao pólo negativo de uma fonte de corrente e o eletrodo de platina, ao pólo positivo. Verificou-se que a corrosão diminuía até parar, dependendo da corrente aplicada. Ao contrário, se o eletrodo de ferro fosse conectado ao pólo positivo e a tensão fosse variada, de valores muito baixos até valores muito altos, a dissolução, bem como a corrente, aumentavam exponencialmente com o aumento da tensão. Esse fenômeno foi verificado inicialmente no século 17 por Sir Humphrey Davy.(BANK ELEKTRONIK, 2006).

Contudo, acima de uma corrente limite (cujo valor é função da área do eletrodo, da composição do eletrólito e da temperatura), surgia um pico de corrente que decresce rapidamente e o eletrodo de ferro parava de se dissolver. Este

fenômeno foi descoberto por Michael Faraday e recebeu o nome de "passividade". O que ocorria era a modificação do potencial do eletrodo no sentido de menor atividade (mais catódico) devido à formação de uma película (passivante) resultante da corrosão. Este fenômeno foi motivo de controversas discussões desde sua descoberta. Uma melhor compreensão foi possível apenas depois da invenção do potenciostato (BANK ELEKTRONIK, 2006).

A natureza do fenômeno sugeria um método de investigação eletroquímico. A idéia era registrar a curva característica de corrente por tensão da dissolução do ferro no eletrólito. No entanto, havia uma dificuldade: dependendo da forma como o potencial ou a corrente era aplicada, os resultados variavam drasticamente (BANK ELEKTRONIK, 2006).

Se a corrente era controlada, Figura 3.2, usando uma fonte de corrente e a medida da tensão era feita entre o eletrodo de ferro e um eletrodo de referência (por essa razão refere-se a um "potencial"), obtinham-se resultados diferentes, dependendo do sentido escolhido para traçar a curva (diminuindo ou aumentando a tensão).

Figura 3.2 - Curva do potencial versus corrente obtida galvanostaticamente (BANK ELEKTRONIK, 2006).

De outra forma, variando-se o potencial entre o eletrodo de referência e o eletrodo de ferro enquanto a corrente era medida (usando uma fonte de tensão de baixa resistência para manter o potencial constante), Figura 3.3, ocorria entre a região de dissolução ativa e a região passiva, uma oscilação em um intervalo de algumas centenas de mili-volts.

Figura 3.3 - Curva potenciostaticamente obtida através de controle manual de potencial (BANK ELEKTRONIK, 2006).

Essa oscilação podia ser explicada: a corrente na região ativa no limiar da passividade era por volta de cinco ordens de grandeza maior que na região passiva. Uma fonte de tensão de baixa resistência, de no máximo $1\ \Omega$, fornecia um potencial superior a 100 mV para o estado ativo, quando a corrente caía de 100 mA até 1 μ A. Um estado estável não podia ser alcançado. Então, não era possível com fontes de tensão controladas manualmente traçar a verdadeira curva de corrente-tensão que poderia ajudar a esclarecer o mecanismo da passivação (BANK ELEKTRONIK, 2006).

Amplificadores de corrente contínua prometiam trazer a solução. A diferença de tensão seria determinada entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. Esta diferença seria amplificada e invertida. O resultado do sinal de corrente seria enviado ao eletrodo auxiliar. Assim, a diferença de potencial seria contrabalançada, tornando-se próxima de zero. Próxima, porque havia um erro residual. Ele era tanto menor quanto maior era o ganho do amplificador (BANK ELEKTRONIK, 2006).

Quando os primeiros potenciostatos compostos por amplificadores começaram a ser desenvolvidos, potenciostatos com características inovadoras foram propostos: o amplificador diferencial e a correção de fase. O primeiro potenciostato construído já mostrava as características que se encontra hoje em um amplificador operacional de estado-sólido. Este recurso é usado em muitos instrumentos até hoje (BANK ELEKTRONIK, 2006).

Assim surgiu a voltametria, que compreende um conjunto de técnicas eletroquímicas em que se estuda a relação corrente-potencial durante uma eletrólise

que se desenvolve em uma célula eletrolítica submetida a uma varredura de potencial. Dentre os diversos tipos de voltametria que existem, este trabalho focou-se na voltametria cíclica e na voltametria por pulso diferencial.

3.2.1 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é um método que apresenta resultados bastante efetivos no estudo eletroquímico de compostos, materiais biológicos e superfícies de eletrodo. Permite também determinar rapidamente o comportamento de oxidação e redução em uma ampla faixa de potencial. O voltamograma resultante transmite informações de corrente em função do potencial (KISSINGER e HEINEMAN, 1983).

O potencial de estímulo em voltametria cíclica é um potencial com variações lineares em uma forma de onda triangular. Um voltamograma cíclico é obtido através da medida de corrente no eletrodo de trabalho durante a variação do potencial. A corrente pode ser considerada o sinal de resposta ao estímulo (KISSINGER e HEINEMAN, 1983).

Na Figura 3.4 está indicado um voltamograma típico para um eletrodo de trabalho de platina em uma solução contendo $6,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, como espécie eletroativa, e em $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ KNO_3 em água, como eletrólito suporte. O intervalo de potencial utilizado para a polarização foi de 800 a -150 mV. O potencial inicial de 800 mV foi escolhido para evitar a eletrólise da espécie oxidada no início da análise.

Logo que iniciada a varredura, um potencial positivo é aplicado (a) e variado no sentido negativo. Quando o potencial é suficientemente baixo para reduzir os íons da solução, ocorre o processo indicado na equação 1 e uma corrente catódica surge na solução, como indicada em (b).

Figura 3.4 - Voltamograma cíclico. A varredura iniciou em 0,8 V na direção negativa a 50 mV.s^{-1} (KISSINGER e HEINEMAN, 1983).

O eletrodo torna-se altamente redutor e a corrente catódica aumenta rapidamente ($b \rightarrow d$) até que a concentração de íons não reduzidos diminui substancialmente (d), formando o pico. A corrente então diminuiu ($d \rightarrow g$), pois a quantidade de íons não reduzidos próximo ao eletrodo não aumenta, devido à grande presença de íons reduzidos que dificultam a difusão. O sentido de variação do potencial muda quando o valor mínimo é alcançado. O potencial ainda é suficientemente negativo para reduzir os íons da solução. Então, uma corrente catódica continua a existir mesmo com a mudança do sentido de variação do sinal. Quando o eletrodo torna-se bastante oxidante, os íons que haviam sido reduzidos e que estavam concentrados próximo ao eletrodo são oxidados, causando uma corrente anódica ($i \rightarrow k$). A corrente anódica rapidamente aumenta até que a concentração de íons oxidados próximos ao eletrodo pare de aumentar (j), devido à grande quantidade de íons oxidados. A corrente então diminui ($j \rightarrow k$) e o primeiro ciclo é completado quando o potencial máximo positivo é novamente atingido (KISSINGER e HEINEMAN, 1983).

Uma análise mais detalhada pode ser obtida considerando a equação de *Nernst* e as mudanças de concentração que ocorrem na solução adjacente ao eletrodo durante a eletrólise. O potencial do sinal de estímulo exerce um controle na

proporção de íons na superfície do eletrodo, como descreve a equação 2 de um sistema reversível:

$$E = E_0 + \left(\frac{0,0592}{n} \right) \log \left(\frac{[Ox]_i}{[Red]_i} \right) \quad (2)$$

onde E é o potencial devido à relação de concentrações na interface eletrodo/solução das formas oxidada e reduzida da espécie eletroativa ($[Ox]_i/[Red]_i$), E_0 é o potencial padrão do sistema de óxido-redução constituído pelas formas oxidada e reduzida da espécie eletroativa, $[Ox]_i$ é a concentração da forma oxidada da espécie eletroativa junto à interface eletrodo-solução e $[Red]_i$ é a concentração da forma reduzida da espécie eletroativa junto à interface eletrodo-solução (KISSINGER e HEINEMAN, 1983).

O valor inicial do potencial E tem de ser suficientemente positivo para que o potencial E_0 mantenha a proporção em que os íons oxidados sejam altamente predominantes. Com isso, a aplicação de um potencial positivo máximo como potencial inicial causa uma corrente desprezível. Porém, por reduzir o potencial E , a conversão de íon para sua forma reduzida é obrigatória para a satisfação da equação de *Nernst*. A relação logarítmica entre E e ($[Ox]_i/[Red]_i$) é mostrada pela rápida mudança na proporção de íons da região onde $E = E_0$. Isto causa o grande aumento da corrente catódica (b→d) durante a varredura (KISSINGER e HEINEMAN, 1983).

O comportamento da corrente durante a varredura de potencial pode ser entendido pelo estudo da variação da concentração em função do tempo, Figura 3.5. A corrente é proporcional à inclinação do perfil C-x na superfície de eletrodo, descrita pela equação 3:

$$i = nFAD \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = K \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (3)$$

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

(cm^2), D é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$), C é a concentração ($\text{mol}.\text{cm}^{-3}$) e x é a distância do eletrodo (cm).

Assim, a corrente observada em um potencial particular em um voltamograma da Figura 3.4 pode ser explicada pela inclinação do perfil C - x correspondente na Figura 3.5. A inclinação do perfil (a) é zero e a corrente é pode ser desconsiderada neste potencial. Como o potencial é então variado negativamente, $(\partial C/\partial x)_{x=0}$ aumenta para os perfis (c - d) e a corrente catódica na Figura 3.4 aumenta correspondentemente. Porém, quando o perfil (d) é alcançado, $(\partial C/\partial x)_{x=0}$ diminui, como mostrado pelos perfis (e) e (g) por causa da depleção dos íons oxidados próximo ao eletrodo. Da mesma forma, a corrente agora diminui. Então, o comportamento observado da corrente é um aumento do pico até o ponto em que a corrente decai devido à depleção das espécies eletroativas próximas ao eletrodo.

Figura 3.5 – Perfis da concentração pela distância para o voltamograma cíclico da Figura 3.4 (KISSINGER e HEINEMAN, 1983).

Durante a varredura negativa em que os íons oxidados são reduzidos, a depleção das espécies oxidadas na proximidade do eletrodo é acompanhada pela acumulação das espécies reduzidas. Isto pode ser visto nos perfis para os íons reduzidos. Depois que a direção do potencial é mudada, a redução continua (como é evidente pela corrente catódica e o perfil C - x) até que o potencial aplicado torne-se suficientemente positivo para causar a oxidação dos íons reduzidos acumulados. Essa oxidação é sinalizada pelo aparecimento de uma corrente anódica. Novamente, a corrente aumenta tanto quanto o potencial aumenta positivamente até que a concentração das espécies reduzidas torne-se depletada no eletrodo. Neste ponto a corrente atinge seu máximo e começa a diminuir. O fenômeno físico que causa o pico de corrente durante o ciclo de redução também é a causa do pico

durante o ciclo de oxidação. Isto pode ser visto comparando os perfis C-x para as duas varreduras.

A voltametria cíclica é uma técnica bastante utilizada para verificar as condições analíticas do experimento, devido ao seu limite de detecção de concentração compreendida entre 10^{-2} a 10^{-6} mol.L⁻¹. Em comparação com outras técnicas eletroquímicas, como a voltametria por pulso diferencial (DPV) ou a voltametria de onda quadrada (SWV), a voltametria cíclica apresenta como desvantagem a menor faixa de detecção, pois essas técnicas detectam concentrações de 10^{-4} a 10^{-7} por DPV e de 10^{-4} a 10^{-8} por SWV (BUFFLE e TEECIER-WAEBER, 2005).

3.2.2 Voltametria por Pulso Diferencial

Na voltametria por pulso diferencial, o potencial aplicado é o produto da superposição periódica de pulsos de amplitude constante (10 – 100 mV) em uma rampa de potencial de corrente contínua, que cresce (ou decresce) lentamente com o tempo (2 – 100 mV. s⁻¹). O pulso é repetido a intervalos de 0,2 – 5 s e tem a duração de 50 – 60 ms, seguindo o perfil mostrado na Figura 3.6a (ALEIXO, 2003).

Figura 3.6 - Forma de onda de tensão para a análise por voltametria de pulso diferencial (a) e representação esquemática de um voltamograma de pulso diferencial (b) (EDMONDS, 1988).

A medida de corrente é feita em dois pontos consecutivos a cada pulso, imediatamente antes (15 – 20 ms) da aplicação do pulso e outro próximo ao fim deste. A primeira corrente é subtraída da segunda através de recurso instrumental.

O sinal é registrado como uma função da rampa de varredura linear, dando origem a um voltamograma do tipo derivativo, como mostra a Figura 3.6b, cuja altura é diretamente proporcional à concentração do analito (ALEIXO, 2003).

Um degrau de potencial ou de corrente aplicado representa uma instantânea alteração no sistema eletroquímico. Análises da evolução do sistema depois desta perturbação permitem deduções sobre reações no eletrodo e suas velocidades. Degraus de potencial e de corrente fornecem informações complementares, pois considerando a mudança de potencial, há um breve pico de corrente capacitiva e considerando parte da corrente aplicada, o valor que vai provavelmente variar com o tempo é sempre usado para carregar a dupla camada como a mudança de potencial. Outro importante ponto é o efeito da convecção natural em eletrodos macroscópicos que começa a ser sentido de 20 a 300 s depois de iniciado o experimento (BRETT e BRETT, 1993).

A corrente resultante de um degrau de potencial, partindo de um potencial onde não havia reação no eletrodo e indo para um correspondente a corrente limitada por transporte de massa, foi calculado, para o simples sistema $Ox + ne^- \rightarrow Red$, onde somente *Ox* ou somente *Red* está inicialmente presente. Esta corrente é a corrente faradáica, I_f , desde que ela ocorra somente devido ao processo faradáico no eletrodo (somente transferência de elétrons). Para um eletrodo plano, o fenômeno é expresso pela equação de Cottrell, indicada na equação 4:

$$I_f = \frac{nFAD^{1/2}C_\infty}{(\pi)^{1/2}} \quad (4)$$

onde I_f a corrente faradáica (A), n é o número de elétrons, F é a constante de faraday ($C.mol^{-1}$), A é a área do eletrodo (cm^2), D é o coeficiente de difusão ($cm^2.s^{-1}$), C é a concentração da espécie eletroativa ($mol.cm^{-3}$), π é o número pi, t é o tempo de análise (s).

Porém, quando o potencial é mudado, a dupla camada tem de ser mudada, sendo incrementada a corrente capacitiva, I_c . A curva $I - t$ resultante é mostrada na Figura 3.7. Usando potenciostatos com componentes de boa qualidade, I_c decai a zero em menos de 50 μs e então isto pode ser ignorado por tempos maiores. Depois

de aplicar um pulso de potencial, a corrente capacitiva diminui mais rápido que a corrente faradáica, então a corrente é medida no final do pulso. Este tipo de amostragem possui as vantagens de aumentar a sensibilidade e melhorar as características para aplicações analíticas. Em eletrodos sólidos há uma vantagem adicional que é o impedimento do bloqueio do eletrodo de trabalho por adsorção (BRETT e BRETT, 1993).

Figura 3.7 - Evolução da corrente em função do tempo para um pulso de potencial. I_f é a corrente faradáica e I_c é a corrente capacitiva (BRETT e BRETT, 1993).

O potencial de pico (E_p), indicado na Figura 3.6, é uma característica da espécie que está sofrendo eletrólise e também do meio (pH, solução tampão, temperatura, eletrólito de suporte e outros). O potencial de pico não é igual ao potencial de meia onda ($E_{1/2}$). O $E_{1/2}$ é o potencial no voltamograma corresponde à meia altura do pico e é comumente utilizado em outras técnicas para identificar a espécie eletroativa. A diferença entre E_p e $E_{1/2}$ é dependente da técnica de excitação aplicada. A principal vantagem da voltametria de pulso diferencial é o baixo limite de detecção que pode ser alcançado, numa concentração do analito entre 10^{-7} e $10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$. Outra vantagem é a curva em forma de pico, que oferece maior segurança na medida e na localização do potencial de pico (ALEIXO, 2003).

As desvantagens dessa técnica é que os experimentos realizados através dela não são tão rápidos (com duração de minutos) quantos os feitos através da voltametria de onda quadrada (SWV, com duração de segundos), que apresenta sensibilidade um pouco maior. Outro ponto é que a sensibilidade de voltametria por pulso diferencial é menor que a sensibilidade obtida por técnicas de pré-

concentração, que é capaz de detectar concentrações de até 10^{-12} mol.L⁻¹ (BUFFLE e TEECIER-WAEBER, 2005; ALEIXO, 2003).

A resolução da técnica de voltametria por pulso diferencial é melhor que a técnica de voltametria cíclica em relação a seletividade. Na voltametria cíclica, para determinar-se duas substâncias eletroativas simultaneamente elas precisam apresentar uma diferença de potencial de meia onda de pelo menos 200 mV. Já na voltametria de pulso diferencial uma diferença entre os potenciais de pico (E_p) de apenas 50 a 100 mV poderá ser suficiente para a determinação simultânea (ALEIXO, 2003).

Antes de realizar uma análise por pulso diferencial a escolha de determinados parâmetros precisa ser feita. Um deles é o valor da amplitude do pulso a ser usado. Geralmente escolhe-se um valor entre 10 e 100 mV. Valores típicos são de 25 mV para sistemas com um elétron e 50 mV para sistemas com dois elétrons. A amplitude de pulso afeta a corrente de pico, conforme pode ser visto na equação desenvolvida por Parry e Osteryoung, equação 5, para um processo termodinamico totalmente reversível e controlado por difusão (ALEIXO, 2003):

$$I_p = \left[\frac{(n^2 F^2 A C)}{4RT} \right] \times \left[\frac{D}{(\pi)} \right]^{\frac{1}{2}} \Delta E \quad (5)$$

onde I_p é a corrente de pico (A), ΔE é a amplitude de pulso (V), A é a área do eletrodo (cm²), C é a concentração da espécie eletroativa (mol.cm⁻³), F é a constante de faraday (C.mol⁻¹), D é o coeficiente de difusão (cm².s⁻¹), n é o número de elétrons, π é o número pi, t é o tempo de duração do pulso (s), R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta (K).

Desta equação pode ser claramente visto que I_p é proporcional à concentração da espécie eletroativa e também à amplitude do pulso. Aumentando a amplitude do pulso aumenta-se o valor da corrente, sendo então maior a sensibilidade. Entretanto, um aumento da amplitude provoca um aumento na largura do pico, reduzindo a resolução. Dois picos adjacentes não podem ser resolvidos ao menos que a amplitude do pulso seja bem menor do que a separação entre os dois potenciais de pico. A escolha da amplitude deve ser um compromisso entre o

aumento da sensibilidade e a perda de resolução. Daí usar-se, de um modo geral, os valores típicos mencionados de 25 mV para sistemas com um elétron e 50 mV para sistemas com dois elétrons. Para cada valor de amplitude de pulso será registrado um voltamograma. O que apresentar um pico melhor definido e com maior valor de I_p , indicará a amplitude a ser escolhida. Quando a determinação de mais de uma espécie estiver envolvida, será considerada a amplitude que fornecer um compromisso entre a maior corrente de pico obtida (que permite maior sensibilidade) e a melhor separação entre eles (o que permite uma resolução maior) (ALEIXO, 2003).

Outro parâmetro importante a ser escolhido é a velocidade de varredura. No caso do pulso diferencial o valor típico é de 5 mV s^{-1} . Se forem usadas velocidades de varreduras muito altas, as etapas de potencial serão muito longas e elas até mesmo poderão "pular" o pico, dependendo dessa velocidade. Nesses casos, haveria, portanto uma perda de resolução, de modo que ou não haverá registros de corrente em pontos importantes dos picos voltamétricos/polarográficos (o que afetará as suas formas e definições) ou, até mesmo, esses picos poderão não ser registrados (ALEIXO, 2003).

Os picos voltamétricos nesta técnica fornecem uma informação qualitativa, que é o valor do potencial de pico, E_p , e uma informação quantitativa, que é a corrente de pico, I_p . Para construir-se uma curva de calibração normalmente colocam-se os valores das correntes de pico contra as concentrações da espécie eletroativa correspondentes a eles. Mas pode-se também usar a área sob o pico versus a concentração. Este caso dá melhores resultados quando ocorrem fenômenos de adsorção, por exemplo, alterando a forma do pico de uma medida para outra. A altura muda, mas a área permanece constante. Não há uma regra definida para a escolha, de modo que ambas podem ser testadas para verificar-se qual delas é a mais adequada, embora no caso de picos com certa sobreposição a medida da corrente de pico (I_p) dê melhores resultados (ALEIXO, 2003).

A relação entre a corrente de pico (altura ou área) e a concentração da espécie eletroativa é obtida pelo uso da equação de Parry e Osteryoung, equação 5 simplificada. Mantendo-se todos os parâmetros constantes, ela se torna a equação 6 (ALEIXO, 2003):

$$I_p = KC \quad (6)$$

onde I_p é a corrente de pico, K é uma constante englobando todos os termos da equação 5 mantidos constante durante as medidas (exceto C , naturalmente), e C que é a concentração da espécie eletroativa.

3.3 Eletrodos e Microeletrodos

Um eletrodo (sufixo derivado do grego *hodós* que significa *via*) tem o objetivo de proporcionar uma transferência de elétrons entre o circuito e o meio no qual está inserido, e, como tal, é usado em eletroquímica e eletrônica. Ele deve ser constituído por um material condutor de eletricidade como metais, grafite, entre outros (ELETRODO, 2006).

Tipicamente em eletroquímica a célula em que são realizadas as reações é composta de um eletrodo polarizável (eletrodo de trabalho geralmente constituído de material inerte onde a espécie eletroativa de interesse é eletrolisada), um eletrodo de referência (por exemplo, eletrodo de calomelano saturado ou eletrodo de prata/cloreto de prata) e um eletrodo auxiliar (geralmente um fio de platina) (VOGUEL, 1991; FERREIRA, 1999).

Existem dois tipos de eletrodos de trabalho: os eletrodos convencionais, ditos *macroeletrodos*, e os eletrodos conhecidos por *microeletrodos*. Os microeletrodos apresentam dimensão típica entre 0,5 e 50,0 μm , enquanto os eletrodos convencionais possuem tamanhos acima de 50,0 μm . Comparados com os eletrodos convencionais, os microeletrodos apresentam algumas características interessantes, além de seu pequeno tamanho, como (HOWELL, 1987):

- Resposta de corrente independente do tempo para análises longas;
- Camada de difusão pequena;
- Pequena queda ôhmica;
- Tempo de resposta mais rápido.

Os estudos feitos atualmente com microeletrodos buscam realizar análises em condições que não são atendidas pelo uso de eletrodos convencionais. Diversos materiais, formas e tamanho são empregados na fabricação de microeletrodos. Dentre os materiais mais comuns, podemos citar carbono, ouro e platina, também usados como substratos para eletrodeposição de cobre, mercúrio, entre outros. O formato do microeletrodo é também bastante variado, porém o mais comumente utilizado tem sido o formato de disco com diâmetro de aproximadamente 10 μm (HOWELL, 1987).

O pequeno tamanho dos microeletrodos permite a análise dos perfis de difusão de eletrodos convencionais e da medida de dispersão em fluxo, além de possibilitar estudos nas áreas de eletrodeposição e eletrocorrosão, sem considerar as aplicações em áreas biológicas.

Uma característica dos microeletrodos durante análises com baixa velocidade de varredura é a forma sigmoidal do voltamograma cíclico, como na Figura 3.8a, ao invés da usual forma de picos, Figura 3.8b. A forma sigmoidal é verificada devido à predominância da difusão lateral no eletrodo, prevista matematicamente.

Figura 3.8 - Voltamogramas cíclicos durante varreduras com baixa velocidade: a) microeletrodo: forma sigmoidal e b) macroeletrodo: forma de picos (HOWELL, 1987).

Qualitativamente, o estado sigmoidal da resposta de corrente pode ser explicado pela distância que a molécula vai percorrer durante um determinado tempo em relação ao tamanho do eletrodo. Quando a distância que a molécula deve percorrer é aproximadamente igual ou maior que o raio do eletrodo, a difusão lateral prevalece e a corrente atinge o estado sigmoidal, que é observado em eletrodos de raio de 5 μm após 0,1 segundos, ilustrado na Figura 3.9b (HOWELL, 1987). Teoricamente, corrente de estado sigmoidal deve ser obtida por eletrodo de disco de qualquer tamanho, se o experimento for longo o suficiente e a célula for infinita.

Porém, isto não é observado em macroeletrodos devida à convecção, como mostra a Figura 3.9a.

Estudos eletroquímicos feitos utilizando macroeletrodos são restritos pela distorção da corrente, devido à redução do potencial ôhmico. Essa queda ôhmica ocorre porque a corrente depende do potencial, e a passagem de corrente através da solução causa uma descompensação da resistência da solução, o que reduz o potencial na interface do eletrodo. No caso da voltametria cíclica, o potencial não muda linearmente com o tempo quando a queda ôhmica está presente. Métodos para minimizar a queda ôhmica com eletrodos convencionais são difíceis de implementar, porém, para microeletrodos, eles não são necessários.

Figura 3.9 - Contorno do gradiente de concentração de um eletrodo de disco, quando este é polarizado, sendo: a) um macroeletrodo e b) um microeletrodo. A parte escura corresponde ao eletrodo (HOWELL, 1987).

O potencial aplicado no eletrodo de trabalho pelo potenciostato é feito em relação a um eletrodo de referência. O eletrodo de referência consiste de uma semi-pilha, ligada à solução em medição por uma membrana porosa ("ponte salina"), que é capaz de, através de uma reação química conhecida e em concentração bem definida, fornecer um potencial elétrico padrão para uma medida de diferença de potencial. (ELETRODO, 2006).

O eletrodo de referência serve ao duplo propósito de prover uma referência termodinâmica e também isolar o eletrodo de trabalho do sistema em estudo. Na prática, qualquer equipamento de medida deve obter corrente na realização do experimento. Então, um bom eletrodo de referência deve ser capaz de manter o potencial constante mesmo com alguns micro-ampères passando por sua superfície. Este critério será satisfeito se a densidade de corrente trocada for alta e se a reação for totalmente reversível. Experimentalmente, isso pode ser feito com um teste de

micro-polarização, Figura 3.10 (SOUTHAMPTON ELECTROCHEMISTRY GROUP, 1985).

A exigência principal de um eletrodo de referência é que ele tenha um potencial estável e que não seja substancialmente polarizado durante o experimento (SOUTHAMPTON ELECTROCHEMISTRY GROUP, 1985).

Figura 3.10 - Modelo de avaliação da qualidade de um eletrodo de referência. a) eletrodo com boa reversibilidade e b) eletrodo pouco reversível (SOUTHAMPTON ELECTROCHEMISTRY GROUP, 1985).

O eletrodo auxiliar é responsável por fornecer a corrente requerida pelo eletrodo de trabalho para sustentar a eletrólise. O potenciostato mede a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, sem polarizar o eletrodo de referência, e direciona a corrente através do eletrodo auxiliar. Isto é feito com o objetivo de manter a diferença entre a tensão aplicada e o potencial existente no eletrodo de trabalho constante. Desta forma, previne-se que altas correntes passem pelo eletrodo de referência e mude seu potencial. Por isso é importante que o tamanho de eletrodo auxiliar seja maior que o eletrodo de trabalho (cerca de 10 vezes) e que ele fique distante dos demais eletrodos na célula eletroquímica (BANK ELEKTRONIK, 2006).

3.4 Equipamentos de detecção

Os potenciostatos são circuitos usados para controlar a tensão entre dois eletrodos, um eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência, em um valor

determinado. São comumente usados para a determinação experimental da curva de polarização de um material num eletrólito. Por meio do potenciostato varia-se, no sentido anódico ou no catódico, o potencial da amostra em relação ao eletrodo de referência. Para cada valor do potencial imposto, o sistema demanda certa corrente que é suprida pelo próprio potenciostato (BANK ELEKTRONIK, 2006; PIMENTA, 2006; HUANG et al., 2004).

O circuito de um potenciostato é composto principalmente de amplificadores operacionais, devido às características como alta impedância de entrada e baixa impedância de saída, que permitem aplicar um potencial em relação a uma referência, sem forçar uma corrente através da referência.

O potenciostato utiliza três eletrodos, como mostrado na Figura 3.11, medindo a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência e direcionando a corrente através do eletrodo auxiliar (BANK ELEKTRONIK, 2006).

Existem diversos modelos de configurações de circuitos de controle potenciostáticos e dispositivos de medição de corrente (incorporados no potenciostato). As configurações mais comuns (YARNITZKY, 2000) são:

- O eletrodo de trabalho é mantido em zero por meio de um seguidor de corrente;
- O potencial do eletrodo de referência é mantido em zero por meio de um circuito potenciostático de controle e o potencial desejado é aplicado ao eletrodo de trabalho ligado a um seguidor de corrente.

O último método é rotineiramente usado em sistemas com multi-eletrodos (YARNITZKY, 2000).

A técnica de voltametria, requer um gerador de ondas para produzir o sinal de estímulo, um potenciostato para aplicar este sinal em uma célula eletroquímica, um conversor corrente-tensão para converter a medida de corrente resultante e um gravador XY ou um osciloscópio para mostrar o voltamograma, Figura 3.11.

Figura 3.11 - Instrumentação para voltametria (KISSINGER e HEINEMAM, 1983).

O modo mais comum de realizar uma detecção eletroquímica é baseado no uso de um único eletrodo de trabalho. Apesar da alta sensibilidade, esta técnica fornece poucas informações para a identificação e quantificação de analitos simultaneamente (MATOS; ANGNES e LAGO, 1998).

Recentemente, o desenvolvimento de sistemas de detecção eletroquímica multicanal tem recebido grande atenção. O multipotenciostato, que é o equipamento que provê este tipo de detecção, é formado por vários potenciostatos reunidos a fim de se obter uma maior seletividade na análise eletroquímica (MATOS; ANGNES e LAGO, 1998).

Os primeiros multipotenciostatos eram baseados em uma tecnologia convencional, em que cada eletrodo de trabalho tinha seus próprios eletrodos auxiliar e de referência, que resultava em dispositivos muito grandes, além da necessidade de diversos eletrodos auxiliar e referência distintos. Recentemente, as configurações de detecção por multicanais baseiam-se no uso de somente um par de eletrodos auxiliar e de referência (MATOS; ANGNES e LAGO, 1998).

Os primeiros sistemas de detecção eletroquímica multicanal eram equipamentos que não ofereciam flexibilidade de controlar eletrodos de trabalho independentemente ou apresentavam sistemas muito complexos. Porém, com a busca por melhores características, trabalhos mais recentes têm apresentado sistemas que permitem utilizar diversos circuitos de potenciostatos que controlam seus respectivos eletrodos de trabalho e funcionariam com apenas um eletrodo de referência e um eletrodo auxiliar, associados a um controle por computador, que permite uma maior aplicabilidade da técnica de detecção eletroquímica (MATOS; ANGNES e LAGO, 1998).

O circuito do potenciostato que forma o multipotenciostato apresentado por Matos, Angnes e Lago (1998), Figura 3.12, possui outra característica interessante: o potencial desejado é aplicado diretamente ao eletrodo de trabalho, mantendo o eletrodo de referência em terra virtual. Os principais componentes eletrônicos que formam este circuito são apresentados na Tabela 1.

Figura 3.12 - Circuito eletrônico do potenciostato (MATOS; ANGNES e LAGO, 1998).

O circuito do potenciostato, que pode ser visto na Figura 3.12, é formado por quatro amplificadores operacionais.

O amplificador A1 trabalha como subtrator, fazendo com que o sinal de saída seja a diferença dos sinais nas entradas. Isto faz com que o sinal de saída do potenciostato seja uma tensão proporcional à corrente gerada pelos íons da solução devido à diferença de potencial aplicada pelos eletrodos.

O amplificador A2 trabalha como conversor corrente tensão, que gera uma tensão na saída proporcional à corrente da entrada, o que permite converter para tensão a corrente produzida pela oxidação e redução dos íons na solução.

O amplificador *A3* atua como um *buffer* de entrada, fazendo com que a impedância de entrada seja alta e a impedância de saída seja praticamente zero, uma vez que a sua entrada inversora é realimentada.

O amplificador *A4* é utilizado como comparador, que compara o eletrodo de referência com a terra e envia a diferença para o eletrodo auxiliar.

Tabela 1 - Valores dos principais componentes eletrônicos utilizados para a construção do potenciostato.

Componentes	Descrição
Resistores	
R11	100K Ω (1%)
R4 e R6	10K Ω e 1M Ω (1%)
R7, R8, R9, R10	51K Ω (1%)
Capacitores	
C1	1,5nF (cerâmico)
C2, C3	100nF (cerâmico)
Amplificador Operacional	
A1, A2, A3, A4	TL 084

O capacitor *C1* é responsável pela filtragem de sinais AC do sinal obtido, diminuindo assim os problemas de ruído. Os capacitores *C2* e *C3* também servem como filtro, impedindo a entrada de sinal AC junto com a alimentação DC.

3.5 Ruído

Como determinado pela equação de Randles-Sevcik, equação 7, válida para macroeletrodos e também para a voltametria cíclica, a corrente que flui através do eletrodo de trabalho é diretamente proporcional à concentração da amostra em solução e ao tamanho do eletrodo (KISSINGER e HEINEMAM, 1983).

Considerando a relação entre a corrente, a concentração e a área do eletrodo, para concentrações muito baixas ou eletrodos muito pequenos, a corrente

pode chegar a valores também muito baixos, até mesmo da ordem de nano-ampères ou menos.

$$I_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (7)$$

Segundo a equação acima, I_p é a corrente de pico (A), n é o número de elétrons, A é a área do eletrodo (cm^2), D é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), C é a concentração ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$) e v é a velocidade de varredura ($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$).

Sinais de corrente, quando muito baixos, sofrem muita influência de ruídos das mais diversas origens, como: reações eletroquímicas, equipamentos eletrônicos e meio ambiente (COTTIS e LLEWELLYN, 2004; SOUZA, 2003; SPIELER, 2002).

O ruído eletroquímico é um termo geral para flutuações aleatórias em corrente ou potencial que ocorre como parte do processo eletroquímico, o que significa que não podemos eliminá-lo. Sua medição é usada para caracterizar sistemas de corrosão, pois caracteriza diversos fenômenos eletroquímicos (COTTIS e LLEWELLYN, 2004).

Existem diversas fontes de ruído eletrônico e do meio ambiente que atrapalham a medida de correntes baixas. As principais fontes são: indução por radiações eletromagnéticas, indução entre trilhas na placa de circuito impresso, interferências conduzidas pela rede de alimentação e interferências por malhas de terra. Existem diversos métodos de atenuação de ruídos. Abaixo são descritas algumas formas de atenuação mais aplicáveis em medições eletroquímicas:

- Blindagem eletromagnética (Gaiola de Faraday).

Deste modo, evita-se o ruído gerado por tensões induzidas por radiações eletromagnéticas. O acúmulo de componentes eletroeletrônicos, controladores de processo e computadores gera um ambiente bastante ruidoso. A interferência eletromagnética, que é dependente da frequência, pode propagar-se basicamente de duas formas: uma é a interferência eletromagnética irradiada, propagando-se através do ar; a outra é a conduzida, propagando-se pelos condutores físicos existentes nos equipamentos. A interferência conduzida é basicamente controlada

através de filtros colocados em posições específicas nos cabos de alimentação e controle. Já a interferência eletromagnética irradiada pode ser atenuada pelo emprego de blindagens eletromagnéticas, cuja finalidade é proteger o seu interior dos efeitos dos campos eletromagnéticos exteriores ou proteger o meio ambiente ao seu redor dos efeitos do campo magnético gerados no seu interior. O material utilizado em uma blindagem eletromagnética deve ser capaz de apresentar bom índice de absorção. Isso é adquirido empregando-se materiais condutores para a construção da blindagem (SOUZA, 2003).

- Malha de terra na placa de circuito impresso.

Assim reduz-se o ruído induzido entre trilhas. As malhas são eletrodos de terra que devem suportar as diferentes correntes que escoam para o terra. Estas correntes podem ser a corrente de curto-circuito, correntes harmônicas e sinais diversos de alta frequência além de sinais digitais. Com a malha, diminui-se a impedância de terra reduzindo a emissão de interferência eletromagnética. A redução da impedância de terra também diminui as chances de instabilidade ou distorções nos sinais transmitidos nas vias. Um plano contínuo de terra oferece uma significativa redução da impedância comparada com uma única trilha. As baixas resistência e indutância do plano de terra reduzem, com isso, a impedância da fonte reduzindo o ruído associado ao *loop* de terra (MATTOS, 2006; CUTRI, 2005).

- Alimentação elétrica por baterias.

O uso de baterias evita o ruído de interferências conduzido pela rede elétrica ou oriundos da própria fonte de alimentação. Esses ruídos podem ocorrer por diversos motivos, como: sub-tensões, picos de tensão, surtos, interferência eletromagnética e interferência de rádio-frequência (MEFANO, 2006).

- Isolamento galvânico ou isolamento ôhmico.

Com o uso de acopladores ópticos e transformadores para a transmissão de sinais, evita-se o acoplamento direto de interferências entre circuitos devido à separação elétrica da isolação. O isolamento galvânico impede que ruídos provenientes da malha de terra afetem o circuito sensor, onde mesmo uma pequena resistência entre dois terras de sistemas distintos pode gerar uma inaceitável elevação da tensão. Em sistemas de conversão de precisão isso é o que ocorre, pois mili-ampères de corrente fluindo por poucas centenas de ohms podem criar centenas de micro-volts de erro de terra, que diminuem a resolução de uma medida (KRAUSE, 2001; WAYNE, 2000).

3.6 Interfaces de Aquisição e Controle

A função fundamental de todo o sistema de controle é a medida e/ou geração de sinais para o mundo real. Equipamentos de medida contribuem para adquirir, analisar e exibir a medição realizada. Através da aquisição de dados, é possível adquirir e converter sinais físicos como tensão, corrente, pressão e temperatura, em formato digital e transferi-los a um computador. Métodos populares de aquisição de dados incluem *plug-in DAQ* (placa de aquisição de dados) e dispositivos de instrumentação, microcontroladores, entre outros. Com a análise de dados, pode-se transformar a informação adquirida em informação significativa pelo uso de ajuste de curvas, análises estatísticas, resposta em frequência ou outras operações numéricas.

A instrumentação virtual pode ser usada para criar um completo e adaptável sistema para testes, medições e automação pela combinação de diferentes componentes de *hardware* e *software*. Se o sistema muda, é possível reutilizar os componentes do instrumento virtual sem ter de adquirir *hardware* ou *software* adicional.

Desta forma, empregou-se esta tecnologia de instrumentação virtual para desenvolver o controle de equipamento de análise, com a exibição dos dados da análise durante a aquisição, tratamento dos dados e armazenamento dos resultados em arquivos reconhecidos por outros programas.

3.6.1 *Placas de Aquisição de Dados*

A aquisição de dados é o processamento de múltiplas entradas elétricas ou eletrônicas de dispositivos como sensores, temporizadores, acionadores e circuitos de estado-sólido para a monitoração, análise e/ou controle de sistemas e processos.

Os diversos tipos de instrumentos de aquisição de dados incluem placas instrumentos ou sistemas de computador, gravadores de informação, módulos de somente entrada, módulos de somente saída e módulos de entrada e saída. Placas de aquisição são placas de circuito impresso que contêm todos os recursos de aquisição de dados tipicamente ligados a uma placa-mãe ou outras interfaces diretamente com uma via do computador (DATA ACQUISITION, 2004).

Um dispositivo de aquisição de dados (DAQ, do inglês *Data Acquisition*) para uso geral é uma placa que adquire e gera dados, podendo conter múltiplos canais. Placas DAQs podem ser usadas para gerar sinais analógicos, como ondas senoidais e sinais digitais, como um pulso. Tipicamente, conectam-se essas placas diretamente a uma via interna de um computador através de uma entrada *ISA*, *PCI* ou *USB* (NATIONAL, 2006b).

Um sistema de medida DAQ é diferente de outros sistemas de medida porque é um programa instalado no computador que realiza a medição. O dispositivo DAQ somente converte o sinal analógico em um sinal digital para que o computador possa interpretar. Isto significa que o mesmo dispositivo DAQ pode realizar várias medidas simplesmente pela mudança do programa que lê a informação. Além de adquirir dados, uma aplicação de um sistema de medida DAQ também utiliza o programa para processar a informação e exibir os resultados (NATIONAL, 2006b).

Apesar de esta flexibilidade permitir a um único equipamento a realização de diversos tipos de medidas, é necessário investir tempo para desenvolver os diferentes aplicativos para diferentes tipos de medidas. Isto é feito através de programas feitos em computador, que permitem acessar e controlar as funções da DAQ.

Antes que um sistema de medida por computador possa medir um sinal, um sensor ou transdutor deve converter o sinal físico ou químico em um sinal elétrico de tensão ou corrente. Nem sempre é possível medir diretamente um sinal através do dispositivo DAQ e, neste caso, deve ser usado um condicionador de sinal para que o dispositivo DAQ possa receber a informação e convertê-la em um sinal digital. O programa controla o sistema DAQ pelo comando de indicar ao dispositivo DAQ quando e de qual canal adquirir a informação (NATIONAL, 2006b).

Os dispositivos DAQ são comandados pelos programas através de *drivers* que incluem um conjunto de comandos que o dispositivo aceita. O programa envia o comando ao *driver* sobre como adquirir e retornar um dado.

3.6.2 LabView

O LabVIEW™ (do inglês Laboratory Virtual Instrument Engineering Workbench) é uma linguagem de programação gráfica que utiliza ícones ao invés de linhas de texto para criar aplicações. Em contraste com as linguagens de programação baseada em textos, onde instruções determinam a execução do programa, LabVIEW utiliza programação por fluxo de informação onde o fluxo determina a execução (NATIONAL, 2006c).

No LabVIEW, define-se uma interface de usuário com um conjunto de ferramentas e objetos. A interface de usuário é conhecida como painel frontal (*front panel*). Pode-se adicionar código usando representações gráficas de funções para controlar os objetos do painel frontal. O diagrama de blocos (*block diagram*) contém este código. De alguma forma, o diagrama de blocos lembra uma janela de fluxo.

Programas em LabVIEW são chamados Instrumentos Virtuais (VIs, do inglês *virtual instrument*), devido ao fato da sua operação e aparência imitarem instrumentos físicos, como osciloscópios e multímetros. Todo VI utiliza funções que manipulam as entradas da interface de usuário ou outras fontes e exibe esta informação ou move-a para outros arquivos ou computadores. Um VI contém os seguintes componentes (NATIONAL, 2006c):

- Painel Frontal: utilizado como interface de usuário.
- Diagrama de Blocos: contém a fonte do código gráfico que define a funcionalidade do VI.
- Painel de ícones e conectores: identifica o VI de modo que se possa utilizá-lo como uma sub-rotina de outro VI. O VI de sub-rotina é chamado subVI.

O painel frontal é um dos principais elementos de um VI, pois é nele em que está a interface com o usuário. É formado por controles e indicadores que são, respectivamente, terminais de entrada e saída interativos. Controles podem ser exibidos como knob e acionadores, entre outros. Indicadores apresentam-se como gráficos, LEDs e outros mostradores. Os controles simulam a entrada de dados de equipamentos e suprem as informações necessárias ao diagrama de blocos do VI. Os indicadores funcionam como mostradores de equipamentos, além de exibir os dados gerados e adquiridos pelo diagrama de blocos.

O diagrama de blocos é preparado após a montagem do painel frontal. Nele é adicionado o código através de símbolos que irão controlar os controles e indicadores. O diagrama de blocos contém sua própria fonte gráfica de código. Os objetos incluídos no painel frontal são mostrados como terminais no diagrama de blocos.

Todo controle ou indicador no painel frontal tem um terminal correspondente no diagrama de blocos. Adicionalmente, o diagrama de blocos contém funções e estruturas das bibliotecas do LabVIEW. Fios conectam cada um dos nós no diagrama de blocos incluindo terminais de controles e indicadores, funções e estruturas (NATIONAL, 2006c).

Após o desenvolvimento do VI é possível transformar o arquivo *.vi* em um arquivo executável que seja capaz de ser executado em qualquer computador independente da existência ou não do LabVIEW instalado na máquina. Para isso é necessário adicionar ao LabVIEW um pacote chamado *LabVIEW Application Builder*, que irá permitir a geração deste tipo de arquivo. Para que o VI seja então executado em outra máquina, é necessário instalar um arquivo de *Run-time Engine*, disponível gratuitamente na página da National Instruments (NATIONAL, 2006d).

3.6.3 Microcontrolador

O microcontrolador PIC (Controlador Integrado de Periféricos, em inglês), da Microchip Technology Inc, é um circuito integrado programável, utilizado no controle de processos lógicos. O PIC pode ser visto externamente como um circuito integrado TTL ou CMOS, mas internamente dispõe de todos os dispositivos típicos de um sistema microprocessado (MICROCHIP, 2006), ou seja:

- Uma CPU (Unidade Central de Processamento), com a finalidade de interpretar instruções;
- Uma memória para armazenamento do programa;
- Memória RAM, usada pelo programa para armazenar variáveis;
- Uma série de linhas I/O, para controlar dispositivos externos ou receber os dados;
- Dispositivos auxiliares de funcionamento como *clock* (sinal de sincronismo) contador, temporizador, etc.

A presença de todos estes dispositivos em um espaço extremamente pequeno permite manter o compromisso do desenvolvimento de placas de circuitos pequenas, porém complexas o suficiente para aplicações tecnológicas.

Os PICs da família 16C possuem as seguintes características relevantes (MICROCHIP, 2006):

- Até 20 MHz de *clock*;
- 4103 x 14 instruções na memória de programa;
- 256 x 8 bytes de memória de dados (RAM);
- Comunicação serial através de USART.

Particularmente o PIC 16C773 possui, adicionalmente, conversor analógico digital integrado de 12 bits.

A velocidade do *clock* determina a velocidade da execução das linhas de comando. Quanto maior o *clock*, mais rápido o código será executado, agilizando a execução de tarefas.

A utilização da memória de programa depende da linguagem a ser utilizada. Uma linguagem de baixo nível costuma ocupar pouca memória, além de facilitar o controle da quantidade de memória utilizada.

A memória RAM é utilizada para armazenar variáveis necessárias à execução do código e sua quantidade alocada depende da habilidade do programador.

A comunicação serial através da USART é utilizada para o microcontrolador trocar dados com computadores ou PDAs, o que permite a transmissão e recebimento de dados, além de permitir que o processamento dos sinais, que consumiriam muito tempo no microcontrolador, possam ser feitos em sistemas mais adequados.

A presença de um conversor analógico-digital dentro do microcontrolador facilita a programação e a manipulação dos dados convertidos.

Na Figura 3.13 está indicada a pinagem e a nomenclatura dos respectivos pinos do PIC 16C773:

Figura 3.13 - Pinagem e a nomenclatura dos pinos do PIC 16C773 (MICROCHIP, 2006).

Para que o PIC possa realizar funções e para que possamos fazer uso de seus periféricos é necessário que ele seja programado. Um programa é constituído por um conjunto de instruções em seqüência, em que cada uma identifica precisamente a função básica que o PIC irá executar. A instrução é representada por um código operativo (*opcode*, em inglês) e este código é gravado no microcontrolador (SENAI, 2005).

O microcontrolador pode ser programado em diversas linguagens, sendo elas *Assembly* e *C*. A escolha da linguagem em que é programado PIC depende do tipo de aplicação que será dada ao dispositivo. Para aplicações que envolvam cálculos e decisões lógicas é preferível o uso da linguagem *C*. Para aplicações que exijam a utilização dos diversos periféricos do PIC ao mesmo tempo, como é o caso da criação de interfaces, o uso da linguagem *Assembly* é mais adequado.

Um ponto relevante a se considerar para a programação é a disponibilidade de memória de programa no PIC, que é limitada, e exige o cuidado da criação de códigos eficientes e compactos. Neste caso, a linguagem *Assembly* permite a criação de códigos que ocupam poucos Kbytes. No caso do PIC 16C773 utilizado nos experimentos aqui descritos, a memória de programa é de 4K x 14 palavras, o que significa 4 mil linhas de comando.

A linguagem *Assembly* para o PIC possui 35 instruções que seguem algumas convenções criadas para facilitar a programação. A primeira é a que associa o *opcode* a uma sigla mnemônica. Assim, uma instrução para zerar o acumulador, CLEAR W REGISTER (Limpar o registrador W), corresponde à instrução mnemônica CLRW. Outra convenção consiste na possibilidade da definição de variáveis, constantes, rótulos e referências aos endereços de memória (SENAI, 2005).

Uma vez escrito o código Assembly, é necessário um programa para traduzir as instruções mnemônicas e todas as formas convencionadas com que escrevemos o nosso código no *opcode*. Essa tradução é feita por um programa chamado compilador *assembler*. Na Figura 3.14 está esquematizado o fluxograma de operações e arquivos que deverá ser realizados e criados para compilar um código Assembly e passá-lo para um PIC.

As instruções mnemônicas e suas funções obtidas em MICROCHIP (2006) estão listadas no Anexo A.

Os arquivos gerados a partir do editor com extensão “.ASM” possuem o código em *Assembly*. O arquivo associado com extensão “.INC” representa o dicionário ou biblioteca do programa, onde estão presentes o código mnemônico e sua respectiva tradução para o código hexadecimal. O compilador gera diversos arquivos contendo erros e informações da compilação. O arquivo compilado que contém as informações para gravação no PIC possui extensão “.HEX” (SENAI, 2005).

Figura 3.14 - Fluxograma de operações e arquivos para gravação do código no PIC.

O compilador utilizado para a geração dos códigos para o PIC é o MPLAB® IDE versão 6.61, da Microchip. O MPLAB é um ambiente integrado de desenvolvimento onde é possível fazer a edição, compilação, simulação, gravação e

emulação. Após a compilação dos códigos, a gravação do PIC deve ser feita através de um gravador apropriado. Neste caso, é comum utilizar gravadores comerciais como o McPlus, fornecidos pela Mosaico, utilizado neste trabalho.

3.6.4 *Interface Serial*

A maioria das mensagens digitais é mais longa que alguns poucos bits. Por não ser prático nem econômico transferir todos os bits de uma mensagem simultaneamente, a mensagem é quebrada em partes menores e transmitida seqüencialmente. A transmissão bit-serial converte a mensagem em um bit por vez através de um canal, onde cada bit representa uma parte da mensagem. Os bits individuais são então rearranjados no destino para compor a mensagem original (CANZIAN, 2000).

Em geral, num canal irá passar apenas um bit por vez. A transmissão bit-serial é normalmente chamada de transmissão serial e é o método de comunicação escolhido por diversos periféricos de computadores. A transmissão byte-serial converte 8 bits por vez, Figura 3.15.

A taxa de transferência refere-se à velocidade com que os dados são enviados através de um canal e é medido em transições elétricas por segundo. No padrão RS232, ocorre uma transição de sinal por bit e a taxa de transferência e a taxa de bit (*bit rate*) são idênticas. Nesse caso, uma taxa de 9600 bauds corresponde a uma transferência de 9600 dados por segundo, ou um período de aproximadamente $104\ \mu\text{s}$ ($1/9600\ \text{s}$) (CANZIAN, 2000).

Outro conceito é a eficiência do canal de comunicação que é definido como o número de bits de informação utilizável (dados) enviados através do canal por segundo. Ele não inclui bits de sincronismo, formatação e detecção de erro que podem ser adicionados à informação antes da mensagem ser transmitida, e sempre será no máximo igual a 1 (CANZIAN, 2000).

Figura 3.15 - Modo de transmissão serial de dados (CANZIAN, 2000).

Geralmente, dados “serializados” não são enviados de maneira uniforme através de um canal. Ao invés disso, pacotes com informação regulares são enviados seguidos de uma pausa. Os pacotes de dados binários são enviados dessa maneira, possivelmente com comprimentos de pausa variável entre pacotes, até que a mensagem tenha sido totalmente transmitida. O circuito receptor dos dados deve saber o momento apropriado para ler os bits individuais desse canal, saber exatamente quando um pacote começa e quanto tempo decorre entre bits. Quando essa temporização é conhecida, o receptor é dito sincronizado com o transmissor e a transferência precisa torna-se possível. Falhas na manutenção do sincronismo durante a transmissão causam a corrupção ou perda de dados.

Duas técnicas básicas são empregadas para garantir a sincronização correta (CANZIAN, 2000):

Em sistemas síncronos, canais separados são usados para transmitir os dados e a informação de tempo. O canal de temporização transmite pulsos de *clock* para o receptor. Com a recepção de um pulso de *clock*, o receptor lê o canal de dado e armazena o valor do bit encontrado naquele momento. O canal de dados não é lido novamente até que o próximo pulso de *clock* ocorra. Como o transmissor é responsável pelos pulsos de dados e de temporização, o receptor irá ler o canal de dados apenas quando comandado pelo transmissor e, portanto, a sincronização é garantida.

Em sistemas assíncronos, a informação trafega por um canal único. O transmissor e o receptor devem ser configurados antecipadamente para que a comunicação se estabeleça a contento. Um oscilador preciso no receptor irá gerar um sinal de *clock* interno que é igual (ou muito próximo) ao do transmissor. Para o protocolo serial mais comum, os dados são enviados em pequenos pacotes de 10 ou 11 bits, dos quais 8 constituem a mensagem. Quando o canal está em repouso, o sinal correspondente no canal tem um nível lógico 1. Um pacote de dados sempre começa com um nível lógico 0 (*start bit*) para sinalizar ao receptor que uma transmissão foi iniciada. O *start bit* inicializa um temporizador interno no receptor avisando que a transmissão começou e que serão necessários pulsos de *clocks*. Seguido do *start bit*, 8 bits de dados de mensagem são enviados na taxa de transmissão especificada. O pacote é concluído com os bits de paridade e de parada (*stop bit*).

O comprimento do pacote de dados é pequeno em sistemas assíncronos para minimizar o risco do oscilador do transmissor e do receptor variar. Quando osciladores a cristal são utilizados, a sincronização pode ser garantida sobre os 11 bits de período. A cada novo pacote enviado, o *start bit* reinicia a sincronização, portanto a pausa entre pacotes pode ser longa. A definição do significado de cada pacote recebe o nome de Protocolo e deve ser definido o padrão entre transmissor e receptor.

4 PROJETOS E PROGRAMAS

4.1 Multipotenciostato

Para o projeto dos circuitos de potenciostato do multipotenciostato otimizou-se o circuito apresentado na Figura 3.12, considerando que somente a parte responsável pela aplicação de sinal na solução e posteriores conversões de corrente e tensão seriam necessárias. Também foi considerado que a modificação do ganho do circuito deveria ser simples. Assim, foi projetado o circuito da Figura 4.1.

Figura 4.1 – Projeto do circuito do potenciostato utilizado neste trabalho.

Neste circuito também se utilizou o circuito integrado TL084 e os demais componentes indicados na Tabela 1. Foram inclusos resistores de ganho, selecionáveis através de uma chave de onda para se obter os ganhos de 1 mA/V, 100 μ A/V, 10 μ A/V, 1 μ A/V e 100 nA/V. Para possibilitar o uso desse tipo de circuito em um módulo portátil, diminuiu-se o valor da tensão de alimentação para ± 9 V, encontrado em baterias comuns. A necessidade do circuito de uma fonte simétrica fez com que duas baterias fossem necessárias (CARDOSO, 2003).

O diagrama esquemático dos circuitos do multipotenciostato está indicado na Figura 4.2. A construção do módulo multipotenciostato iniciou-se com a preparação do leiaute das placas de circuito impresso. Foi feito um leiaute da placa dos

potenciostatos individuais e outro da placa-base onde estes potenciostatos foram interligados para a formação do multipotenciostato. Os circuitos foram transferidos para um diagrama esquemático no programa EAGLE versão 4.11 para Windows para a geração do leiaute do circuito impresso. Depois, gerou-se os circuitos dos potenciostatos a partir do diagrama esquemático da um modelo da PCB do potenciostato com dimensão de 5,7 cm x 4,8 cm.

Figura 4.2 – Diagrama esquemático dos circuitos do multipotenciostato.

O editor de leiaute EAGLE (do inglês Easily Applicable Graphical Layout Editor) é uma poderosa ferramenta para o projeto de placas de circuito impresso (PCBs, do inglês Printed Circuit Boards). O programa consiste de três módulos principais: Editor de leiaute, Editor esquemático e Auto-roteador (CADSOFT, 2006).

Para a confecção das PCBs foi utilizado o equipamento LPKF Protomat[®] C100/HF, pela técnica de usinagem CNC (Computer Numeric Control), que consiste na definição de padrões em um substrato por meio de diferentes ferramentas mecânicas (brocas e fresas). O LPKF Protomat[®] C100/HF é um equipamento para rápida prototipagem feita em uma placa de fibra de vidro de face simples.

Foram utilizados três tipos de fresas para a confecção do circuito. Primeiro, utilizou-se a Universal Microcutter 1/8" 0,1-0,15 mm para a definição das trilhas. Depois, uma broca Topo Microcutter de 0,5 mm para os furos da placa e, por último, utilizou-se uma fresa Topo Microcutter 1,0 mm para o contorno. Assim, foram fabricados os circuitos dos quatro potenciostatos, como indicado na Figura 4.3a.

Para criar uma proteção ao cobre exposto da placa de circuito impresso, foi feita a deposição de ouro sobre as trilhas de cobre das PCBs, com a solução Dip gold 512 (banho douração, Coimpa), precedida de uma limpeza das placas em uma solução aquosa de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio, na proporção 2 partes de água para 1 de ácido e 1 de peróxido, para a remoção do óxido de cobre nativo e impurezas residuais da manipulação. O aspecto final do potenciostato, já com os componentes é exibido na Figura 4.3b.

Figura 4.3 - a) trilhas desenhadas com o LPKF Protomat® C100/HF e b) visão superior da placa já com os componentes.

O mesmo procedimento e materiais foram utilizados para a obtenção da placa em que foram interligados os quatro potenciostatos. O tamanho final da placa foi de 7,8 cm x 10,5 cm. As placas dos potenciostatos e a placa-base foram fixadas em um compartimento de alumínio. O tamanho final do módulo foi de 19 cm de largura por 11 cm de altura e 10 cm de profundidade e sua aparência é mostradas na Figura 4.4.

Figura 4.4 - Módulo multipotenciostato.

O custo aproximado dos materiais e componentes utilizados na montagem do multipotenciostato foi de R\$100,00.

4.2 Potenciostato Opto-acoplado

O circuito utilizado para a construção do multipotenciostato trabalha muito bem com correntes da ordem de centenas de mili-ampères até dezenas de micro-ampères. Abaixo disso, verificou-se a presença de uma grande quantidade de ruído que impossibilitava a detecção de baixas concentrações de analito (maiores detalhes são discutidos no Capítulo 5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES).

Visando detectar correntes da ordem de nano-ampères, foi projetado e construído o potenciostato opto-acoplado. Neste potenciostato foram tomados diversos cuidados visando à atenuação do ruído eletrônico. Foi utilizada uma malha de terra na placa de circuito impresso. O circuito do potenciostato foi alimentado por baterias de 9 volts e foi feito o acoplamento óptico do circuito em relação aos sinais externos a ele, como ilustrado na Figura 4.5:

Figura 4.5 - Modelo da isolamento óptica acoplada ao potenciostato.

No circuito do potenciostato isolado opticamente, o sinal externo é aplicado na entrada do potenciostato através do primeiro acoplador óptico e o sinal na saída do potenciostato é transmitido ao exterior através do segundo acoplador óptico, Figura 4.5. Desta forma, o potenciostato fica galvanicamente isolado do exterior, considerando que as fontes de alimentação de parte do acoplamento óptico e do potenciostato são distintas.

Considerando as características de baixa deriva da linha base e linearidade maior que 12 bits, foi utilizada a configuração de opto-acoplamento indicada na Figura 4.6 (KRAUSE, 2001).

O fotoacoplador consiste num LED de AlGaAs acoplado com dois fotodiodos tipo PIN. O estágio de entrada consiste de um servo amplificador, com um circuito de realimentação configurado pelo primeiro diodo PIN (IP1) que controla a corrente no diodo emissor. A fotocorrente é linearmente proporcional à tensão de entrada e mantém a entrada inversora do amplificador U1 igual a zero. A corrente do LED é inversamente proporcional ao ganho de transferência do amplificador.

Figura 4.6 - Configuração bipolar com os acopladores ópticos IL300s (KRAUSE, 2001).

Definidos os componentes, foi gerado no programa EAGLE versão 4.11 para Windows, o leiaute do circuito impresso. Depois, gerou-se o circuito a partir do diagrama esquemático do potenciostato com dimensão de 11,0 x 9,5 cm. A placa utilizada é dupla face para facilitar a separação dos terras do potenciostato e da entrada e saída de sinal. Pode-se observar na Figura 4.8 o circuito montado com a malha de terra, os terminais dos eletrodos e os terminais de alimentação do potenciostato.

Devido à maior dificuldade na definição da trilhas observado na fabricação do multipotenciostato, para este circuito foi utilizado o método de definição de trilhas por corrosão do cobre em solução de percloroeto férrico. A transferência do desenho das trilhas foi feito pelo método de estampagem.

Figura 4.8 – Circuito do potenciostato opto-acoplado.

O custo aproximado dos componentes e materiais utilizados na montagem do potenciostato opto-acoplado foi de R\$50,00.

4.3 Interface Microcontrolada

Para que o sistema de monitoramento eletroquímico possa ser completamente portátil, é necessário que o sistema de aquisição dos dados do potenciostato e o modo de visualização dos resultados também o sejam.

Considerando os possíveis meios de visualização dos resultados, pode-se citar que computadores portáteis como *Notebooks* ou sistemas PDAs (*Palm*®, *Pocket PC*®, entre outros) são boas opções para exibir e armazenar os dados. Particularmente, os sistemas PDAs são bastante interessantes por possuírem tamanho reduzido e preço mais acessível que os computadores portáteis.

Os sistemas comerciais de aquisição, incluindo os portáteis, além de apresentarem alto custo, normalmente possuem mais funções das que as realmente necessárias para um sistema de aquisição eletroquímico, além de necessitarem de *drivers* e programas de controle adequados. Com a evolução dos microcontroladores e a integração cada vez maior de periféricos em um único circuito integrado, o desenvolvimento de sistema de controle e aquisição de dados dedicados tornou-se muito mais acessível. Deste modo, foi possível desenvolver um sistema de controle e aquisição para realizar análises eletroquímicas utilizando um microcontrolador como interface potenciostato-computador. O computador é o responsável por transmitir as informações da análise ao microcontrolador, que previamente programado, recebe os parâmetros e gera a forma de onda necessária à análise. Ao mesmo tempo, o microcontrolador recebe os dados da análise vindos do potenciostato e os transmite ao computador, que os trata, exibe e armazena.

Para o projeto da interface microcontrolada, primeiramente buscou-se definir o microcontrolador a ser utilizado. Sabe-se que há uma maior facilidade no projeto de circuito quando a maior parte dos periféricos que se deseja utilizar já está integrada ao microcontrolador. Dentre os microcontroladores da Microchip, a família PIC, procurou-se um microcontrolador com no mínimo dois *timers*, conversor A/D com no mínimo 12 bits, módulo de comunicação USART, módulo de comunicação SPI e pelo menos 28 pinos. O microcontrolador que melhor atendeu a esses

parâmetros foi o PIC 16C773. Para que fosse possível grava-lo e desagrá-lo, foi adquirido o PIC “janelado”, uma vez que sua memória não pode ser apagada eletricamente.

Outros periféricos ainda seriam necessários, como um conversor D/A serial de pelo menos 12 bits e um multiplexador analógico de alta resistência (para seleção de ganho do circuito). Para tanto foram escolhidos o conversor D/A LTC1451, da Linear Technology e o multiplexador MC74HC4051, da Philips. O diagrama que exemplifica a integração entre estes componentes é ilustrado na Figura 4.9.

Figura 4.9 - Diagrama esquemático do circuito da interface microcontrolada.

Para possibilitar a comunicação serial entre o PIC e o computador foi necessário incluir um *driver*/receptor serial MAX232 da Maxim. A alimentação do PIC também requereu alguns cuidados, pois o máximo permitido na sua entrada de alimentação é +5 V e a alimentação dos amplificadores de ajuste de potencial e do potenciostato é feita através de pilhas de 9 V. Para o ajuste do potencial foi utilizado o regulador de tensão positiva LM78M05 da National Semiconductor. Foi também utilizado um cristal oscilador de 200 MHz modelo AEL1211CSN.

Sabendo que os conversores A/D e D/A possuem como potenciais de limites de conversão os valores 0 e 5 V e considerando que para uma análise eletroquímica é necessário variar o potencial em valores positivos e negativos, foi necessário utilizar amplificadores operacionais para fazer o ajuste de tensão. Os amplificadores foram configurados de forma a subtrair 2,5 V (com a ajuda de um diodo referência LM385Z 2,5 V) dos sinais gerados no conversor D/A e para somar 2,5 V aos sinais vindos do potenciostato. Desta forma, a entrada do potenciostato recebe potencial

variando de -2,5 a +2,5 V. Os valores de saída do potenciostato, que variam de -2,5 a +2,5 V também serão ajustados para se restringirem aos potenciais de 0 a 5 V, compatíveis com o conversor A/D. O circuito projetado para a interface microcontrolada é mostrado na Figura 4.10

Figura 4.10 – Projeto desenvolvido para o circuito da interface microcontrolada.

Da mesma forma que os demais circuitos, o circuito desta interface foi gerado no programa EAGLE versão 4.11 para Windows, juntamente com o leiaute do circuito impresso dupla face, com dimensão de 10,8 x 9,0 cm. A definição das trilhas deste circuito foi feita com o método de corrosão do cobre em solução de percloroeto férrico. A transferência do desenho das trilhas foi feito pelo método de estampagem. A aparência final do circuito é mostrada na Figura 4.11.

Figura 4.11 – Circuito da interface microcontrolada.

O custo para a montagem deste circuito é de aproximadamente R\$150,00.

4.4 Instrumento Virtual para o Multipotenciostato

Para controlar o módulo multipotenciostato foi utilizado o programa de desenvolvimento de interfaces e controles LabVIEW™ 7.0. Através dele foi desenvolvida a interface com o usuário, em que todas as informações para a análise eletroquímica são requeridas e os dados obtidos da análise eletroquímica são exibidos. Também é através do instrumento virtual que são feitos os cálculos da forma de onda correspondente à análise e à aquisição dos dados. Utilizou-se como

modelo e comparação o equipamento comercial Analisador Voltamétrico CV-50W da Bioanalytical Systems, Inc. (BASi).

O instrumento virtual para realizar voltametria cíclica gera o sinal e faz a aquisição de dados, exibindo-os no gráfico do potencial em relação a corrente. Este VI é capaz de controlar os quatro potenciostatos ao mesmo tempo ou cada um independentemente, conforme a necessidade da análise. O fluxograma de sua execução é exibido na Figura 4.12.

Figura 4.12 – Fluxograma da execução do instrumento virtual do multipotenciostato.

Seu painel frontal está indicado na Figura 4.13. Nele é possível identificar os gráficos de exibição de dados (um para cada potenciostato), os botões de execução e de interrupção do VI (localizados na parte central do painel frontal), uma região de entrada de dados de análise (localizada entre os gráficos 1 e 2) e uma região de entrada de dados dos potenciostatos (localizada entre os gráficos 3 e 4).

Este VI inicia sua execução assim que aberto, porém para iniciar uma análise é necessário que o usuário pressione o botão *Iniciar*, localizado na região central do painel frontal para que o VI inicie o seu funcionamento. Para interromper a análise, basta pressionar o botão *Parar*.

Figura 4.13 - Painel frontal do instrumento virtual de voltametria cíclica para o multipotenciostato.

Os dados da análise são informados ao VI através dos itens potencial inicial (*Inicial E*), potencial máximo (*Maior E*), potencial mínimo (*Menor E*), velocidade de varredura (*Veloc. de Varred.*), direção inicial (*Direção inicial*), intervalo de amostragem (*Intervalo de amostr.*), tempo de espera (*Tempo de Espera*) e número de segmentos (*Número de Segmentos*) no campo parâmetros de potencial. Os valores máximos e mínimos que se pode colocar em cada campo disponível dos parâmetros de análise estão disponíveis na Tabela 2.

Tabela 2 - Valores limites para os parâmetros para voltametria cíclica com o instrumento virtual do multipotenciostato.

Parâmetro	Valores limites
Potencial Inicial	-5000 a 5000 mV
Potencial Máximo	-5000 a 5000 mV
Potencial Mínimo	-5000 a 5000 mV
Velocidade de Varredura	1 a 100 mV.s ⁻¹
Direção Inicial	Negativa ou Positiva
Intervalo de Amostragem	1 a 20 mV
Tempo de Espera	0 a 65535 s
Número de Segmentos	0 a 65535

As mensagens de erro que poderão ser exibidas ao usuário estão indicadas na Figura 4.14. A mensagem (a) é exibida caso os valores de potencial máximo e mínimo sejam iguais, caso o valor inicial seja menor que o valor mínimo ou caso o valor máximo seja menor que o valor inicial e se o valor mínimo for maior

que o valor máximo. A mensagem (b) é exibida caso nenhum potenciostato esteja indicado como ligado e a mensagem (c) é exibida caso o valor do potencial máximo seja o mesmo que do potencial inicial e a direção inicial seja positiva ou caso o valor de potencial mínimo seja o mesmo que o potencial inicial e a direção inicial seja negativa.

Figura 4.14 - Mensagens de erro do instrumento virtual do multipotenciostato para voltametria cíclica.

Já no campo parâmetros de entrada e saída, é necessário indicar quais os potenciostatos que estarão em funcionamento durante a análise e qual é o ganho definido para cada potenciostato. No VI e no multipotenciostato estão indicados cinco valores de ganho, que são 1 mA/V, 100 μ A/V, 10 μ A/V, 1 μ A/V e 100 nA/V. Para seleccionar os potenciostatos que serão utilizados na análise basta clicar sobre o botão do potenciostato correspondente.

A programação deste VI é feita utilizando três sub-programas, também conhecidos como sub-VIs:

1. WAVE_CV.vi: gera a forma de onda característica da voltametria cíclica;
2. DATA_FILTER.vi: faz manipulações do sinal adquirido, como cálculo da média de determinados pontos e
3. XYCHART_CV.vi: prepara os dados a serem exibidos na tela, no mesmo instante em que eles são adquiridos.

O programa principal, AutoexeCV.vi, executa os sub-VIs na ordem em que estão listados e exibe o resultado da análise obtido do potenciostato.

O sub-VI WAVE_CV.vi foi utilizado para gerar um conjunto de valores de potencial que formam a forma de onda da análise. São necessários dois valores de potencial (limite máximo e mínimo) para definir cada período da onda (direção direta

e reversa). Depois de gerados, os dados da forma de onda são mandados para uma placa multifuncional que atualiza o valor de saída de seu conversor D/A.

Para melhorar a relação sinal-ruído, foi realizada uma média do sinal, empregando um alto número de amostras. Essa função foi realizada pelo DATA_FILTER.vi e o número de amostras utilizadas foi definido pelo controle intervalo de amostragem.

O sub-VI XY_CHART.vi organiza os dados a serem apresentados nos voltamogramas de corrente-tensão.

Todos os dados adquirido por este VI são salvos em um arquivo .txt, juntamente com os parâmetros de análise.

Para a elaboração deste diagrama, com relação à aquisição de dados, foi necessário utilizar para a saída e entrada de dados no VI a configuração de saída analógica circular *buffered*, Figura 4.15. Isto porque a quantidade de dados para a geração da forma de onda requereu uma quantidade de pontos muito grande (10000 pontos) para que fosse mantida a resolução apresentada pelo equipamento comercial. A atualização da saída do VI também esteve em sincronia com a leitura dos dados, de forma que para cada ponto gerado, um ponto fosse lido. Assim o *buffer* esteve constantemente atualizado a uma velocidade definida pelo usuário (NATIONAL, 2006b).

Figura 4.15 - Exemplo de utilização de saída analógica circular *buffered* (NATIONAL, 2006b).

Para a aquisição de dados foi utilizada a placa de aquisição Lab-PC+. As funções para a programação das operações desta DAQ são as encontradas no menu *Traditional DAQ*, da paleta de funções. A Lab-PC+ é uma placa de baixo custo multifuncional analógica, digital e timing I/O para computadores pessoais. Contém oito conversores A/D de 12 bits como oito entradas analógicas que podem ser

configuradas como oito canais simples ou quatro canais diferenciais e também dois conversores D/A de 12 bits para saídas analógicas (NATIONAL, 2006a).

4.5 Instrumentos Virtuais para o Potenciostato Opto-Acoplado

Foram feitas duas interfaces para o potenciostato opto-acoplado, sendo uma delas um VI para realizar análises por voltametria cíclica, Figura 4.16 e a outra um VI para realizar voltametria por pulso diferencial, Figura 4.17.

Figura 4.16 - Instrumento virtual de voltametria cíclica do potenciostato opto-acoplado.

Ambos os VIs apresentam controles de entrada localizados à esquerda, para a definição dos parâmetros necessários à análise por voltametria. Os parâmetros que definem a análise por voltametria cíclica são os mesmos do VI criado para controlar o multipotenciostato. Já o VI que realiza voltametria por pulso diferencial apresenta alguns parâmetros diferentes. Os parâmetros para realizar uma DPV são: potencial inicial (*Inicial E*), potencial final (*Final E*), velocidade de varredura (*Varredura*), amplitude do pulso (*Amplitude do pulso*), largura do pulso (*Largura do pulso*), período do pulso (*Período do pulso*), largura de amostragem (*largura de amostr.*), tempo de espera (*Tempo de espera*) e sensibilidade (*Sensibilidade*). Os valores máximos e mínimos que se pode colocar em cada parâmetro de análise estão disponíveis na Tabela 3. Os valores de sensibilidade são os mesmos que para a voltametria cíclica. O fluxograma da execução destes VIs é exibido na Figura 4.18.

Figura 4.17 - Instrumento virtual de voltametria por pulso diferencial do potenciostato opto-acoplado.

Para a criação do VI para realizar voltametria por pulso diferencial também foi utilizado como modelo e comparação o equipamento comercial Analisador Voltamétrico CV-50W da Bioanalytical Systems, Inc. (BASi).

Figura 4.18 - Fluxograma da execução dos instrumentos virtuais do potenciostato opto-acoplado.

Da mesma forma, os dois VIs fazem com que os valores provenientes da reação eletroquímica sejam exibidos no gráfico, logo após serem digitalizados pela placa de aquisição. Ao término da análise, o programa também permite ao usuário

salvar os dados em um arquivo com extensão *.txt*, juntamente com as parâmetros da análise.

Tabela 3 - Valores limites para os parâmetros para voltametria por pulso diferencial com o instrumento virtual do potenciostato opto-acoplado.

Parâmetro	Valores limites
Potencial Inicial	-5000 a 5000 mV
Potencial Final	-5000 a 5000 mV
Velocidade de Varredura	1 a 100 mV.s ⁻¹
Amplitude do Pulso	-250 a 250 mV
Largura do Pulso	3 a 2000 ms
Período do Pulso	40 a 8000 ms
Amostragem do pulso	1 a 250 ms
Tempo de Espera	0 a 65535 s

Outro recurso disponível neste VI é a geração de um relatório *.html* com a imagem do painel frontal do VI assim que a análise termine, caso o seja acionado o controle *Publicar na internet*. Para isso, basta indicar a pasta onde será salvo o relatório, como mostrado na Figura 4.19. No caso, essa pasta disponibilizava o relatório na internet. Toda a vez que o relatório era atualizado, um e-mail era mandado para os endereços indicados no controle *Destinatário*, avisando a mudança.

Figura 4.19: Relatório na internet com imagem do painel frontal do instrumento virtual.

A programação destes VIs não incluiu os sub-VIs utilizados no VI do multipotenciostato. Isto porque se verificou, principalmente no VI para voltametria por pulso diferencial, que os sub-VIs atrasavam sua execução. Como modelo, no Apêndice B é mostrado o diagrama de blocos do VI para realizar voltametria por pulso diferencial, com a indicação de suas partes principais. Para a geração e aquisição de dados, foi utilizada uma configuração que garantisse a sincronia entre a saída e a entrada analógica, através de um temporizador contínuo ligado ao sinal analógico que estava sendo gerado. Desse modo, conseguiu-se gerar e adquirir sinais de forma rápida e otimizada. Um exemplo desta configuração é apresentado na Figura 4.20 (NATIONAL, 2006g).

Figura 4.20 - Exemplo de utilização de saída e entrada analógica síncrona (NATIONAL, 2006g).

As principais diferenças entre estes VIs e o feito para controlar o multipotenciostato é a necessidade de apenas uma janela de exibição de gráfico e a placa DAQ utilizada. Neste caso foi utilizado o sistema de aquisição DAQPad 6016, para o VI de voltametria cíclica e o USB 6251, para o VI de voltametria por pulso diferencial, ambos da National Instruments. Esses sistemas de aquisição se comunicam com o computador através da interface USB, o que permitiu que fossem utilizados em um computador portátil. Já o sistema de aquisição DAQPad 6016 não possuía saídas analógicas com velocidade de atualização suficiente para gerar os pulsos utilizados em DPV, mas foi suficiente para gerar a onda triangular da análise CV. As funções para a programação das operações destas DAQs são as encontradas no menu *DAQmx*, da paleta de funções. As principais características destes sistemas são as entradas analógicas de 16 bits e a facilidade de utilização, por ser um sistema que se conecta ao computador por uma entrada USB (NATIONAL, 2006e, 2006f).

4.6 Instrumento Virtual para a Interface Microcontrolada

Para utilizar o potenciostato opto-acoplado através da interface microcontrolada construída, foi desenvolvido um instrumento virtual que envia e recebe dados do PIC. O painel frontal deste VI é mostrado na Figura 4.21.

Figura 4.21 - Instrumento virtual de voltametria cíclica do potenciostato opto-acoplado com a interface microcontrolada.

Este VI possui um painel frontal bastante parecido com os VIs já apresentados, com os controles de análise à esquerda e um gráfico que exibe o resultado da análise no centro. As diferenças incluem um indicador da porta serial que será utilizada (*Nome da Fonte*), um controlador da velocidade de comunicação da serial (*Velocidade*), abaixo dos controles de análise. Os valores máximos e mínimos que se pode colocar em cada campo disponível dos parâmetros de análise estão disponíveis na Tabela 4.

Figura 4.22 - Instrumento virtual de teste da comunicação do computador com a interface microcontrolada.

Outra diferença é um botão de controle para realizar um teste de comunicação serial (*Teste da Serial*) antes de iniciar uma análise, localizado a direita

do gráfico. Pressionado esse botão, um segundo VI, mostrado na Figura 4.22, será executado e iniciará a comunicação com o PIC. Se não houver erros (o indicador LED permanecer apagado) será possível escrever um valor hexadecimal qualquer no controle *Caracteres mandados* e, após pressionar o botão *Enviar*, verificar o mesmo valor aparecer no indicador logo abaixo (*Caracteres recebidos*) o que demonstra que o valor escrito foi enviado ao PIC e reenviado como uma confirmação da comunicação. Feito o teste, deve-se pressionar o botão *Parar* para encerrar o teste e retornar ao VI anterior. Os botões *Iniciar* e *Teste da Serial* desaparecem do painel frontal quando a análise é iniciada. O fluxograma da execução destes VI é exibido na Figura 4.23.

Figura 4.23 - Fluxograma da execução do instrumento virtual para a interface microcontrolada.

O diagrama de blocos deste VI é formado por conversores de numeração decimal em hexadecimal, para serem enviados ao PIC, e conversores de hexadecimal em decimal para exibir o voltamograma cíclico com os dados recebidos do PIC. O diagrama é mostrado no Apêndice C. Este VI, como os demais, também salva os dados recebidos, junto com os parâmetros da análise em um arquivo *.txt*.

Tabela 4 - Valores limites para os parâmetros para voltametria cíclica com o instrumento virtual da interface microcontrolada.

Parâmetro	Valores limites
Potencial Inicial	-2500 a 2500 mV
Potencial Máximo	-2500 a 2500 mV
Potencial Mínimo	-2500 a 2500 mV
Velocidade de Varredura	1 a 100 mV.s ⁻¹
Direção Inicial	Negativa ou Positiva
Tempo de Espera	0 a 1024 s
Número de Segmentos	0 a 32

Também está sendo desenvolvida, em linguagem C, uma outra interface, para Palm do modelo m100, por um aluno de graduação da FATEC-SP (MENEZES; CARDOSO; FONTES, 2006).

4.7 Programação do microcontrolador PIC

Para que fosse possível realizar uma análise eletroquímica com a interface microcontrolada, buscou-se implementar um código para o PIC. Foram construídas diversas rotinas para que o PIC controlasse uma voltametria cíclica. O código foi todo desenvolvido, compilado e testado no ambiente MPLAB versão 6.61. O código completo em linguagem Assembly está disponível no Apêndice D. Para a gravação do PIC foi utilizado o gravador McPlus da Mosaico e para apagá-lo foi utilizado o apagador de EPROM M-121 da Minipa.

Ao ligar a alimentação do PIC, o código implementado faz com que todos os registradores que definem as configurações de *hardware* sejam devidamente configurados. Depois o PIC aguarda receber dados vindos da USART que configuram e indicam se será realizada uma análise eletroquímica ou se será testada a comunicação serial. Se definido realizar a análise CV, o programa configura o valor do potencial inicial (*Inicial E*) no D/A e aguarda o tempo de espera. Em seguida realiza a varredura do potencial nos sentidos e valores estabelecidos. Durante a análise o PIC possui uma rotina que seleciona, se assim foi determinado, o valor de ganho do circuito e o ajusta se necessário. Os valores de tensão aplicada, de tensão proporcional à corrente (fornecido pelo potenciostato através do conversor

A/D), de ganho do circuito e de tempo decorrido são enviados para a USART ao computador durante toda a análise. Ao final da varredura o PIC envia pela USART um indicador de final de análise (0xFFFF) e zera o potencial no conversor D/A. O fluxograma da execução do microcontrolador é exibido na Figura 4.24.

A análise também pode ser interrompida a qualquer momento, bastando apenas que seja enviado ao PIC, pela USART, um valor qualquer durante a análise.

A comunicação entre o VI e o PIC é feita através da interface serial RS-232, na velocidade fixa de 57600 Kbps. Para que a transferência de dados fosse possível, fez-se necessário identificar o que cada byte de dado significa, ou seja, foi necessário o uso de um protocolo. Este protocolo normalmente é desenvolvido conforme cada aplicação, quando nenhum dos equipamentos envolvidos possui um protocolo pré-definido.

Figura 4.24 - Fluxograma da execução do microcontrolador PIC.

O funcionamento do protocolo criado é bem simples. O VI envia um pacote de dados com exatamente 21 bytes para o PIC, independentemente da função a ser executada. Cada um destes bytes é salvo em uma matriz de registradores no PIC. Terminada a transmissão, esta matriz de registradores será consultada e as instruções serão executadas conforme os valores lá contidos. Os 21 bytes fornecem informações que indicam o tipo de análise a ser realizada, os dados necessários para a realização da análise e o ganho do potenciostato. Para a voltametria cíclica, é necessário utilizar 14 bytes dos 21 possíveis. O significado de cada byte, para uma análise por voltametria cíclica, está indicado na Tabela 5.

Tabela 5 - Descrição da função e dos valores limites de cada byte enviado ao PIC para realizar uma voltametria cíclica.

Byte	Função	Partes	Valores limites
0	Potencial inicial	Alto	de 0x00 a 0XFF
1		Baixo	
2	Sensibilidade	-	de 0x00 a 0X07
3	Tipo de análise	-	0x01 ou 0XFF
4	Direção de varredura	-	
5		-	
6	Potencial máximo	Alto	de 0x00 a 0XFF
7		Baixo	
8	Potencial mínimo	Alto	
9		Baixo	
10	Velocidade de varredura	Alto	
11		Baixo	
12	Tempo de espera	Alto	
13		Baixo	
14	Número de segmentos	-	

A cada aquisição de dados feita pelo PIC, 7 bytes serão enviados ao VI. O primeiro par de bytes transmite informações relativas ao tempo decorrido de análise até o momento da leitura, ao segundo é atribuído o valor de tensão que foi aplicada na solução, ao terceiro par é atribuída a resposta do potenciostato e o último byte transmite informação do ganho do circuito no momento da medição, como mostrado na Tabela 6.

Tabela 6 - Descrição da função e dos valores limites de cada byte enviado pelo PIC.

Byte	Função	Partes	Valores limites
0	Tempo	Alto	de 0x00 a 0XFF
1		Baixo	
2	Corrente	Alto	
3		Baixo	
4	Tensão	Alto	de 0x00 a 0X07
5		Baixo	
6	Sensibilidade	-	

Caso seja necessário, é possível verificar se a comunicação serial do PIC está funcionando corretamente, enviando no byte relativo ao tipo de análise o valor 0xFF. Neste caso, todo o dado recebido pelo PIC será reenviado, confirmando assim o seu correto funcionamento. Para sair deste modo, basta enviar a informação 0xFF para que ele retorne ao estado inicial.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Calibração dos Aparatos Experimentais

Em todo o processo de medição devemos realizar a calibração dos aparatos experimentais para garantir a qualidade e veracidade dos resultados. Para a realização das medidas eletroquímicas deve-se previamente calibrar os potenciostatos (multipotenciostato e potenciostato opto-acoplado), o eletrodo de referência e as interfaces de aquisição de dados.

5.1.1 *Potenciostatos*

Para a calibração de um potenciostato é necessário verificar se a lei de Ohm ($I=V/R$) está sendo respeitada. Isso porque um potenciostato pode ser tratado como uma fonte de tensão e um amperímetro, conforme a configuração de seus três terminais.

Inicialmente, buscou-se aplicar um potencial conhecido na entrada dos circuitos e medi-lo entre o terminal do eletrodo de trabalho e os terminais dos eletrodos auxiliar e de referência curto-circuitados. Deste modo, verificou-se se os potenciostatos conseguiam manter um potencial definido no eletrodo de trabalho.

O segundo procedimento de calibração consistiu em curto-circuitar novamente os terminais dos eletrodos de referência e auxiliar. Em seguida, foi conectado entre estes terminais e o terminal do eletrodo de trabalho um resistor cuja resistência era conhecida (de preferência um resistor de precisão ou um resistor-padrão), como ilustrado na Figura 5.1. Fez-se uma varredura de potencial e o resultado desejado da medição da corrente entre os eletrodos foi uma reta em

relação ao potencial medido. O coeficiente angular desta reta deve ser igual ao inverso do valor do resistor de ganho (R_{ganho}) utilizado.

Figura 5.1 - Diagrama do procedimento de calibração.

O multipotenciostato e o potenciostato opto-acoplado foram então calibrados utilizando os VIs de voltametria cíclica desenvolvidos, configurados para variar o potencial de 800 a -200 mV, com ganho de 1 mA/V (R_{ganho} de 1 K Ω) e resistor de carga também de 1 K Ω .

O coeficiente linear indica o ganho do circuito utilizado e o inverso dele indica o valor da resistência utilizada para atingir esse ganho. Os resultados obtidos estão indicados na Figura 5.2:

Figura 5.2 - Gráfico do ganho, a) para o multipotenciostato e b) para o potenciostato opto-acoplado, ambos para um resistor de carga de 1 K Ω e ganho nominal de 1 mA/V.

As curvas obtidas foram submetidas a uma regressão linear, obtendo assim uma equação de reta (coeficiente angular) e o desvio padrão para o ganho esperado. Os resultados estão indicados na Tabela 7. Pode-se verificar que as respostas dos potenciostatos do multipotenciostato e do potenciostato opto-acoplado, apesar das pequenas variações de desvio padrão, apresentam-se conforme o esperado para o ganho de 1 mA/V.

Tabela 7 - Coeficiente angular e regressão linear das curvas de calibração do multipotenciostato e do potenciostato opto-acoplado.

		Coeficiente Angular	Regressão (R^2)
Multipotenciostato	Potenciostato 1	1,0E-3	0,9999
	Potenciostato 2	1,0E-3	0,9990
	Potenciostato 3	1,0E-3	0,9977
	Potenciostato 4	1,0E-3	0,9999
	Potenciostato Opto-acoplado	1,0E-3	0,9999

Verificado que o ganho esperado para um resistor R_s de 1 K Ω (1 mA/V) foi obtido, foram realizados experimentos com os resistores de 10 K Ω (100 μ A/V), 100 K Ω (10 μ A/V) e 1 M Ω (1 μ A/V), que forneceram os valores esperados com valores de regressão acima de 0,90. Devido à indisponibilidade de medidores de corrente da ordem de nano-Ampères, extrapolamos os resultados obtidos e consideramos que ao utilizarmos o resistor de carga de 10 M Ω , obteremos valores correspondentes de ganho de 100 nA/V.

5.1.2 Interfaces de Aquisição de Dados

A calibração da interface de aquisição de dados consiste em observar o potencial no eletrodo de trabalho em relação aos eletrodos auxiliar e referência curto-circuitados, em função do tempo, durante a aplicação das formas de onda de voltametria cíclica e voltametria por pulso diferencial. Verifica-se se o formato da onda está adequado à análise que se quer realizar e se a velocidade de varredura respeita os valores definidos.

Na Figura 5.3 podemos observar o potencial gerado pela placa DAQ LabPC+, de voltametria cíclica, medido no potenciostato 1 do multipotenciostato, e pela DAQPad 6016, medido no potenciostato opto-acoplado.

Como parâmetros de análise foram definidos: Potencial inicial de 800 mV; Potencial máximo de 800 mV; Potencial mínimo de -200 mV; Tempo de espera igual a zero; Número de segmentos igual a 3; e Velocidade de varredura de 20 mV.s^{-1} .

Observando o aspecto do gráfico verificamos que a variação do potencial é suficientemente linear e os potenciais desejados estão sendo atingidos. Ao calcular o tempo necessário para realizar a varredura, foi obtido o valor de 150 s. Observando o eixo do tempo da Figura 5.3, verificamos que este tempo foi cumprido, o que indica que a velocidade de varredura está sendo respeitada.

Figura 5.3 – Variação de potencial medida no multipotenciostato e no potenciostato opto-acoplado, em seus eletrodos de trabalho em relação ao auxiliar e referência curto-circuitados para realizar voltametria cíclica com o sistema de aquisição de dados LabPC+ e DAQPad 6016, a 20 mV.s^{-1} .

Já na Figura 5.4, pode-se observar o potencial gerado pela interface microcontrolada para voltametria cíclica, medido no potenciostato opto-acoplado.

Os parâmetros de análise foram os mesmos que os definidos para o caso anterior. Observando o aspecto do gráfico verifica-se que a variação do potencial é linear, apesar de apresentar um pouco de ruído, e os valores de potencial estão sendo alcançados. Este ruído é proveniente do próprio conversor D/A.

Observando o eixo X, ainda da Figura 5.4, verificamos que este tempo de 150 s calculado foi respeitado, o que indica que a velocidade de varredura está como definida.

Figura 5.4 - Potencial medido diretamente na saída da interface microcontrolada para realizar voltametria cíclica a 20 mV.s^{-1} .

Depois, observou-se o potencial gerado pela placa USB 6215, medido no potenciostato opto-acoplado, para voltametria por pulso diferencial.

Como parâmetros de análise foram definidos: Potencial inicial de -200 mV ; Potencial final de 800 mV ; Amplitude do pulso de 50 mV ; Largura do pulso de 50 ms ; Período do pulso de 200 ms ; Tempo de espera igual a zero; e Velocidade de varredura de 20 mV.s^{-1} . O resultado obtido é mostrado na Figura 5.5.

Ao calcular o tempo necessário para realizar a varredura, foi obtido o valor de 50 s . Observando o eixo do tempo desta figura, verificamos que este tempo foi cumprido, o que indica que a velocidade de varredura está sendo respeitada.

Figura 5.5 – Variação de potencial no potenciostato opto-acoplado, em seu eletrodo de trabalho em relação ao auxiliar e referência curto-circuitados para realizar voltametria de pulso diferencial com o sistema de aquisição de dados USB 6251 a 20 mV.s^{-1} . No detalhe, os pulsos da forma de onda.

Também é importante observar se os picos estão sendo gerados conforme foi definido pelos parâmetros. Na Figura 5.6 é indicado o período de um pulso e o tempo entre pulsos medidos. Ambos os valores estão de acordo com o especificado, considerando que a largura de pulso estabelecida foi de 50 ms, valor verificado no gráfico pela diferença do período com a distância entre pulsos.

Figura 5.6 – Detalhe da variação de potencial no potenciostato opto-acoplado para realizar voltametria de pulso diferencial com o sistema de aquisição de dados USB 6251 a 20 mV.s^{-1} .

Realizados todos os procedimentos de calibração da parte eletrônica, podemos considerar que os equipamentos estão aptos para a realização de voltametrias, fornecendo dados qualitativos e até mesmo quantitativos das espécies analisadas através deles.

5.1.3 Eletrodo de Referência

O objetivo de um eletrodo de referência é prover um potencial fixo que não varie durante um experimento, isto é, que seja independente da densidade de corrente. Nos experimentos voltamétricos o potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência é controlado por um potenciostato e, como a meia célula de referência mantém um potencial fixo, qualquer mudança no potencial aplicado na célula aparece diretamente na interface eletrodo de trabalho-solução (SOUTHAMPTON ELECTROCHEMISTRY GROUP, 1985).

Uma forma de avaliar a qualidade de um eletrodo de referência é por verificação da reversibilidade do eletrodo. A calibração do eletrodo de referência é feita com a aplicação de um potencial variável no mesmo gerando uma resposta linear de corrente em relação ao potencial aplicado, cujo coeficiente linear é proporcional à corrente de troca. A corrente de troca é determinada pela taxa de reação mais lenta do processo reversível do eletrodo. Qualquer efeito de histerese observado indica uma grosseira irreversibilidade. Para fins práticos, uma histerese aceitável é da ordem de 1 a 2 μA .

Para a calibração do eletrodo de referência procedeu-se do seguinte modo: no eletrodo de trabalho do potenciostato (equipamento comercial CV-50W), posicionou-se o eletrodo de referência que se queira calibrar; em seguida curto-circuitaram-se os terminais do eletrodo referência e auxiliar e neles posicionou-se o eletrodo de referência próprio para calibrações. Colocou-se os eletrodos em uma solução 3 mol.L⁻¹ de NaCl. Variou-se então o potencial entre esses dois eletrodos de -500 a 500 mV, com velocidade de 100 mV.s⁻¹, como mostrado na Figura 5.7. Deste modo, o eletrodo de referência que se quer calibrar foi comparado com o outro eletrodo de referência e indicou a diferença de linearidade e reversibilidade entre eles.

Figura 5.7 - Avaliação da reversibilidade de um eletrodo comercial de Ag/AgCl, com varreduras entre 500 e -500 mV a 100mV.s⁻¹ em solução 3 mol.L⁻¹ de NaCl.

Por observação do gráfico da Figura 5.7 foi possível verificar o bom funcionamento do eletrodo que se desejou calibrar, em relação ao eletrodo de referência de Ag/AgCl usado para calibrações. Percebe-se que a variação entre a varredura positiva e a negativa está abaixo de micro-ampères, como desejado.

5.2 Análises Eletroquímicas

Após a construção e calibração os novos equipamentos, foi necessário verificar o funcionamento de cada um deles durante uma análise eletroquímica. Para tanto, realizou-se várias medidas voltamétricas utilizando solução de ferricianeto de potássio de diversas concentrações em meio KCl. As soluções foram preparadas com água destilada e todos os reagentes eram de grau analítico. Todas as varreduras foram realizadas em temperatura ambiente (25 ± 2 °C). Os ajustes de reta apresentados foram feitos através do programa Origin[®] versão 7.0.

5.2.1 Multipotenciostato

Com o instrumento virtual de voltametria cíclica desenvolvido para o multipotenciostato, foram realizadas quatro medidas voltamétricas, utilizando uma solução de 5 mmol.L^{-1} de ferricianeto de potássio - $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ em meio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl. Foram utilizados eletrodos comerciais sendo o auxiliar de platina, o de referência de Ag/AgCl, e o de trabalho de platina com 1,6 mm de diâmetro. O modelo esquemático da montagem experimental está indicado na Figura 5.8.

Figura 5.8 - Instrumentação utilizada nas medidas voltamétricas com o multipotenciostato.

Análises de voltametria cíclica da solução de ferricianeto de potássio foram realizadas com os seguintes parâmetros: Potencial inicial: 800 mV; Potencial máximo: 800 mV; Potencial mínimo: -200 mV, Velocidade de varredura: 50 mV.s⁻¹, Direção inicial: negativa; Intervalo de amostragem: 1 mV; Tempo de espera: 2 s; e Número de segmentos: 4.

Inicialmente, verificou-se que a resposta obtida estava com muito ruído, apesar de ser possível verificar os picos de oxidação e redução esperados para a identificação desta espécie eletroquímica. Buscando melhorar o aspecto da curva, foi acrescentado no diagrama de blocos do instrumento virtual um sub-VI responsável pelo tratamento matemático dos dados obtidos. Este sub-VI calcula a média a cada conjunto de pontos recebido pelo VI. O número de pontos depende do intervalo de amostragem e da velocidade de varredura. Assim, obtendo novos voltamogramas, foi criado o gráfico, indicado na Figura 5.9, que mostra curvas com menos ruído.

Figura 5.9 - Voltamogramas cíclicos, para soluções de 5 mmol.L⁻¹ K₃Fe(CN)₆ em 0,1 mol.L⁻¹ de KCl (eletrodo de trabalho de Pt com 1,6 mm de diâmetro) com o ajuste linear, para os quatro potenciostatos do multipotenciostato. Os parâmetros utilizados foram: Potencial máximo de 800 mV, potencial mínimo de -200 mV e velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹, para os 3º e 4º ciclos.

Depois de verificar esses voltamogramas da solução de ferricianeto de potássio com todos os potenciostatos do multipotenciostato, para verificar o funcionamento do conversor corrente-tensão dos potenciostatos e melhor avaliar a validade dos resultados obtidos, foi realizada uma análise da mesma solução com o

equipamento comercial CV50-W. A comparação deste resultado com a resposta de um dos potenciostatos (potenciostato 1) está ilustrada na Figura 5.10.

Figura 5.10 - Voltamogramas cíclicos obtidos com o multipotenciostato (potenciostato 1) e com o equipamento comercial CV-50W para a solução de 5 mmol.L⁻¹ K₃Fe(CN)₆ em 0,1 mol.L⁻¹ de KCl (eletrodo de trabalho de Pt com 1,6 mm de diâmetro). Os parâmetros utilizados foram: Potencial máximo de 800 mV, potencial mínimo de -200 mV e velocidade de varredura de 50 mV.s⁻¹, para os 3º e 4º ciclos.

Foi possível verificar que os resultados são bastante próximos. A pequena diferença verificada pode ser atribuída ao processo de estabilização do eletrodo durante as análises.

Esta comparação permite também verificar que os conversores corrente-tensão dos potenciostatos estão funcionando adequadamente, os circuitos dos potenciostatos apresentam resultados comparáveis ao de um equipamento comercial e que as medidas feitas com ele fornecem valores confiáveis.

Verificado o correto funcionamento do multipotenciostato, buscou-se construir uma curva de calibração para relacionar a concentração do ferricianeto detectado com a corrente de redução no eletrodo de platina. Esta curva de calibração permite quantificar a concentração de um analito em uma solução desconhecida. A obtenção de curvas voltamétricas de diversas concentrações permite verificar também o correto funcionamento dos ganhos de tensão dos potenciostatos, uma vez que para soluções pouco concentradas é necessária uma maior sensibilidade (maior amplificação do sinal, maior resistor de ganho) já que a concentração tem relação linear com a variação de corrente (como mostrado pela equação de Randles-Sevcik – equação 7). Qualquer deslinearidade indicaria que a variação do resistor de ganho

não teria o comportamento linear esperado, como foi previamente assumido depois das calibrações.

Figura 5.11 - Voltamogramas cíclicos de diversas concentrações da solução de $K_3Fe(CN)_6$ em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl feitas com o potenciostato 1 do multipotenciostato (eletrodo de trabalho de Pt com 1,6 mm de diâmetro). A concentração foi variada por sucessivas diluições. Os parâmetros utilizados foram: Potencial máximo de 800 mV, potencial mínimo de -200 mV e velocidade de varredura de 50 mV.s^{-1} , para os 3º e 4º ciclos.

Partiu-se de uma solução 10 mmol.L^{-1} de ferricianeto de potássio. Em seguida foram realizadas sucessivas diluições dessa solução para obter as diversas concentrações apresentadas. Como pode ser verificado, cada valor corresponde à metade da concentração imediatamente superior. Depois de obtido o voltamograma do multipotenciostato, foi feita a medição através do equipamento comercial, para que as curvas de calibração pudessem ser comparadas. Os resultados obtidos estão indicados na Figura 5.11 e na Figura 5.12.

Figura 5.12 - Curva de calibração da concentração de ferricianeto em relação à corrente catódica de pico medida em 160 mV dos voltamogramas obtidos para diversas concentrações da Figura 5.11.

Esta curva demonstrou que a intensidade de corrente catódica medida em um potencial de 160 mV está linearmente correlacionada com a concentração de ferricianeto, seguindo a equação: $I_p (\mu A) = 6,95 C$ ($C = \text{mmol.L}^{-1}$, $r = 0,99853$). Os ganhos do circuito utilizados nestes experimentos foram 100 $\mu A/V$ e 10 $\mu A/V$, ajustados de acordo com o máximo de corrente medida.

5.2.2 Potenciostato Opto-acoplado

5.2.2.1 Voltametria Cíclica

Utilizando eletrodo comercial de platina, com 1,6 mm de diâmetro, foi realizada uma medida inicial por voltametria cíclica da solução de 6,7 mmol.L⁻¹ de ferricianeto de potássio com o potenciostato opto-acoplado com os seguintes parâmetros: Potencial inicial: 800 mV; Potencial máximo: 800 mV; Potencial mínimo: -200 mV, Velocidade: 20 mV.s⁻¹, Direção inicial: negativa; Intervalo de amostragem: 1 mV; Tempo de espera: 2 s; e Número de segmentos: 4. A instrumentação utilizada nesses experimentos está indicada na Figura 5.13.

Figura 5.13 - Instrumentação utilizada nas medidas voltamétricas com o potenciostato opto-acoplado.

Todo o sistema de detecção, exceto a célula eletroquímica, foi colocado dentro de uma gaiola de Faraday para impedir que o ruído proveniente do meio ambiente pudesse interferir no circuito.

Seguindo o modo anteriormente utilizado, para avaliar os resultados, foi feita a mesma análise utilizando o equipamento comercial CV-50W e o resultado obtido é exibido na Figura 5.14.

Figura 5.14 - Voltamogramas cíclicos obtidos com o potenciostato opto-acoplado e com o equipamento comercial CV-50W para a solução de $6,7 \text{ mmol.L}^{-1} \text{ K}_3\text{Fe(CN)}_6$ em meio $\text{KCl } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e utilizando um eletrodo de trabalho de Pt com 1,6 mm de diâmetro. Os parâmetros utilizados foram: Potencial máximo de 800 mV, potencial mínimo de -200 mV e velocidade de 20 mV.s^{-1} , para os 3º e 4º ciclos.

Uma vez verificado que o resultado fornecido pelo potenciostato opto-acoplado é quase idêntico ao fornecido pelo equipamento comercial, prosseguiu-se com as medições, agora variando a concentração da solução de ferricianeto, Figura 5.15, e construiu-se a curva de calibração do ferricianeto de potássio em função da corrente do pico de redução, observada no gráfico da Figura 5.16.

A solução utilizada nessas medições partiu de uma solução $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl (5 mL), medido com uma pipeta volumétrica, seguida de sucessivas adições de 50 μL de uma solução de ferricianeto de potássio 100 mmol.L^{-1} através de um pipetador automático de volume variável. O cálculo da concentração final considerou o volume total da solução e a quantidade de ferricianeto adicionado, seguindo a equação:

$$m_f = \left(\frac{m_a \cdot v_a}{v_s + v_a} \right) + m_i \quad (8)$$

onde m_a é a quantidade em mol.L^{-1} de ferricianeto adicionado, v_a é o volume adicionado em L, v_s é o volume da solução antes da adição em L, m_i é a concentração da solução antes da adição em mol.L^{-1} e m_f é a concentração em mol.L^{-1} final da solução. Por este método facilitar a variação da concentração dentro dos limites utilizados, foi possível aumentar a quantidade de pontos na reta de calibração.

Figura 5.15 - Voltamogramas cíclicos obtidos com o potenciostato opto-acoplado utilizando um eletrodo de trabalho de Pt com 1,6 mm de diâmetro para diversas concentrações de uma solução de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ em meio KCl 0,5 mol.L^{-1} . A concentração foi variada por sucessivas adições. Os parâmetros utilizados foram: Potencial máximo de 800 mV, potencial mínimo de -200 mV e velocidade de 20 mV.s^{-1} , para os 3º e 4º ciclos.

Foram realizadas sete adições, como mostra a Figura 5.15, que deram origem a curva de calibração da Figura 5.16. Após cada adição, a solução foi homogeneizada utilizando um agitador magnético com velocidade de 500 rpm durante 30 s. Após cada voltamograma obtido com o potenciostato opto-acoplado, um outro voltamograma foi medido com o equipamento comercial para que a reta de calibração pudesse ser comparada entre os dois equipamentos.

Assim, demonstrou-se que a intensidade de corrente catódica medida está linearmente correlacionada com a concentração de ferricianeto seguindo a equação: $I_p (\mu\text{A}) = 2,46 C$ ($C = \text{mmol.L}^{-1}$, $r = 0,99872$). A possibilidade deste circuito de fornecer informações quantitativas pode ser verificada na curva de calibração da corrente em função da concentração e os resultados podem ser comparados com os fornecidos pelo equipamento comercial, indicando o funcionamento adequado do circuito para detectar correntes da ordem de grandeza de micro-ampère.

Figura 5.16 - Curva de calibração da concentração de ferricianeto em relação aos valores máximos das correntes catódicas medidos em 210 mV dos voltamogramas de variação da concentração da Figura 5.15.

Como mostrado pela equação de Randles-Sevcik, equação 7, a corrente de pico também tem relação linear com o quadrado da velocidade de varredura para macroeletrodos. A fim de confirmar se essa relação se aplica ao processo de oxidação-redução do ferricianeto, foi variada a velocidade de varredura das medidas voltamétricas de 4 a 64 mV.s^{-1} , Figura 5.17, e construída uma curva de calibração da corrente do pico de redução em função do quadrado da velocidade de varredura, mostrado na Figura 5.18.

Figura 5.17 - Voltamogramas cíclicos obtidos com o potenciostato opto-acoplado utilizando um eletrodo de trabalho de Pt com 1,6 mm de diâmetro para diversas velocidades de varredura me uma solução de 10 mmol.L^{-1} de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ em meio $\text{KCl } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. Os parâmetros utilizados foram: Potencial máximo de 800 mV, potencial mínimo de -200 mV, para os 3° e 4° ciclos.

Para facilitar os cálculos, foram escolhidos valores de velocidade de varredura cuja raiz quadrada fosse um número inteiro. O mesmo foi feito com o equipamento comercial, para ser possível comparar os resultados obtidos.

Este teste demonstrou que a intensidade de corrente catódica medida no potencial de 211 mV está linearmente correlacionada com o quadrado da velocidade de varredura, seguindo a equação: $I_p (\mu A) = 4,38 (v^{1/2})$ ($v = \text{mV.s}^{-1}$, $r = 0,99983$). Apesar de a altura da corrente de pico não ser tão alta quanto a apresentada pelo equipamento comercial, a curva é linear, como se queria demonstrar. Essa variação de altura pode ter ocorrido devido a pequenas variações não observadas no sinal gerado para as diversas velocidades de varredura.

Figura 5.18 - Curva de calibração da raiz quadrada da velocidade de varredura em relação aos valores máximos das correntes catódicas medidos em 211 mV dos voltamogramas da Figura 5.17.

Utilizando agora um microeletrodo de platina, com 10 μm de diâmetro, foi realizada uma medida de voltametria cíclica da solução de ferricianeto de potássio, utilizando os mesmos parâmetros das medidas anteriores. O objetivo dessa análise foi verificar se com este potenciostato seria possível medir correntes da ordem de nano-ampères, o que não foi possível com os potenciostatos do multipotenciostato. A comparação com o voltamograma fornecido pelo equipamento comercial é exibida na Figura 5.19.

Este potenciostato, com os cuidados tomados para impedir a interferência do ruído eletrônico, permitiu a detecção de nano-ampères, que não havia sido possível anteriormente com o multipotenciostato sem as isolações.

Figura 5.19 - Voltamogramas cíclicos obtidos com o potenciostato opto-acoplado e com o equipamento comercial CV-50W para a solução de $6,7 \text{ mmol.L}^{-1} \text{ K}_3\text{Fe(CN)}_6$ em meio KCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e utilizando um eletrodo de trabalho de Pt de $10 \text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro. Os parâmetros utilizados foram: Potencial máximo de 800 mV , potencial mínimo de -200 mV e velocidade de 20 mV.s^{-1} , para os 2 primeiros ciclos.

Diante desse resultado, buscou-se variar a concentração da solução de ferricianeto de potássio, do mesmo modo de adição como apresentado anteriormente, para novamente obter a curva de calibração da corrente em função da concentração de ferricianeto. Os resultados dessas medidas estão indicados na Figura 5.20

Figura 5.20 - Voltamogramas cíclicos obtidos utilizando o potenciostato opto-acoplado com eletrodo de trabalho de Pt com $10 \text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro para diversas concentrações de uma solução de $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$ em meio KCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. A concentração foi variada por sucessivas adições. Os parâmetros utilizados foram: Potencial máximo de 800 mV , potencial mínimo de -200 mV e velocidade de varredura de 20 mV.s^{-1} , para os 2 primeiros ciclos.

Observando agora a curva de calibração da Figura 5.21, é possível verificar a relação linear da corrente de pico em função da concentração, para o potencial de -25 mV é dado pela equação: $I_p \text{ (nA)} = 1,40 C$ ($C = \text{mmol.L}^{-1}$, $r = 0,99772$). Com isso,

pode-se verificar que além de medir correntes da ordem de nano-ampères, este potenciostato manteve a linearidade da relação entre a corrente e a concentração, como também o faz o equipamento comercial.

No equipamento comercial utilizado para as comparações, foi necessário utilizar um pré-amplificador cujo ganho tem que ser levado em conta para se obter a corrente real. No caso do potenciostato opto-acoplado isso não é necessário, já que a medida de corrente é feita diretamente, independente de sua ordem de grandeza.

Figura 5.21 - Curva de calibração da concentração de ferricianeto em relação aos valores máximos das correntes catódicas medidos em -25 mV para os voltamogramas da Figura 5.20.

Essa maior sensibilidade do circuito amplia a aplicabilidade deste equipamento na detecção de analitos de interesse nas áreas de ambiental e bioquímica.

5.2.2.2 Voltametria por Pulso Diferencial

Utilizando eletrodo convencional de platina, com 1,6 mm de diâmetro, foi realizada uma medida inicial por voltametria de pulso diferencial da solução de 6,7 mmol.L⁻¹ de ferricianeto de potássio utilizando o potenciostato opto-acoplado com os seguintes parâmetros: Potencial inicial: -200 mV; Potencial final: 800 mV; Amplitude do pulso: 50 mV, Velocidade: 20 mV.s⁻¹, Largura do pulso: 50 ms; Período do pulso: 200 ms; Largura de amostragem: 17 ms; e Tempo de espera: 2 s.

Todo o sistema de detecção, exceto a célula eletroquímica, foi colocado dentro de uma gaiola de Faraday para impedir que o ruído proveniente do meio ambiente pudesse interferir no circuito. Seguindo o modo anteriormente utilizado, para avaliar os resultados, foi feita a mesma análise utilizando o equipamento comercial CV-50W. O resultado obtido é exibido na Figura 5.22.

Figura 5.22 - Voltamogramas por pulso diferencial obtidos com o potenciostato opto-acoplado e com o equipamento comercial CV-50W para a solução de $6,7 \text{ mmol.L}^{-1} \text{ K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ em meio KCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e utilizando um eletrodo de trabalho de Pt de $1,6 \text{ mm}$ de diâmetro. Os parâmetros utilizados foram: Potencial inicial de -200 mV , potencial final de 800 mV e velocidade de 20 mV.s^{-1} .

Essa pequena diferença pode ter relação com a forma de geração dos pulsos desta técnica. Os pulsos gerados pela placa DAQ são gerados de maneira analógica, em que os pulsos são superpostos a uma rampa linearmente crescente, diferentemente de equipamentos digitais, onde os pulsos são superpostos a uma rampa de potencial em forma de degraus, como mostrado na Figura 5.23.

Figura 5.23 - Representação esquemática da aplicação de potencial em função do tempo em voltametria de pulso diferencial. a) em instrumentos analógicos, b) em instrumentos digitais (ALEIXO, 2003).

Uma vez verificado que o resultado fornecido pelo potenciostato opto-acoplado é parecido com o fornecido pelo equipamento comercial, prossegui-se com

as medições, agora variando a concentração da solução de ferricianeto, Figura 5.24, e construiu-se a curva de calibração do ferricianeto de potássio em função da corrente do pico, observados no gráfico da Figura 5.25.

Figura 5.24 - Voltamogramas por pulso diferencial obtidos utilizando o potenciostato opto-acoplado com eletrodo de trabalho de Pt com 1,6 mm de diâmetro para diversas concentrações de uma solução de $K_3Fe(CN)_6$ em meio KCl $0,5\text{ mol.L}^{-1}$. A concentração foi variada por sucessivas adições. Os parâmetros utilizados foram: Potencial inicial de -200 mV , potencial final de 800 mV e velocidade de varredura de 20 mV.s^{-1} .

Esta curva demonstrou que a intensidade de corrente de pico, está linearmente correlacionada com o quadrado da velocidade de varredura, seguindo a equação: $I_p (\mu A) = 11,2 C$ ($C = \text{mmol.L}^{-1}$, $r = -0,99247$). Isto está de acordo com a equação 6, que mostra a relação linear entre a concentração da espécie eletroativa e a corrente de pico.

Figura 5.25 - Curva de calibração da concentração de ferricianeto em relação aos valores máximos das correntes medidos em 224 mV para os voltamogramas da Figura 5.24.

Utilizando agora um microeletrodo de platina, com $10\text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro, foi realizada uma medida de voltametria por pulso diferencial da solução de ferricianeto

de potássio, utilizando os mesmos parâmetros de medida anteriores. O objetivo dessa análise foi verificar se desse modo também seria possível medir correntes da ordem de nano-ampères. A comparação com o voltamograma fornecido pelo equipamento comercial é exibida na Figura 5.26.

Figura 5.26 - Voltamogramas por pulso diferencial obtidos com o potenciostato opto-acoplado e com o equipamento comercial CV-50W para a solução de $6,7 \text{ mmol.L}^{-1} \text{ K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ em meio $\text{KCl } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e utilizando um eletrodo de trabalho de Pt de $10 \text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro. Os parâmetros utilizados foram: Potencial inicial de -200 mV , potencial final de 800 mV e velocidade de 20 mV.s^{-1} .

Diante desse resultado, buscou-se variar a concentração da solução de ferricianeto de potássio, do mesmo modo de adição como apresentado anteriormente, para novamente obter a curva de calibração da corrente em função da concentração de ferricianeto. Os resultados dessas medidas estão indicados na Figura 5.27.

Figura 5.27 - Voltamogramas por pulso diferencial obtidos utilizando o potenciostato opto-acoplado com eletrodo de trabalho de Pt com $10 \text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro para diversas concentrações de uma solução de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ em meio $\text{KCl } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. A concentração foi variada por sucessivas adições. Os parâmetros utilizados foram: Potencial inicial de -200 mV , potencial final de 800 mV e velocidade de varredura de 20 mV.s^{-1} .

Observando agora a curva de calibração da Figura 5.28, é possível verificar a relação linear da corrente de pico em função da concentração, dado pela equação: $I_p \text{ (nA)} = 0,895 C$ ($C = \text{mmol.L}^{-1}$, $r = -0,98554$). Com isso, pode-se verificar que além de medir correntes da ordem de nano-ampères, este potenciostato manteve a linearidade da relação entre a corrente e a concentração, como também faz o equipamento comercial.

Figura 5.28 - Curva de calibração da concentração de ferricianeto em relação aos valores máximos das correntes medidos em 224 mV para os voltamogramas da Figura 5.27.

Para verificar a influência da modificação dos parâmetros da voltametria por pulso diferencial sobre o formato do pico de ferricianeto, foram feitas medidas voltamétricas com os parâmetros indicados na Tabela 8. Esses valores foram utilizados no trabalho de FONTES et al. (1999).

Tabela 8 - Parâmetros utilizados nas medidas por voltametria de pulso diferencial.

Parâmetros	Condição	
	A	B
Velocidade de varredura (mV.s^{-1})	12	20
Amplitude do pulso (mV)	75	50
Largura do pulso (ms)	80	50
Período do pulso (ms)	400	200
Largura de amostragem (ms)	17	
Limites de potencial (mV)	-200 a +800	

Foram utilizados o potenciostato opto-acoplado e o equipamento comercial CV-50W para comparação dos resultados, mostrados na Figura 5.29 e na Figura 5.30. O eletrodo de trabalho utilizado foi o de Pt de 1,6 mm de diâmetro e a solução continha 10 mmol.L^{-1} de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ em $\text{KCL } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$.

Figura 5.29 - Voltamogramas por pulso diferencial obtidos com o equipamento comercial CV-50W para a solução de 10 mmol.L⁻¹ K₃Fe(CN)₆ em meio KCl 0,5 mol.L⁻¹ e utilizando um eletrodo de trabalho de Pt de 1,6 mm de diâmetro. Os parâmetros utilizados foram variados para verificar possíveis mudanças nas características do pico.

Observando a Figura 5.29, podemos verificar que a modificação dos parâmetros faz com que o pico, para uma mesma solução de ferricianeto, apresentasse a altura maior para os parâmetros da *condição A* que para a *condição B*.

Figura 5.30 – Voltamogramas por pulso diferencial obtidos com o potenciostato opto-acoplado para a solução de 10 mmol.L⁻¹ K₃Fe(CN)₆ em meio KCl 0,5 mol.L⁻¹ e utilizando um eletrodo de trabalho de Pt de 1,6 mm de diâmetro. Os parâmetros utilizados foram variados para verificar possíveis mudanças nas características do pico.

Observando agora a Figura 5.30, podemos verificar que a modificação dos parâmetros também fez com que o pico de ferricianeto apresentasse a altura maior para os parâmetros da *condição A* que para a *condição B*. Isto indica que a variação dos parâmetros de análise quando se utiliza o potenciostato opto-acoplado também reflete modificações no voltamograma compatíveis com as modificações observadas através de um equipamento comercial.

5.2.2.3 Influência do Isolamento de Ruídos

Para verificar a importância da blindagem eletromagnética do circuito do potenciostato, foram medidos voltamogramas cíclicos de uma solução 10 mmol.L⁻¹ de ferricianeto de potássio em meio KCL 0,5 mol.L⁻¹, com eletrodo de Pt de 1,6 mm de diâmetro, dentro e fora de uma gaiola de Faraday. O resultado é mostrado na Figura 5.31. Foram utilizados os seguintes parâmetros: Potencial inicial: 800 mV; Potencial máximo: 800 mV; Potencial mínimo: -200 mV, Velocidade: 20 mV.s⁻¹, Direção inicial: negativa; Intervalo de amostragem: 1 mV; Tempo de espera: 2 s; e Número de segmentos: 2.

Figura 5.31 - Voltamogramas cíclicos obtidos com o potenciostato opto-acoplado dentro e fora da blindagem eletromagnética para a solução de 10 mmol.L⁻¹ K₃Fe(CN)₆ em meio KCL 0,5 mol.L⁻¹ e utilizando um eletrodo de trabalho de Pt com 1,6 mm de diâmetro. Os parâmetros utilizados foram: Potencial máximo de 800 mV, potencial mínimo de -200 mV e velocidade de 20 mV.s⁻¹, para os 2 primeiros ciclos.

Verifica-se que o sinal fica distorcido devido ao ruído que chega ao conversor corrente-tensão do potenciostato, dificultando uma adequada observação do comportamento eletroquímico da solução.

Para demonstrar a influência da isolamento eletromagnética do ruído através dos acopladores ópticos, foram realizadas medidas por voltametria cíclica de uma solução 5 mmol.L⁻¹ de ferricianeto de potássio em meio KCL 0,5 mol.L⁻¹, com eletrodo de Pt de 10 µm de diâmetro, com potenciostatos com e sem o acoplamento. O resultado é mostrado na Figura 5.32 e na Figura 5.33.

Figura 5.32 - Voltamogramas cíclicos obtidos com um potenciostato sem o opto-acoplamento para a solução de $5 \text{ mmol.L}^{-1} \text{ K}_3\text{Fe(CN)}_6$ em meio $\text{KCl } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e utilizando um eletrodo de trabalho de Pt de $10 \text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro. Os parâmetros utilizados foram: Potencial máximo de 800 mV , potencial mínimo de -200 mV e velocidade de 20 mV.s^{-1} , para os 2 primeiros ciclos.

Foram utilizados os seguintes parâmetros: Potencial inicial: 800 mV ; Potencial máximo: 800 mV ; Potencial mínimo: -200 mV , Velocidade: 20 mV.s^{-1} , Direção inicial: negativa; Intervalo de amostragem: 1 mV ; Tempo de espera: 2 s ; e Número de segmentos: 2.

Figura 5.33 - Voltamogramas cíclicos obtidos com um potenciostato com o opto-acoplamento para a solução de $5 \text{ mmol.L}^{-1} \text{ K}_3\text{Fe(CN)}_6$ em meio $\text{KCl } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e utilizando um eletrodo de trabalho de Pt de $10 \text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro. Os parâmetros utilizados foram: Potencial máximo de 800 mV , potencial mínimo de -200 mV e velocidade de 20 mV.s^{-1} , para os 2 primeiros ciclos.

Sem o acoplamento óptico não foi possível medir correntes da ordem de nano-ampère, resultando em um voltamograma que apresentava somente ruído. Já com o acoplamento óptico, todo esse ruído não influencia na medida de corrente e é possível verificar a resposta eletroquímica da solução no voltamograma.

5.2.3 Interface Microcontrolada

Com o instrumento virtual de voltametria cíclica desenvolvido para a interface microcontrolada e o potenciostato opto-acoplado, foi realizada uma medida voltamétrica com utilizando uma solução de 94,6 mmol.L⁻¹ de ferricianeto de potássio - K₃Fe(CN)₆ em 0,5 mol.L⁻¹ de KCl. Foram utilizados eletrodo auxiliar de platina, eletrodo de referência de Ag/AgCl, e eletrodo de trabalho de platina com 1,6 mm de diâmetro. A instrumentação utilizada neste experimento está indicada na Figura 5.34. Todo o sistema de detecção com a interface, exceto a célula eletroquímica, foi colocado dentro de uma gaiola de Faraday para impedir que o ruído proveniente do meio ambiente pudesse interferir no circuito.

Figura 5.34 - Instrumentação utilizada nas medidas voltamétricas com o potenciostato opto-acoplado e a interface microcontrolada.

Análises de voltametria cíclica da solução de ferricianeto de potássio foram realizadas com os seguintes parâmetros: Potencial inicial: 800 mV; Potencial máximo: 800 mV; Potencial mínimo: -200 mV, Velocidade de varredura: 20 mV.s⁻¹, Direção inicial: negativa; Intervalo de amostragem: 1 mV; Tempo de espera: 2 s; e Número de segmentos: 4.

Inicialmente, verificou-se que a resposta obtida estava com muito ruído, apesar de ser possível verificar os picos de oxidação e redução. Esse ruído é proveniente dos conversores A/D e D/A da interface e isso pode ser percebido por

ser possível medir correntes da ordem de nano-ampère, com demonstrado na Figura 5.38. Buscando melhorar o aspecto da curva, foi feita uma suavização através do programa Origin® versão 7.0.

Se esse ruído observado fosse proveniente do potenciostato, não conseguiríamos distinguir o perfil do voltamograma para o microeletrodo, como aconteceu com o multipotenciostato, uma vez que o ruído seria amplificado e enviado ao conversor A/D. Neste caso, o ruído ocorre devido ao conversor A/D, pois o sinal de corrente amplificado no potenciostato não é ruidoso e um perfil típico de corrente é identificado.

Outra dificuldade enfrentada ocorreu em relação à seleção de sensibilidade. A resistência máxima oferecida entre cada canal pelo CI de multiplexação utilizado foi de 50 K Ω , medida experimentalmente. Porém, os resistores de sensibilidade utilizados apresentam valores que variam de 1 K Ω a até 10 M Ω . Para valores altos de sensibilidade, a resistência medida entre os terminais do CI correspondia a de todos os outros resistores em paralelo, o que é indesejado para o potenciostato. Também se verificou que o uso desse CI, juntamente com o potenciostato opto-acoplado, fez com que fosse quebrada a isolamento galvânica dos terras dos dois circuitos. Assim, nessas medidas, a seleção de sensibilidade do potenciostato opto-acoplado foi feita manualmente, como nas medições feitas utilizando as placas de aquisição de dados comerciais.

Como comparação, a mesma medida voltamétrica foi feita com o equipamento comercial e os dois resultados são mostrados na Figura 5.35.

Uma vez verificado que o resultado fornecido pelo potenciostato opto-acoplado com a interface microcontrolada é comparável ao fornecido pelo equipamento comercial, prossegui-se com as medições, agora variando a concentração da solução de ferricianeto, Figura 5.36, e construiu-se a curva de calibração do ferricianeto de potássio em função da corrente do pico de redução, observados no gráfico da Figura 5.37.

Figura 5.35 - Voltamogramas cíclicos obtidos com o potenciostato opto-acoplado, utilizando a interface microcontrolada, e com o equipamento comercial CV-50W para a solução de $94,6 \text{ mmol.L}^{-1}$ $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ em meio $\text{KCl } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e utilizando um eletrodo de trabalho de Pt com 1,6 mm de diâmetro. Os parâmetros utilizados foram: Potencial máximo de 800 mV, potencial mínimo de -200 mV e velocidade de 20 mV.s^{-1} , para os 3° e 4° ciclos.

A solução utilizada nessas medições partiu de uma solução de 10 mmol.L^{-1} de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ em meio $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de KCl (2 mL), medido com uma pipeta volumétrica, seguida de sucessivas adições de 500 μL de uma solução de ferricianeto de potássio 100 mmol.L^{-1} através de um pipetador automático de volume variável.

Figura 5.36 - Voltamogramas cíclicos obtidos com o potenciostato opto-acoplado, juntamente pela interface microcontrolada, utilizando um eletrodo de trabalho de Pt com 1,6 mm de diâmetro para diversas concentrações de uma solução de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ em meio $\text{KCl } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. A concentração foi variada por sucessivas adições. Os parâmetros utilizados foram: Potencial máximo de 800 mV, potencial mínimo de -200 mV e velocidade de 20 mV.s^{-1} , para os 3° e 4° ciclos.

Foram realizadas sete adições, como mostra a Figura 5.36, que deram origem a curva de calibração da Figura 5.37. Após cada adição, a solução foi homogeneizada utilizando um agitador magnético com velocidade de 500 rpm

durante 30 s. Após cada voltamograma obtido com o potenciostato opto-acoplado, um outro voltamograma foi medido com o equipamento comercial para que a reta de calibração de calibração pudesse ser comparada entre os dois equipamentos.

Figura 5.37 - Curva de calibração da concentração de ferricianeto em relação aos valores máximos das correntes catódicas medidos em 215 mV dos voltamogramas da Figura 5.36.

Assim, demonstrou-se que a intensidade de corrente catódica medida está linearmente correlacionada com a concentração de ferricianeto seguindo a equação: $I_p (\mu A) = 1,56 C$ ($C = \text{mmol.L}^{-1}$, $r = 0,99294$). Podemos considerar o funcionamento adequado do circuito de interface microcontrolada com o potenciostato opto-acoplado de aplicar corretamente o método de detecção por voltametria cíclica, sendo capaz de detectar correntes da ordem de grandeza de micro-ampère e fornecer curvas de calibração.

Utilizando agora um microeletrodo de platina, com 10 µm de diâmetro, foi realizada uma medida de voltametria cíclica da solução de ferricianeto de potássio, utilizando os mesmos parâmetros de medida anteriores. O objetivo dessa análise foi verificar se com este interface também seria possível medir correntes da ordem de nano-ampères. A comparação com o voltamograma fornecido pelo equipamento comercial é exibida na Figura 5.38.

Figura 5.38 - Voltamogramas cíclicos obtidos com o potenciostato opto-acoplado, utilizando a interface microcontrolada, e com o equipamento comercial CV-50W para a solução de $94,6 \text{ mmol.L}^{-1} \text{ K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ em meio $\text{KCl } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e utilizando um eletrodo de trabalho de Pt com $10 \text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro. Os parâmetros utilizados foram: Potencial máximo de 800 mV , potencial mínimo de -200 mV e velocidade de 20 mV.s^{-1} , para os 2 primeiros ciclos.

Diante desse resultado, buscou-se variar a concentração da solução de ferricianeto de potássio, do mesmo modo de adição como apresentado anteriormente, pra novamente obter a curva de calibração da corrente em função da concentração de ferricianeto. Os resultados dessas medidas estão indicados na Figura 5.39.

Figura 5.39 - Voltamogramas cíclicos obtidos com o potenciostato opto-acoplado, controlado pela interface microcontrolada, utilizando um eletrodo de trabalho de Pt com $10 \text{ }\mu\text{m}$ de diâmetro para diversas concentrações de uma solução de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ em meio $\text{KCl } 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. A concentração foi variada por sucessivas adições. Os parâmetros utilizados foram: Potencial máximo de 800 mV , potencial mínimo de -200 mV e velocidade de 20 mV.s^{-1} , para os 2 primeiros ciclos.

Observando agora a curva de calibração da Figura 5.40, é possível verificar a relação linear da corrente de pico em função da concentração, medido no potencial

de -25 mV, dado pela equação: I_p (nA) = 0,672 C (C = mmol.L⁻¹, $r = 0,99174$), compatível com a apresentada pelo equipamento comercial.

Figura 5.40 - Curva de calibração da concentração de ferricianeto em relação aos valores máximos das correntes catódicas medidos em -25 mV dos voltamogramas da Figura 5.39.

Esses resultados mostram que a interface microcontrolada, juntamente com o potenciostato opto-acoplado, também permite realizar medidas por voltametria cíclica com macro e microeletrodos, do mesmo modo como foi conseguido com as interfaces comerciais utilizadas.

6 CONCLUSÕES

Foi iniciado o trabalho buscando-se criar um equipamento portátil de detecção, o multipotenciostato. Sua interface foi feita utilizando um computador com um sistema de aquisição de dados comercial. Os resultados apresentados por este sistema, utilizando técnicas eletroquímicas de voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial, demonstraram sinais comparáveis aos obtidos por equipamentos comerciais, porém com limites de detecção de correntes em torno de micro-ampères. Foi construída a curva de calibração da corrente de pico em função da concentração, demonstrando a capacidade de quantificação do soluto em solução do sistema apresentado.

O potenciostato opticamente isolado surgiu devido à necessidade de se medir correntes de nano-ampères, abaixo do limite do multipotenciostato. Para isso, isolou-se o circuito do potenciostato com acopladores ópticos, além de outros cuidados para a redução dos ruídos que afetam o circuito eletrônico. Os resultados apresentados nas diversas medidas eletroquímicas realizadas, pelas duas técnicas voltamétricas citadas, apresentaram-se todos compatíveis aos obtidos através de um equipamento comercial. Foram utilizados dois eletrodos de trabalhos de tamanhos diferentes, para possibilitar medições de correntes da ordem de micro e nano-ampères. Foram construídas curvas de calibração pelas duas técnicas voltamétricas citadas, com os dois tamanhos de eletrodos, também indicando a capacidade de quantificação do soluto em solução do sistema apresentado. Além destas curvas, foi construída uma curva que relaciona a corrente de pico com a velocidade de varredura, demonstrando que o comportamento eletroquímico da solução utilizada corresponde à equação Randles-Sevcik. Outro conjunto de curvas mostra que a modificação dos parâmetros utilizados nas medidas por voltametria por pulso diferencial muda as características do pico de corrente da mesma forma no potenciostato e no equipamento comercial. Finalmente, alguns gráficos foram construídos a fim de ilustrar a influência dos diversos tipos de isolamento elétrica utilizados no sinal eletroquímico medido.

Para completar o sistema de detecção eletroquímica, de forma a torná-lo portátil, foi desenvolvido um sistema de aquisição microcontrolado dedicado, utilizando um microcontrolador PIC. Este microcontrolador foi programado para realizar voltametria cíclica e conectar-se com o computador através de uma interface serial. Para realizar as medidas eletroquímicas, foi utilizado o potenciostato opto-acoplado desenvolvido e também os dois eletrodos de trabalho de tamanhos diferentes. Apesar de verificada a presença de ruído oriundo dos conversores analógico-digitais, foi possível medir correntes da ordem de micro e de nano-ampères. Os resultados mostraram-se comparáveis aos obtidos pelo equipamento comercial e também foram construídas curvas de calibração.

Todas as medidas foram interfaceadas no computador portátil através de instrumentos virtuais desenvolvidos especialmente para essas medidas eletroquímicas, exibindo os voltamogramas no momento em que as medidas eram realizadas e posteriormente salvando os valores juntamente com os parâmetros das análises.

6.1 Trabalhos Futuros

Como complementação deste trabalho, está sendo desenvolvida uma interface em um *Personal Digital Assistance* (PDA), para tornar ainda mais fácil a portabilidade de todo esse sistema de detecção. Outras técnicas eletroquímicas também poderão ser programadas no microcontrolador, aumentando a sua aplicabilidade.

Na interface microcontrolada, poderá ser incorporado filtros nas entradas e saídas analógicas, permitindo obter uma melhor qualidade de sinal sem a necessidade de tratamentos matemáticos. Uma segunda opção para lidar com esse ruído seria a utilização de um CI com função *sample and hold*, o que permitiria a leitura de sinal em momentos adequados, com menos ruído. Outros métodos de seleção de sensibilidade podem ser empregados para automatizá-la utilizando, por

exemplo, potenciômetros digitais ou relês, que permitiram a seleção automática da sensibilidade sem comprometer a isolamento galvânica.

Em relação ao circuito de potenciostato opto-acoplado, outras configurações de opto-acoplamento podem ser construídas, a fim de aumentar o limite de detecção para a medição de correntes ainda menores. Para diminuir ainda mais o tamanho e facilitar a sua movimentação, este circuito poderá ser construído com componentes SMD.

Em relação ao multipotenciostato, toda a isolamento utilizada no potenciostato opto-acoplado poderá ser utilizada em seus potenciostatos individuais, permitindo assim que através dele se meça correntes da ordem de nano-ampère. Um sistema dedicado de interface microcontrolada também poderá ser desenvolvido para controlar simultaneamente todos os potenciostatos.

Em relação aos instrumentos virtuais, pode-se criar novas interfaces permitindo a utilização de técnicas como potenciometria e amperometria, além de implementar um controle individual de cada potenciostato do multipotenciostato, permitindo utilizar toda a potencialidade do equipamento.

REFERÊNCIAS

ALEIXO, L. M. **Voltametria: conceitos e técnicas**. Disponível em: <http://www.chemkeys.com/bra/ag/tda_8/vcet_14/vcet_14.htm>. Acesso em: março de 2003.

AVDIKOS, E. M.; PRODRONIDIS, M. I.; EFSTATHIOU, C. E. Construction and analytical applications of a palm-sized microcontroller-based amperometric analyzer. **Sensors and Actuators B**, v. 107, p. 372–378, 2005.

BANK ELEKTRONIK, **Potentiostats**. Disponível em: <<http://www.bank-ic.de/support/download/doku/potstae2.pdf>>. Acesso em: junho 2006.

BENI, V.; OGURTSOV, V. I.; BAKUNIN, N. V.; ARRIGAN, D. W. M.; Hill; M. Development of a portable electroanalytical system for the stripping voltammetry of metals: Determination of copper in acetic acid soil extracts. **Analytica Chimica Acta**, v. 552, p. 190-200, 2005.

BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry – principles, methods, and applications**. New York: Oxford University Press, 1993.

BUFFLE, J.; TEECIER-WAEBER, M-L. Voltammetric environmental trace-metal analysis and speciation: from laboratory to in situ measurements. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 24, p. 172-191, 2005.

CADSOFT On-line: Home of the Eagle layout editor. Contém informações e bibliotecas para o programa EAGLE 4.11. Disponível em: <<http://www.cadsoftusa.com>>. Acesso em: abril de 2006.

CANZIAN, E. **Apostila de comunicação serial RS-232**. CNZ, 2000.

CARDOSO, J. L. **Desenvolvimento de um instrumento virtual aplicado a um potenciostato para detecção eletroquímica**. 2003. 58f. Trabalho de Graduação (Graduação em Materiais, Processos e Componentes Eletrônicos), FATEC, São Paulo, 2003.

CARVALHO, L. M.; NASCIMENTO, P. C.; BOHRER, D. Especificação analítica de compostos de arsênio empregando métodos voltamétricos e polarográficos: uma revisão comparativa de suas principais vantagens e aplicações. **Química Nova**, v. 27, p. 261-269, 2004.

CATTRALL, R. W. **Chemical sensors**. New York: Oxford University Press, 1997. 74p.

CHEN, G.; ZHANG, L.; ZHU, Y. Determination of glycosides and sugars in Moutan Cortex by capillary electrophoresis with electrochemical detection. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 41, p. 129–134, 2006.

COTTIS, R. A.; LLEWELLYN, A. **Electrochemical Noise**. University of Manchester Institute of Science and Technology. p. 1-9. 2004. Disponível em: <<http://www.cp.umist.ac.uk/lecturenotes/Echem/Noisefile.html>>. Acesso em julho de 2006.

CUTRI, R. **Técnicas de projeto de compatibilidade eletromagnética (CEM) no desenvolvimento de placas de circuito impresso**. Apostila de aula. 30p. 2005. Disponível em: <www.angelfire.com/pro2/elpot/Guia_PCB EMC.pdf>. Acesso em: julho de 2006.

DATA ACQUISITION. Traz informações sobre formas de aquisição de dados. Disponível em: <http://data-acquisition.globalspec.com/LearnMore/Electrical_Electronic_Components/Wires_Cables/Data_Acquisition>. Acesso em: abril de 2004.

DESMOND, D.; LANE, B.; ALDERMAN, J.; HILL, M.; ARRIGAN, D. W. M.; GLENNON, J. D. An environmental monitoring system for trace metals using stripping voltammetry. **Sensors and Actuators B**, v. 48, p. 409–414, 1998.

DORNEANU, S. A.; COMAN, V.; POPESCU, I. C.; FABRY, P. Computer-controlled system for ISEs automatic calibration. **Sensors and Actuators B**, v. 105, p. 521–531, 2005.

ECONOMOU, A.; BOLIS, S. D.; EFSTATHIOU, C. E.; VOLIKAKIS, G. J. A “virtual” electroanalytical instrument for square wave voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, v. 467, p. 179-188, 2002.

EDMONDS, T.E. **Chemical Sensors**. New York: Blackie: Chapman and Hall, 1988.

ELETRODO. In: Wikipédia – referente a Michael Faraday, On Electrical Decomposition, *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 1834. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Eletrodo>>. Acesso em: janeiro de 2006.

FERREIRA, K. S. M. **Estudos voltamétricos de eletrodos quimicamente modificados a base de pasta de carbono e sílica gel funcionalizada para a determinação de cobre e prata**. 1999. 98f. Tese (Doutorado em Química), Instituto de Química - UNICAMP, Campinas, 1999.

FONTES, M. B. A.; ANGNES, L.; ARAKI, K.; FURLAN, R.; SANTIAGO-AVILES, J. J. Nitric oxide sensor based on silicon planar technology. **International Conference on Microelectronics and Packaging** - ICMP'99, Campinas, SP, Brasil, 1999.

GIL, E. S. **Estudo das propriedades eletroquímicas de dímeros de ródio para o desenvolvimento de sensores e sob um enfoque bioeletroquímico**. 2000. 116f. Tese (Doutorado em Química), Instituto de Química - UNICAMP, Campinas, 2000.

GLICOSE. In: Wikipédia – A enciclopédia livre. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Glicose>>. Acesso em: abril de 2006.

GORTON, L.; BREMLE, G.; CSOREGI, E.; JBNSSON-PETTERSSON, G.; PERSSON, B. Amperometric glucose sensors based on immobilized glucose-oxidizing enzymes and chemically modified electrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. 249, p. 43-54, 1991.

HOWELL, J. O. Voltammetric microelectrodes: Manual de instruções. Indiana, USA, 1998. Apêndice, **Current Separations**, v. 8, p. 2-16, 1987.

HUANG, C.; WANG, Y; CHEN, H.; HO, K. Design of a portable potentiostat for electrochemical sensors. **Intelligent Sensors**, Sensor Networks and Information Processing (ISSNIP), 2004.

JANATA, J. **Principles of chemical sensors**. New York: Plenum, 1989. 317 p.

KIM, I. K.; CHUNG, H. T.; OH, G. S.; BAE, H. O.; KIM, S. H.; CHUN, H. J., Integrated gold-disk microelectrode modified with iron(II)-phthalocyanine for nitric oxide detection in macrophages. **Microchemical Journal**, v. 80, p. 219-226, 2005.

KISSINGER, P. T.; HEINEMAN W. R. Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemicals Education**, p. 702-706, 1983.

KOROTCENKOV, G. Practical aspects in design of one-electrode semiconductor gas sensors: Status report. **Sensors and Actuators B**, article in press, 2006.

KOUDELKA-HEP, M; VAN DER WAL, P. D. Microelectrode sensors for biomedical and environmental applications. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 2437-2441, 2000.

KRAUSE, B. **Designing Linear Amplifiers Using the IL300 Optocoupler**. Infineon Technology, Application Note 50, p. 17-33, 2001.

KULESZA, P. J.; COX, J. A. Solid-State Voltammetry. **Analytical Prospects Electroanalysis**, v. 10, p. 73-80, 1998.

LAFEPE MEDICAMENTOS. Informações sobre o Medicamento: **Lafepe Glicose**. Disponível em: <<http://www.lafepe.pe.gov.br/medicamentos/medicamentos/Reidratantes/glicose.php>>. Acesso em: abril de 2006.

MATOS, R. C.; ANGNES, L.; LAGO, C. L. Development of a four-channel potentiostat for amperometric detection in flow injection analysis. **Instrumentation Science & Technology**, v. 26, p. 451-459, 1998.

MATTOS, M. A. **Malhas de Terra**, Disponível em: <[http://www.okime.com.br / Publicação / publicacao_principal.htm](http://www.okime.com.br/Publicacao/publicacao_principal.htm)>. Acesso em: julho de 2006.

MEFANO, A. **Problemas de energia elétrica**. Computer solutions. Disponível em: <<http://www.csolutions.com.br/mundoinf/estab.htm>>. Acesso em: julho de 2006.

MENEZES, L. E.; CARDOSO, J. L.; FONTES, M. B. A. Palm- based interface for portable potentiostat. **Sforum 2006** – Sociedade Brasileira de Microeletrônica, 2006, Ouro Preto – MG (de 28 de agosto a 1 de setembro), 2006.

MICROCHIP, **PIC16C773/4 Datasheet**. Arquivo de extensão .pdf. Disponível em: <http://www.microchip.com/stellent/idcplg?IdcService=SS_GET_PAGE&nodeId=1434>. 2003. Acesso em: abril de 2006.

NATIONAL Instruments, **LabPC+ User Manual**. Arquivo de extensão .pdf. National Instruments. 1996. Disponível em: <<http://www.ni.com/pdf/manuals/320502b.pdf>>. Acesso em: dezembro de 2006a.

NATIONAL Instruments, **LabVIEW: Measurement Manual**. Arquivo de extensão .pdf. National Instruments. 2003. Disponível em: <[http:// digital.ni.com/ manuals.nsf/ websearch/ 9D3D530113B7875F86256D2C0061F6BE](http://digital.ni.com/manuals.nsf/websearch/9D3D530113B7875F86256D2C0061F6BE)>. Acesso em: abril de 2006b.

NATIONAL Instruments, **LabVIEW: User Guide**. Arquivo de extensão .pdf. National Instruments. 2003. Disponível em: <[http:// digital.ni.com/ manuals.nsf/ websearch/ 790127B60590AD0C86256D2C005DCE0F](http://digital.ni.com/manuals.nsf/websearch/790127B60590AD0C86256D2C005DCE0F)>. Acesso em: abril de 2006c.

NATIONAL Instruments, **LabVIEW: Application Builder User Guide**, version 7.1. Arquivo de extensão .pdf. National Instruments. 2004. Disponível em: <[http:// digital.ni.com/ manuals.nsf/ websearch/ 0CA3D8375B143E086256E3C0079 DD15](http://digital.ni.com/manuals.nsf/websearch/0CA3D8375B143E086256E3C0079DD15)>. Acesso em: abril de 2006d.

NATIONAL Instruments, **NI DAQPad -6015/6016 Family Specifications**. Arquivo de extensão .pdf. National Instruments. 2005. Disponível em: <<http://www.ni.com/pdf/manuals/370969b.pdf>>. Acesso em: dezembro de 2006e.

NATIONAL Instruments, **NI 625x Specifications**. Arquivo de extensão .pdf. National Instruments. 2006. Disponível em: <<http://www.ni.com/pdf/manuals/371291f.pdf>>. Acesso em: dezembro de 2006f.

NATIONAL Instruments, **Timing and Synchronization Features of NI-DAQmx**. Disponível em: <<http://zone.ni.com/devzone/cda/tut/p/id/4322>>. Acesso em: dezembro de 2006g. (2006c)

PAN, D.; CHEN, J.; YAO, S.; NIE, L.; XIA, J.; TAO, W. Amperometric glucose biosensor based on immobilization of glucose oxidase in electropolymerized o-aminophenol film at copper-modified gold electrode. **Sensors and Actuators B**, v. 104, p. 68–74, 2005.

PIMENTA, G. S. 5- Polarização - Passivação - Velocidade de Corrosão, **Associação Brasileira de Corrosão**. Disponível em: <[http:// www.abraco.org.br / corros15.htm](http://www.abraco.org.br/corros15.htm)>. Acesso em: janeiro de 2006.

PRINCETON APPLIED RESEARCH, **Grounding and Shielding Techniques in Instrumentation**. Analytical Instrument Division. Application Note G-2, p. 1-4, 1980.

RIGOBELLO, M. P.; CAZZARO, F.; SCUTARI, G.; BINDOLI, A. Virtual instrumentation for pH measurements in biological systems. **Computer Methods and Programs in Biomedicine**, v. 60, p. 55–64, 1999.

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.

SERRA, P. A.; ROCCHITTA, G.; BAZZU, G.; MANCA, A.; PUGGIONI, G. M.; LOWRY, J. P.; O'NEILL, R. D. Design and construction of a low cost single-supply embedded telemetry system for amperometric biosensor applications. **Sensors and Actuators B**, no prelo, 2006.

SENAI - Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial, Unidade "Anchieta" **Apostila de Microcontrolador PIC**. São Paulo, 2005.

SOUTHAMPTON ELECTROCHEMISTRY GROUP; **Instrumental Methods in Electrochemistry**. University of Southampton. Ellis Horwood series in physical chemistry, p.359-364, 1985.

SOUZA, H. Avaliação de uma blindagem eletromagnética para frequências até 1 Hz. **CienteFico**, v. 3, Salvador, 2003.

SPIELER, H. **Measurements – III Electronic Noise**. ICFA Instrumentation School, Istanbul, p. 1-35, 2002.

TORÁN, F.; RAMIREZ, D.; NAVARRO, A.E.; CASANS, S.; PELEGRI, J.; ESPI, J. M. Design of a virtual instrument for water quality monitoring across the internet. **Sensors and Actuators B**, v. 76, p. 281-285, 2001.

VAN DEN BERGHE, G.; WOUTERS, P.; WEEKERS, F.; VERWAEST, C.; BRUYNINCKX, F.; SCHETZ, M.; VLASSELAERS, D.; FERDINANDE, P.; LAUWERS, P.; BOUILLON, R. Intensive insulin therapy in critically ill patients. **New England Journal Of Medicine**, v. 345, p. 1359-1367, 2001.

VOGUEL A. **Análise inorgânica quantitativa**, Editora Guanabara; Rio de Janeiro, p. 486, 1981.

YARNITZKY, C. N. Part I. Design and construction of a potentiostat for a chemical metal-walled reactor, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 491, p. 154–159, 2000.

WAYNE, S. Finding the needle in a haystack: Measuring small differential voltages in the presence of large common-mode voltages. **Analog Dialogue**, v. 34, p. 1-4, 2000.

WEINGARTNER, R.; OLIVEIRA, E.; OLIVEIRA, E. S. Blockade of the action of nitric oxide in human septic shock increases systemic vascular resistance and has detrimental effects on pulmonary function after a short infusion of methylene blue. **Brazilian Journal of Medical and Biological Research**, v. 32, p.1505-1513, 1999.

APÊNDICE A – PUBLICAÇÕES RELATIVAS A ESSE TRABALHO

CARDOSO, J. L.; FONTES, M. B. A.; GONGORA-RUBIO, M. R.. Development of an integrated system for electrochemical detection. In: Sbmicro 2006 – Sociedade Brasileira de Microeletrônica, 2006, Ouro Preto – MG (de 28 de agosto a 1 de setembro), 2006.

CARDOSO, J. L.; EMERI JR, J. L.; FONTES, M. B. A.; GONGORA-RUBIO, M. R., Desenvolvimento de um Potenciostato Isolado Opticamente para Detecção de Baixas Correntes, V Congresso Ibero-Americano de Sensores / Ibersensors 2006, Montevideo, Uruguai, 27 a 29 de setembro de 2006.

APÊNDICE B – DIAGRAMA DE BLOCOS DO INSTRUMENTO VIRTUAL DE VOLTAMETRIA POR PULSO DIFERENCIAL

Manda uma foto do
painel frontal para a
internet e avisa por
e-mail

Envio dos dados calculados,
recebimento dos valores medidos,
cálculo da diferencial da corrente.

Cálculo dos valores de
potencial aplicados.

Salva os dados num
arquivo .txt

Ativa o tempo de
espera.

APÊNDICE C - DIAGRAMA DE BLOCOS DO INSTRUMENTO VIRTUAL DE CONTROLE DA INTERFACE MICROCONTROLADA

APÊNDICE D – CÓDIGO DO PROGRAMA DO PIC16C773

```

1  ;**Biblioteca**
2
3  #INCLUDE<P16C773.INC>
4
5  ;**Atalhos de Comandos**
6
7  #DEFINE BANK1    BSF STATUS,RP0          ;atalho de instruções
8  #DEFINE BANK0    BCF STATUS,RP0
9
10 ;**Declaração de Constantes**
11
12 SENSIB0 EQU B'0000000'    ;seleção de sensibilidade
13 SENSIB1 EQU B'0100000'
14 SENSIB2 EQU B'0010000'
15 SENSIB3 EQU B'0110000'
16 SENSIB4 EQU B'0001000'
17 SENSIB5 EQU B'0101000'
18 SENSIB6 EQU B'0011000'
19 SENSIB7 EQU B'0111000'
20
21 TMSS_H EQU B'11111100'    ;seta contadores de milissegundos
22 TMSS_L EQU B'00011000'
23
24 QT EQU .0                 ;bits de flag: quiet time
25 SENSI EQU .1              ;sensibilidade
26 ESTOURO EQU .2           ;tempo entre atualizações de DA
27
28 LIM_H EQU .14             ;limite super. de leitura do AD
29 LIM_L EQU .1              ;limite infer. De leitura do AD
30
31 T1_H EQU B'11101100'      ;seta contadores de segundos
32 T1_L EQU B'01111000'
33
34 END_ENV1 EQU 0X2A          ;limites de memória para envio
35 END_ENV2 EQU 0X31
36
37 END_REC1 EQU 0X2E          ;limites memória de recebimento
38 END_REC2 EQU 0X43
39
40 ZERO1 EQU 0X09            ;valor que zera o DA
41 ZERO2 EQU 0XD7
42
43 ;**Declaração de Variáveis**
44
45     CBLOCK 0X20
46

```



```

47  ;*Bytes de uso geral*
48      W_TEMP          ;backup de W para interrupção
49
50      STATUS_TEMP     ; backup de STATUS para interrup.
51
52      MSS_H           ;contador de milissegundos
53      MSS_L
54
55      ADDRESS         ;conterá um endereço da memória
56
57      T0_H            ;contador do Timer 0
58      T0_L
59
60      FLAG            ;flag de uso geral
61
62      SEG1            ;contador de segundos do Timer 1
63      SEG2
64
65  ;*Dados para enviar - 7 bytes*
66      SEG_H           ;valor do contador de segundos
67      SEG_L
68      FE_H            ;valor da potencial do DA
69      FE_L
70  ;      IE_H          ;valor do potencial do AD
71  ;      IE_L
72  ;      SENS          ;valor indicativo de sensib.
73
74  ;*Dados para receber - 21 bytes*
75      IE_H            ;valor do potencial inicial
76      IE_L
77      SENS            ;valor indicativo da sensib.
78      TP              ;seleciona análise/ teste serial
79      DR_H
80      DR              ;define direção de varredura
81      HE_H            ;valor do potencial máximo
82      HE_L
83      LE_H            ;valor do potencial mínimo
84      LE_L
85      SR_H            ;velocidade de varredura
86      SR_L
87      QT_H            ;tempo de espera
88      QT_L
89      NS              ;número de segmentos
90      X16              ;variáveis extras do protocolo
91      X17
92      X18
93      X19
94      X20
95      X21
96
97      ENDC

```

```

98
99  ;**Início do Programa**
100
101      ORG 0X00
102
103      GOTO INICIO
104
105  ;**Interrupções**
106
107      ORG 0X04
108
109  ;*Backup dos Registradores*
110      MOVWF W_TEMP
111      SWAPF STATUS,W
112      MOVWF STATUS_TEMP
113
114  ;*Direcionamento das interrupções*
115
116  TRAT_INT
117      BTFSC INTCON,T0IF      ;verifica se interrup. de T0
118      GOTO INT_TIMER0
119
120      BTFSC PIR1,TMR1IF      ;verifica se interrup. de T1
121      GOTO INT_TIMER1
122
123      GOTO SAI_INT           ;se não, sai da interrup.
124
125  ;*Tratamento da interrupção de TIMER 0*
126  ;o timer 0 estoura a cada 51,2us
127
128  INT_TIMER0
129      BCF INTCON,T0IF        ;limpa flag
130      DECFSZ T0_L,F           ;decremeta contador
131      GOTO TRAT_INT
132      MOVF T0_H,F            ;testa se contagem zerou
133      BTFSC STATUS,Z
134      GOTO $+3                ;se sim, recarrega contad.
135      DECFSZ T0_H,F           ;se não, ainda decrementa
136      GOTO TRAT_INT
137      CALL INICIA_T0
138      BSF FLAG,ESTOURO        ;se final contagem seta flag
139      GOTO TRAT_INT           ;sai da interrupção
140
141  ;*Tratamento da interrupção de TIMER 1*
142  ;relógio
143
144  INT_TIMER1
145      BCF PIR1,TMR1IF        ;limpa flag
146      MOVLW T1_L              ;reinicia contadores
147      MOVWF TMR1L
148      MOVLW T1_H

```

```

149      MOVWF TMR1H
150      INCFSZ MSS_L,F           ;increment. cont. e testa se=0
151      GOTO TRAT_INT           ;se não, sai da interrupção
152      INCFSZ MSS_H,F           ;se sim, incrementa e testa
153      GOTO TRAT_INT           ;se não, sai da interrupção
154      CALL INICIA_MSS          ;se sim, recarrega contad.
155      BTFSC FLAG,QT           ;verifica se faz quiet time
156      CALL QUIET_TIME          ;se sim, chama a função
157      INCF SEG1,F             ;se não, incrementa segundos
158      BTFSS STATUS,Z          ;verifica se estourou
159      GOTO TRAT_INT           ;se sim, sai da interrupção
160      CALL INICIA_MSS          ;se não, recarrega contad.
161      INCF SEG2,F             ;incrementa segundos
162      GOTO TRAT_INT           ;sai da interrupção
163
164      ;*Reposição dos Registradores*
165
166      SAI_INT
167          SWAPF STATUS_TEMP,W
168          MOVWF STATUS
169          SWAPF W_TEMP,F
170          SWAPF W_TEMP,W
171      RETFIE
172
173      ;**Configurações dos Registradores**
174
175      INICIO                   ;início do programa
176
177          BANK0                ;muda para Bank 0
178          CLRF PORTA           ;limpa todos os Ports
179          CLRF PORTB
180          CLRF PORTC
181
182          BANK1                ;muda para Bank 1
183          MOVLW B'00000001'    ;configura conversor AD
184          MOVWF TRISA
185
186          CLRF TRISB           ;config. todos como saída
187          MOVLW B'10000000'    ;config. entrada USART
188          MOVWF TRISC
189
190          MOVLW B'00100100'    ;config. a transmissão USART
191          MOVWF TXSTA
192
193          MOVLW .21            ;determina baudrate de 57600
194          MOVWF SPBRG
195
196          MOVLW B'00000000'    ;config. interrup. de perif.
197          MOVWF PIE1
198
199          MOVLW B'10011110'    ;config. conversor AD

```

```

200      MOVWF ADCON1
201
202      MOVLW B'01000000'      ;config. comunicação SPI(DA)
203      MOVWF SSPSTAT
204
205      MOVLW B'00001111'      ;config. Timer 0
206      MOVWF OPTION_REG
207
208      BANK0                  ;muda para Bank 0
209
210      MOVLW B'10010001'      ;config. recebimento USART
211      MOVWF RCSTA
212
213      MOVLW B'00001100'      ;config. Timer 1
214      MOVWF T1CON
215
216      MOVLW B'10000001'      ;config. conversor AD
217      MOVWF ADCON0
218
219      MOVLW B'00100000'      ;config frequência do DA
220      MOVWF SSPCON
221
222      MOVLW END_REC1          ;posição inicial para por os
223      MOVWF ADDRESS          ;valores pela serial
224
225      CLRF TP                 ;limpa o valor em TP
226
227      CLRF FLAG              ;limpa variável de flags
228
229      MOVLW B'11000000'      ;habilita interrupções
230      MOVWF INTCON
231
232      ;**Rotina Principal**
233
234      MAIN
235          BCF PORTC,2          ;manda valor zero pelo DA
236          MOVLW ZERO1
237          MOVWF SSPBUF
238          CALL ESCRITA_LOOP
239          MOVLW ZERO2
240          MOVWF SSPBUF
241          CALL ESCRITA_LOOP
242          BSF PORTC,2
243          CALL RECEBE_USART    ;recebe dados pela Serial
244          MOVF SENS,W          ;verifica se sensib. é fixa
245          XORLW .9
246          BTFSS STATUS,Z
247          GOTO $+3             ;se sim, consulta tabela
248          CLRF SENS            ;se não, seta menor sensib.
249          BSF FLAG,SENSI       ;e seta flag de sensib.
250          CALL TABELA_SENS     ;consulta a tabela

```

```

251      MOVWF PORTB      ;põe o dado no PortB
252      MOVF TP,W        ;verifica se análise/ teste
253      XORLW B'00000001'
254      BTFSC STATUS,Z   ;se análise, vai para CV
255      GOTO CV
256      MOVF TP,W
257      XORLW B'11111111'
258      BTFSC STATUS,Z   ;se teste, vai para calib.
259      GOTO CALIBRACAO
260      GOTO MAIN        ;se nenhum, volta ao começo
261
262  ;**Análise Eletroquímicas**
263
264  CV      ;voltametria cíclica
265      CALL INICIA_T1   ;inicia o contador de tempo
266      MOVF QT_H,F      ;verifica se faz quiet time
267      BTFSS STATUS,Z
268      GOTO $+3         ;se sim, seta o flag
269      MOVF QT_L,F      ;se não testa byte baixo
270      BTFSS STATUS,Z
271      BSF FLAG,QT      ;se sim, seta o flag
272      BCF PORTC,2      ;atualiza DA com IE
273      MOVF IE_H,W
274      MOVWF SSPBUF
275      CALL ESCRITA_LOOP
276      MOVF IE_L,W
277      MOVWF SSPBUF
278      CALL ESCRITA_LOOP
279      BSF PORTC,2
280      BTFSC FLAG,QT    ;espera o QT se setado
281      GOTO $-1
282      CALL INICIA_T0   ;inicia contador do scanrate
283      BSF ADCON0,GO    ;lê potenc.p/ ajuste de sen.
284      BTFSS PIR1,ADIF
285      GOTO $-1
286      BCF PIR1,ADIF
287      MOVF ADRESH,W
288      MOVWF FE_H
289      BANK1
290      MOVF ADRESL,W
291      BANK0
292      MOVWF FE_L
293      BTFSS FLAG,SENSI ;verifica se sensib. é fixa
294      GOTO INICIA_TX   ;se sim, transmite dado lido
295      GOTO AJUSTA_SENS ;se não, ajusta sensib.
296
297  CALIBRACAO
298      BSF PORTB,7      ;liga o LED
299  RECEP_USART
300      BTFSS PIR1,RCIF  ;recebe dado pela Serial
301      GOTO $-1

```

```

302          BCF PIR1,RCIF
303          MOVF RCREG,W
304 TX_USART3
305          MOVWF TXREG          ;transmite dado recebido
306          BANK1
307          BTFSS TXSTA,TRMT
308          GOTO $-1
309          BANK0
310          MOVF RCREG,W          ;testa se dado receb. é 0xFF
311          XORLW 0xFF
312          BTFSS STATUS,Z
313          GOTO RECEP_USART      ;se não, recebe novo dado
314          BCF PORTB,7          ;se sim, desliga o LED,
315          CLRF TP              ;limpa TP e
316          GOTO MAIN            ;volta ao início
317
318 ;**Rotinas de Uso da Análise CV**
319
320 DIRECAO          ;decide se é fim de análise
321          BTFSS PIR1,RCIF      ;teste se continua análise
322          GOTO $+3             ;se sim, testa a direção
323          BCF PIR1,RCIF        ;se não, termina análise
324          GOTO ACABOU_ANALISE
325          BTFSC DR,7           ;testa a direção
326          GOTO DESCENDO        ;vai decrementar
327          GOTO SUBINDO         ;ou vai incrementar
328
329 SUBINDO          ;verifica limites superiores
330          MOVF IE_L,W
331          SUBWF HE_L,W
332          BTFSS STATUS,Z       ;verifica se atingiu HE_L
333          GOTO ATUALIZA_IE      ;se não, incrementa IE
334          MOVF IE_H,W
335          SUBWF HE_H,W
336          BTFSS STATUS,Z       ;se sim, testa se é HE_H
337          GOTO ATUALIZA_IE      ;se não, incrementa IE
338          GOTO AJUSTA_DIRECAO   ;se sim, muda a direção
339
340 DESCENDO         ;verifica limites inferiores
341          MOVF LE_L,W
342          SUBWF IE_L,W
343          BTFSS STATUS,Z       ;verifica se atingiu LE_L
344          GOTO ATUALIZA_IE      ;se não, decrementa IE
345          MOVF LE_H,W
346          SUBWF IE_H,W
347          BTFSS STATUS,Z       ;se sim, testa se é LE_H
348          GOTO ATUALIZA_IE      ;se não, decrementa IE
349          GOTO AJUSTA_DIRECAO   ;se sim, muda a direção
350
351 AJUSTA_DIRECAO   ;determina a direção correta
352          DECF NS,F

```

```

353          BTFSC STATUS,Z           ;testa se ainda tem segment.
354          GOTO ACABOU_ANALISE      ;se sim, termina a análise
355          COMF DR,F                 ;se não, inverte DR
356          INCF DR,F
357          GOTO DIRECAO             ;volta para direção
358
359  ATUALIZA_IE                       ;atualiza o valor de tensão
360          BTFSS FLAG,ESTOURO        ;seta a flag estouro
361          GOTO $-1                   ;aguarda tempo do scan rate
362          BCF FLAG,ESTOURO          ;limpa flag estouro
363          MOVF DR,W
364          ADDWF IE_L,F               ;atualiza valor de IE_L
365          BTFSC DR,7                 ;testa se subin. ou desc.
366          GOTO $+5
367          MOVF IE_L,W                ;se subindo:
368          BTFSC STATUS,Z             ;testa de IE_L é zero
369          GOTO $+6                   ;se sim, atualiza IE_H
370          GOTO AJUSTA_SENS          ;se não, vai ajustar sensib.
371          MOVF IE_L,W                ;se descendo:
372          SUBLW 0XFF
373          BTFSS STATUS,Z             ;testa se IE_L é 0xff
374          GOTO $+3                   ;se não, vai ajustar sensib.
375          MOVF DR,W
376          ADDWF IE_H,F               ;se sim, atualiza IE_H e
377          GOTO AJUSTA_SENS          ;vai ajustar sensib.
378
379  AJUSTA_SENS                       ;ajusta a sensibilidade
380          BTFSS FLAG,SENSI          ;testa se sensib. é fixa
381          GOTO LE_AD                 ;se sim, vai ler covers. AD
382          MOVLW LIM_H                ;se não:
383          SUBWF FE_H,W                ;testa se FE_H está no
384          BTFSC STATUS,C             ;limite máximo
385          DECF SENS,F                 ;se sim, diminui sensib.
386          MOVLW LIM_L                ;se não:
387          SUBWF FE_H,W                ;testa se FE_H está no
388          BTFSS STATUS,C             ;limite mínimo
389          INCF SENS,F                 ;se sim, aumenta sensib.
390          CALL TABELA_SENS           ;verif. tabela de sensib.
391          MOVWF PORTB                ;e atualiza a sensibilidade
392          GOTO LE_AD                 ;vai ler covers. AD
393
394  LE_AD                             ;atualiza o AD
395          BSF ADCON0,GO              ;inicia leitura AD
396          BTFSS PIR1,ADIF            ;testa se chegou dado
397          GOTO $-1                   ;se não, espera
398          BCF PIR1,ADIF              ;se sim, limpa flag
399          MOVF ADRESH,W
400          MOVWF FE_H                 ;move parte alta para FE_H
401          BANK1
402          MOVF ADRESL,W
403          BANK0

```

```

404          MOVWF FE_L          ;move parte baixa para FE_L
405          GOTO ESCRIVE_DA      ;vai atualizar DA
406
407  ESCRIVE_DA                    ;atualiza o DA
408          BCF PORTC,2          ;manda IE_H pela SPI pro DA
409          MOVF IE_H,W
410          MOVWF SSPBUF
411          CALL ESCRITA_LOOP
412          MOVF IE_L,W          ;manda IE_L pela SPI pro DA
413          MOVWF SSPBUF
414          CALL ESCRITA_LOOP
415          BSF PORTC,2
416          GOTO INICIA_TX       ;vai transmitir pela USART
417
418  INICIA_TX                    ;transmiti bytes pela USART
419          MOVF SEG1,W
420          MOVWF SEG_L          ;carrega valor tempo-baixo
421          MOVF SEG2,W
422          MOVWF SEG_H          ;carrega valor tempo-alto
423          MOVLW END_ENV1       ;carrega endereço das var.
424          MOVWF ADDRESS
425  TX_USART
426          MOVF ADDRESS,W
427          MOVWF FSR            ;localiza a var. desse end.
428          MOVF INDF,W
429          MOVWF TXREG          ;transmite essa variável
430          BANK1
431          BTFSS TXSTA,TRMT
432          GOTO $-1
433          BANK0
434          INCF ADDRESS,F        ;passa para a var. seguinte
435          MOVLW END_ENV2       ;testa se não é a última
436          XORWF ADDRESS,W
437          BTFSC STATUS,Z
438          GOTO DIRECAO         ;se sim, verifica direção
439          GOTO TX_USART        ;se não, cont. a transmissão
440
441  ACABOU_ANALISE              ;encerra a análise eletroq.
442          BCF PORTC,2          ;manda zero para o DA
443          MOVLW ZERO1
444          MOVWF SSPBUF
445          CALL ESCRITA_LOOP
446          MOVLW ZERO2
447          MOVWF SSPBUF
448          CALL ESCRITA_LOOP
449          BSF PORTC,2          ;deixa IE e FE no valor 0xFF
450          MOVLW 0xFF
451          MOVWF IE_H
452          MOVWF IE_L
453          MOVWF FE_H
454          MOVWF FE_L

```



```

455 ULTIMO_TX                                ;envia valor fim de análise
456     MOVF SEG1,W
457     MOVWF SEG_L                            ;carrega valor tempo-baixo
458     MOVF SEG2,W
459     MOVWF SEG_H                            ;carrega valor tempo-alto
460     MOVLW END_ENV1                        ;carrega endereço das var.
461     MOVWF ADDRESS
462 TX_USART2
463     MOVF ADDRESS,W
464     MOVWF FSR                                ;localiza a var. desse end.
465     MOVF INDF,W
466     MOVWF TXREG                            ;transmite essa variável
467     BANK1
468     BTFSS TXSTA,TRMT
469     GOTO $-1
470     BANK0
471     INCF ADDRESS,F                        ;passa para a var. seguinte
472     MOVLW END_ENV2                        ;testa se não é a última
473     XORWF ADDRESS,W
474     BTFSS STATUS,Z
475     GOTO TX_USART2                        ;se sim, verifica direção
476     CLRF TP                                ;se não limpa a var. TP
477     BANK1
478     BCF PIE1,TMR1IE                        ;desliga interrup. do Timer1
479     BANK0
480     BCF T1CON,TMR1ON                      ;desliga interrup. do Timer0
481     GOTO MAIN                            ;volta à Rotina Principal
482
483 ;**Funções de Uso Comum**
484
485 ESCRITA_LOOP                              ;rotina de escrita do DA
486     BANK1
487     BTFSS SSPSTAT,BF
488     GOTO $-1
489     BANK0
490     RETURN
491
492 INICIA_T1                                ;rotina para iniciar Timer1
493     CALL INICIA_MSS
494     CLRF SEG_H
495     CLRF SEG_L
496     MOVLW T1_L
497     MOVWF TMR1L
498     MOVLW T1_H
499     MOVWF TMR1H
500     BANK1
501     BSF PIE1,TMR1IE
502     BANK0
503     BSF T1CON,TMR1ON
504     RETURN
505

```

```

506  INICIA_MSS                                ;rotina p/ contagem de seg.
507      MOVLW TMSS_H
508      MOVWF MSS_H
509      MOVLW TMSS_L
510      MOVWF MSS_L
511      RETURN
512
513  RECEBE_USART                              ;rotina de receb. da serial
514      MOVLW END_REC1
515      MOVWF ADDRESS
516  INICIA_RC
517      BTFSS PIR1,RCIF
518      GOTO $-1
519      BCF PIR1,RCIF
520      MOVF ADDRESS,W
521      MOVWF FSR
522      MOVF RCREG,W
523      MOVWF INDF
524      INCF FSR,W
525      MOVWF ADDRESS
526      MOVLW END_REC2
527      XORWF ADDRESS,W
528      BTFSS STATUS,Z
529      GOTO INICIA_RC
530      RETURN
531
532  INICIA_TO                                ;rotina para iniciar Timer0
533      MOVF SR_H,W
534      MOVWF TO_H
535      MOVF SR_L,W
536      MOVWF TO_L
537      CLRF TMR0
538      BSF INTCON,TOIE
539      RETURN
540
541  QUIET_TIME                              ;rotina de cont. quiet time
542      BSF PORTB,7
543      DECFSZ QT_L,F
544      RETURN
545      MOVF QT_H,F
546      BTFSC STATUS,Z
547      GOTO $+3
548      DECFSZ QT_H,F
549      RETURN
550      BCF FLAG,QT
551      BCF PORTB,7
552      RETURN
553
554  TABELA_SENS                              ;tabela de seleção de sen.
555      MOVLW HIGH TABELA_SENS
556      MOVWF PCLATH

```

```
557      MOVF SENS,W
558      ANDLW B'00000111'
559      ADDWF   PCL,F
560      DT SENSIB0, SENSIB1, SENSIB2, SENSIB3
561      DT SENSIB4, SENSIB5, SENSIB6, SENSIB7
562      RETURN
563
564  END                                     ;fim do programa
```

ANEXO A – INSTRUÇÕES UTILIZADAS NO PIC16C773

Instrução	Argumentos	Descrição
ADDWF	f, d	Soma W ao F
ADDLW	k	Soma k com W
ANDWF	f, d	Lógica AND de W com F
ANDLW	k	Lógica AND de W com k
BCF	f, b	Impõe 0 (zero) ao bit
BSF	f, b	Impõe 1 (um) ao bit
BTFSC	f, b	Testa o bit e pula se for 0
BTFSS	f, b	Testa o bit e pula se for 1
CALL	k	Executa a rotina k
CLRF	f	Limpa F
CLRW	-	Limpa W
CLRWDT	-	Limpa o WDT
COMF	f, d	Complemento de F
DECF	f, d	Decrementa F
DECFSZ	f, d	Decrementa F e pula se 0
GOTO	k	Desvia para o ponto k
INCF	f, d	Incrementa F
INCFSZ	f, d	Incrementa F e pula se 0
IORLW	k	Lógica OR de W com k
IORWF	f, d	Lógica OR de W com F
MOVF	f, d	Move F
MOVLW	k	Move k para W
MOVWF	f	Move W para F
NOP	-	Não opera
RETFIE	-	Volta de uma interrupção
RETLW	k	Volta da rotina com k em W
RETURN	-	Volta da Rotina
RLF	f, d	Rotaciona F à esquerda
RRF	f, d	Rotaciona F à direita
SLEEP	-	PIC entra em modo SLEEP
SUBLW	k	Subtrai W de k
SUBWF	f, d	Subtrai W do F
SWAPF	f, d	Inverte parte alta e baixa
XORWF	f, d	Lógica XOR de W com F
XORLW	k	Lógica XOR de W com k