

CBPF-NT-001/83

UM POTENCIOSTATO/GALVANOSTATO RÁPIDO DE.
PROJETO NACIONAL

de

Oscar R. Mattos¹ e Mariano S. Silva

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF/CNPq
Rua Xavier Sigaud, 150
22290 - Rio de Janeiro, RJ - Brasil

¹Coordenação dos Programas Pós-Graduados de Engenharia - COPPE
Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ
Cidade Universitária, Bl. 6 - Fundão
21910 - Rio de Janeiro, RJ - Brasil

INTRODUÇÃO

Nos laboratórios modernos de eletroquímica e corrosão um equipamento de uso indispensável na identificação dos processos que ocorrem numa interface é o potenciostato/galvanostato. É ele que, em última análise, nos permite, dentre outras coisas, obter as curvas de polarização, (curva corrente-potencial) que são de grande valia no estudo dos processos que ocorrem na interface metal-eletrolito. Até então, estes equipamentos eram necessariamente importados a um custo de vários milhares de dólares. Devido às recentes dificuldades de importação de equipamentos, o Laboratório de Corrosão do Departamento de Metalurgia da COPPE/UFRJ decidiu investir no projeto de um potenciostato/galvanostato suficientemente rápido e versátil para permitir medidas de impedância. O instrumento teria especificações similares aos melhores equipamentos produzidos no exterior e deveria, dentro do possível, utilizar componentes facilmente encontráveis no mercado nacional. Em seguida descrevemos o equipamento que não só cumpriu estas metas iniciais, como até mesmo, superou, em alguns pontos, nossas expectativas.

I - O QUE VEM A SER UM POTENCIOSTATO

Antes de responder esta pergunta convém determo-nos no exame de uma célula eletroquímica convencional que está ilustrada na figura 1. Esta compõe-se de três eletrodos que são: o eletrodo de trabalho (E.T), constituído do material cujo com-

portamento deseja-se conhecer; o eletrodo de referência (E.R), em relação ao qual medir-se-ã o potencial do eletrodo de trabalho e, finalmente, o contra-eletrodo (C.E.), geralmente constituido de um material quimicamente inerte e condutor que própicia o fluxo da corrente elétrica no eletrólito para o eletrodo de trabalho.

Voltando a fig. 1, no tracejado à esquerda, está representado o potenciostato e as ligações apropriadas com a célula eletoquímica. Vemos que o mesmo é constituído, basicamente, de dois elementos, a saber: uma fonte de tensão variável, e um amplificador operacional. O conjunto funciona da seguinte ma-meira: o operador seleciona a tensão E que quer aplicar à cé-lula e o amplificador operacional se encarrega de ajustar o potencial de contra-eletrodo de modo que o potencial final do eletrodo de referência em relação ao eletrodo de trabalho é igual a E. Analisaremos em detalhes, na próxima seção, o fun-cionamento e as características básicas do amplificador operacional para que possamos entender mais claramente como isso é feito.

O funcionamento do conjunto como galvanostato é mostrado na fig. 2.

Novamente, notamos a presença dos mesmos dois blocos prin-cipais que constituem o potenciostato. Agora, o operador sele-ciona um dado valor da tensão E e o conjunto se encarrega de impor uma corrente contante e igual a E/R' à célula eletroquímica. Observe que nesta configuração o eletrodo de referência se encontra em circuito aberto, porém o eletrodo de trabalho permanece ligado na massa.

II - AMPLIFICADORES OPERACIONAIS

O amplificador operacional integrado foi um dos grandes avanços da eletrônica dos últimos vinte anos. A disponibilidade no mercado de um componente tão poderoso e relativamente barato revolucionou de tal forma o projeto de circuitos analógicos que podemos dividir a eletrônica analógica em antes e depois do advento do "amp op" (amplificador operacional). Este componente, apesar de tão versátil, é de uso bastante simples bastando que, na maioria das aplicações, conectemos uns poucos resistores e capacitores para obtermos o circuito com a função desejada. Além disso, a análise dos circuitos, na maioria dos casos, pode ser feita usando-se um modelo extremamente simples que é o "amp. op" ideal.

A fig. 3 ilustra o símbolo que representa um "amp op".

A relação existente para V_o , V^+ e V^- é:

$$V_o = A_v (V^+ - V^-) \quad (1)$$

A_v é o ganho de tensão do dispositivo e na realidade é um operador não linear que atua em V^+ e V^- e depende destes e suas derivadas. Entretanto, se limitarmos a uma faixa restrita as tensões V^+ , V^- , suas derivadas temporais e I_o , podemos considerar, em primeira aproximação, que A_v é uma constante muito grande. Nestas condições podemos formular um conjunto de hipóteses de trabalho que definem o "amp. op" ideal:

$$(a) \quad V_o = \lim_{A_v \rightarrow \infty} A_v (V^+ - V^-) \quad (2)$$

$$(b) \quad I^+ = I^- = 0 \text{ para qq } V^+ \text{ e } V^- \quad (3)$$

$$(c) \quad V_o/I_o = 0 \text{ para qq } V_o \quad (4)$$

$$(d) \quad \frac{dV^+}{dt}, \frac{dV^-}{dt} \text{ e } \frac{dV_o}{dt} \text{ são arbitrários} \quad (5)$$

$$(e) \quad V^+, V^- \text{ e } V^o \text{ são arbitrários} \quad (6)$$

Como V_o é limitado a hipótese (a) significa que quando $A_v \rightarrow \infty$ isso implica que $(V^+ - V^-) \rightarrow 0$. A hipótese (b) implica que a impedância de entrada em ambas as portas ((+) e (-)) é infinita. A hipótese (c) impõe uma impedância na porta de saída nula, ou seja, a saída V_o do amp. op. ideal comporta-se como um gerador ideal de tensão. A hipótese (d) significa que o tempo de resposta do dispositivo é nulo, ou analogamente, que a banda passante do mesmo é infinita. Finalmente, a hipótese (e) significa que o dispositivo é linear.

Está claro que um dispositivo tão portentoso só poderia existir na imaginação humana. Portanto, há muito de arte e experiência na escolha do dispositivo certo para cada aplicação. Isso, entretanto, não deve desestimular o iniciante, pois, na maioria das aplicações corriqueiras podemos empregar com boa dose de sucesso uns poucos modelos mais populares como os $\mu A741C$, LM308 e CA3140.

III - ANÁLISE DE ALGUNS CIRCUITOS COM "Amp. Ops"

1) Somador

A fig. 4 nos mostra o circuito de um somador com ponderação.

Supondo o "amp. op" como ideal vem que, usando as hipóteses (a) e (b), $V^- = 0$ e $I^- = 0$, portanto, a entrada inversora do "amp op" realiza um dispositivo chamado nulor. Observe que o nulor é diferente do curto circuito, pois para este temos: $V = 0$ para qq I. Assim podemos usar a lei dos nós para V^- :

$$\frac{V_A}{R_1} + \frac{V_B}{R_2} + \frac{V_o}{R_3} = 0 \quad (7)$$

Logo:

$$V_o = -\left(\frac{R_3}{R_1} V_A + \frac{R_3}{R_2} V_B\right) \quad (8)$$

Vemos que, se $R_1 = R_2$ o circuito se comporta como um somador algébrico com fator de escala $- R_3/R_1$.

2) Seguidor de Tensão

O seguidor de tensão é mostrado na figura 5. Temos que $V^+ - V^- = 0$ (prop. (a)) logo: $V_o = V_1$.

A primeira vista este circuito não tem utilidade pois realiza apenas a operação identidade. Entretanto, se nos lembrarmos das propriedades (b) e (c) vemos que este circuito nos permite transformar um gerador de tensão não ideal (impedância interna finita) em um gerador ideal (impedância interna nula), ou em outras palavras, ele nos permite medir, por exemplo, o potencial

de um eletrodo de alta impedância sem polariza-lo com fluxo de corrente. Esta propriedade é de grande importância nas medidas dos potenciais em relação a um eletrodo de referência.

3) Amplificador Diferencial

Na figura 6 vemos um amplificador diferencial.

Usando a propriedade (b) obtemos:

$$V^+ = V_A \frac{R'}{R+R'} \quad (9)$$

A mesma propriedade e a lei dos nós implica que:

$$\frac{V^-}{R} + \frac{V^-}{R'} - \frac{V_B}{R'} - \frac{V_0}{R'} = 0 \quad (10)$$

ou seja

$$V^- = V_B \frac{R'}{R+R'} + V_0 \frac{R}{R+R'} \quad (11)$$

Como pela propriedade (a) $V^+ = V^-$, obtemos igualando (9) e (11)

$$V_0 = \frac{R'}{R} (V_A - V_B) \quad (12)$$

Portanto, verificamos que com esta estrutura obtemos a diferença de V_A e V_B a menos de um fator de escala R'/R . É importante observar que este circuito pode ser usado como um amplificador diferencial ($R'/R > 1$) e que os valores absolutos de V_A e V_B são rejeitados por este permitindo assim separarmos pequenas diferenças em sinais de grande amplitude.

4) Potenciostato Básico

Observando a fig. 1 e usando-se a propriedade (a) no cir-

cuito, vemos que o "amp. op" imporá um certo valor de V_0 na célula eletroquímica que por sua vez resultará numa dada corrente I_0 na célula tal que a tensão V_R do eletrodo de referência se igualará ao valor E imposto pelo operador. Note que pela propriedade (b) a corrente que circula no eletrodo é nula e, portanto, este mede o potencial no ponto da célula em que está colocado.

5) Galvanostato

Comparando as figs. 2 e 6 notamos que a estrutura básica do galvanostato ilustrado na fig. 2 é a de um amplificador diferencial onde os quatro resistores são iguais, É fácil demonstrar que:

$$V_0 = [(E+V_A) - V_B] \quad (13)$$

Na figura 2 obtemos imediatamente:

$$V_B = 0 \quad (14)$$

$$V_A \cong V_0 - I_0 R' \quad (14)$$

Substituindo (14) e (15) em (13) vem:

$$I_0 = \frac{E}{R'} \quad (15)$$

Logo, a corrente na célula depende apenas de R' e da tensão E imposta pelo operador. A eq. (15) só é aproximadamente verdadeira se $R \gg R'$. Caso contrário as expressões ficam mais com

plicadas mas o resultado é essencialmente o mesmo.

Os cinco circuitos básicos que examinamos cumpriram dois propósitos fundamentais. Primeiro, ao fazermos estas análises já estudamos com um certo grau de detalhe praticamente todos os circuitos existentes num potenciostato/galvanostato completo. Segundo, os exemplos analisados nos permitiram praticar um pouco com um modelo de apesar de limitado é extremamente simples e útil na análise de circuitos com amplificadores operacionais. O leitor mais exigente que quizer apreciar em detalhe a análise de estruturas realimentadas poderá consultar qualquer livro clássico de eletrônica básica⁽¹⁾. Também poderá encontrar muito mais material sobre "amp. ops" em vários livros, notadamente, o de Tobey et al⁽²⁾. Com relação a instrumentação eletroquímica ver referência⁽³⁾.

IV - O INSTRUMENTO COMPLETO

O potenciostato/galvanostato que descrevemos no presente trabalho, além de permitir a obtenção das curvas corrente x potencial dos eletrodos de trabalho (E.T.), como nos instrumentos convencionais, adiciona uma nova dimensão às possibilidades de estudo em eletroquímica e corrosão ao permitir a observação da impedância eletroquímica em cada ponto de curva⁽⁴⁾. Essa técnica que revelou ser extremamente poderosa⁽⁴⁾ na análise de interfaces, permite ao pesquisador observar a dinâmica dos processos de eletrodos que estava embutida na curva característica.

A essência da técnica é a seguinte: com o instrumento no

modo potenciostato ou galvanostato selecionamos um dado ponto de trabalho ao longo da curva característica corrente x potencial e em seguida aplicamos respectivamente uma pequena perturbação senoidal de tensão ou corrente. Medindo-se a corrente e o potencial na célula eletroquímica iremos obter um valor quiescente ao qual estará somada a perturbação senoidal. Cancelamos os valores quiescentes do potencial e da corrente e fazemos a razão entre as perturbações restantes. Esta razão é uma função de frequência de perturbação e do ponto de trabalho e é o fasor (módulo e fase) impedância diferencial $z(\omega)$ no ponto de trabalho considerado. As frequências envolvidas nessa análise abrangem uma faixa que vai de 10^{-3} Hz a algumas dezenas de kHz. É aqui, precisamente, que reside a maior dificuldade de projeto do instrumento, pois necessitamos por um lado de estabilidade a DC e baixas frequências e por outro lado a monotonicidade de fase e amplitude até além de 100 kHz.

O diagrama em blocos do instrumento está ilustrado na fig. 7. A referência de 10V, P_1 e A01 constituem o padrão interno de tensão. P_1 é um potenciômetro de fio de 10 voltas com dial que permite o ajuste repetitivo e estável de E. A01 é um seguidor de tensão cuja função é evitar que o estágio seguinte carregue P_1 gerando erros de linearidade. A02 é o somador onde é adicionada a perturbação senoidal. A03 e componentes associados constituem basicamente o potenciostato/galvanostato. Os "relês" R1 operam todos juntos e o circuito está desenhado mostrando a operação do instrumento como potenciostato. Para ver o circuito do instrumento como galvanostato basta, mentalmente, inverter a situação de todos os "relês", isto é, os que estão abertos fecham e o que está fechado abre. R representa na

realidade tres resistores, um para cada escala de corrente, respectivamente 2,5 Ω ; 25 Ω ; 250 Ω para as escalas de 2A, 200 mA e 20 mA, selecionados por uma chave de teclas no painel. Existe ainda um circuito de fusível eletrônico para proteger o instrumento de sobrecargas acidentais de corrente. Aliás, há proteção contra sobrecargas de tensão até 50 V em qualquer entrada. O conjunto A04 e o circuito de eliminação de DC correspondente nos permite obter o sinal V. A05 em conjunto com seu circuito eliminador nos permitem obter o sinal I. Para leitura dos valores quiescentes de corrente e tensão o instrumento conta com um medidor de painel digital de 3 1/2 digitos. A simples ação de uma chave proporciona ao operador a comodidade de observar o potencial de eletrodo de referencia ou a corrente que está fluindo na célula. A maior simplicidade de concepção do instrumento implica numa menor quantidade de ajustes e maior confiabilidade ao longo do tempo de vida do mesmo.

V - RESULTADOS FINAIS

O instrumento teve um desempenho bastante satisfatório nas diversas modalidades de operação. A referência interna foi aferida por um multímetro digital HP3490A e durante várias horas de trabalho não observamos derivas maiores do que 100 μ V (10ppm). A reprodutibilidade da referência manteve-se dentro de 1mV (100 ppm) durante vários dias em que os testes foram feitos. Os ajustes são todos suaves e se a sequência correta for feita o instrumento completo segue os comandos internos e ex-

ternos dentro de cerca de $50\mu\text{V}$ o que nos assegura uma reprodu
tibilidade dos resultados de 1mV ao longo do tempo. O polo do
minante do sistema todo (ponto de 3 dB), para diversas correntes
de saída, no pior caso está localizado além de 500 KHz. O
circuito de eliminação de DC cancela esta dentro de alguns mV
e permite a observação da perturbação senoidal de frequências
de ordem de MHz sem nenhuma degradação das características
técnicas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq que financiou o presente proje
to. Agradecem ainda ao Prof. Manoel de Almeida Couto de Castro
da COPPE/UFRJ pelo seu permanente interesse e apoio durante
toda execução do trabalho.

BIBLIOGRAFIA

- (1) JOHN E. GRAY and CAMPBELL L. SEARLE, "Electronic Principles" John Wiley, New York (1969).
- (2) G.E. TOBEY; J.G. GRAEME e L.P. HUELSMAN, "Operational Amplifiers" - McGraw - Hill, N.Y. (1971).
- (3) C. GABRIELLI, "Cinétique Electrochimique-Instrumentation Électrique" - Revue Technique de L'ingénieur D901, 6 - (1980).
- D.D. MACDONALD - "Transient Techniques in Electrochemistry". Plenum Press, N.Y. (1977).
- (4) - O.R. MATTOS - "Caracterização dos Processos de Eletrodo com Auxílio da Técnica de Impedância Eletroquímica" - Conferência Plenária - 9º SENACOR - ABRACO - RJ - Pg. 01.

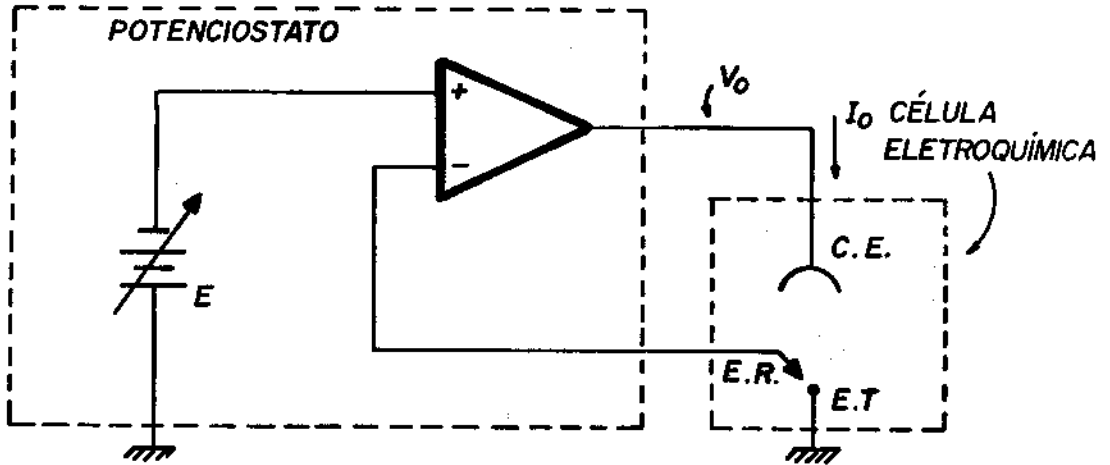


FIG.1 - CÉLULA ELETROQUÍMICA E POTENCIOSTATO

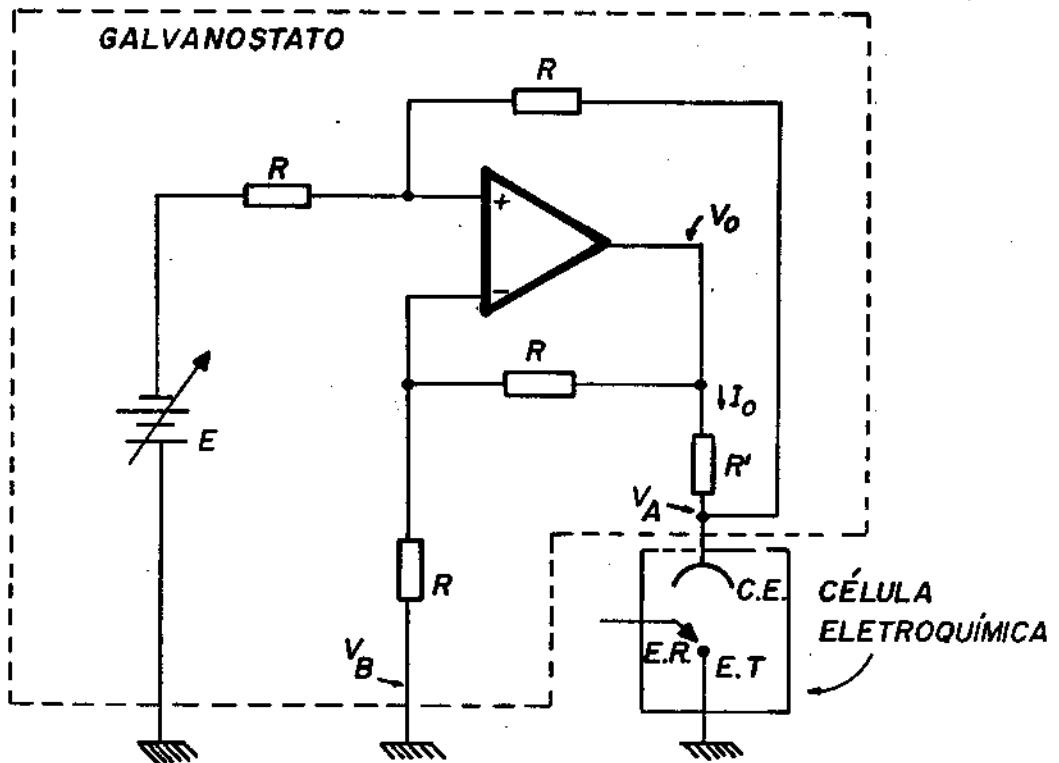


FIG. 2 - GALVANOSTATO

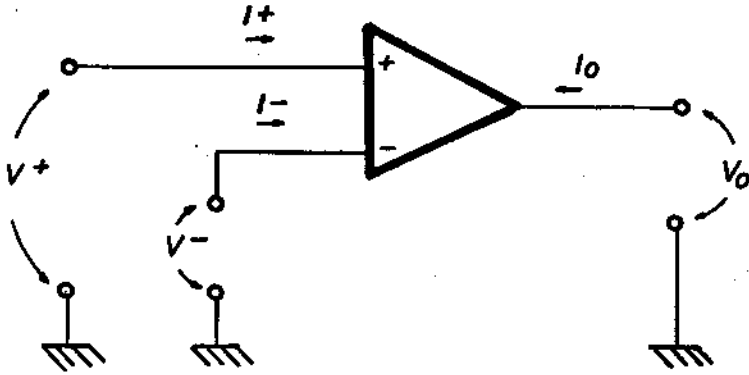


FIG. 3 - AMPLIFICADOR OPERACIONAL

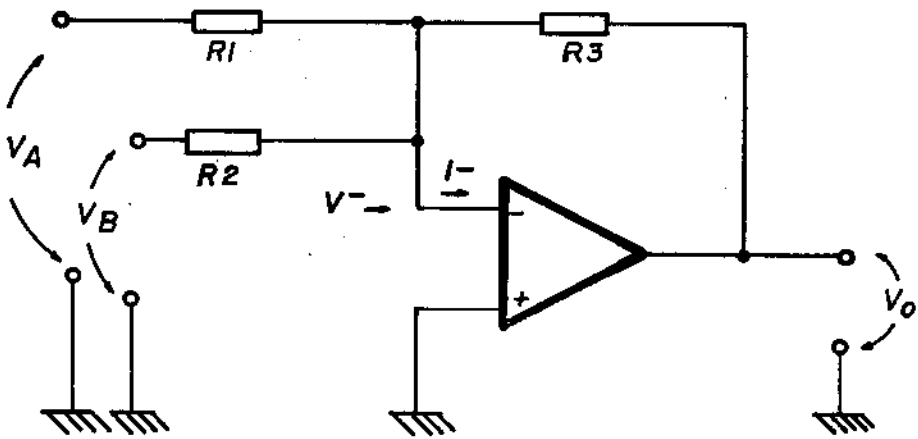


FIG. 4 - SOMADOR

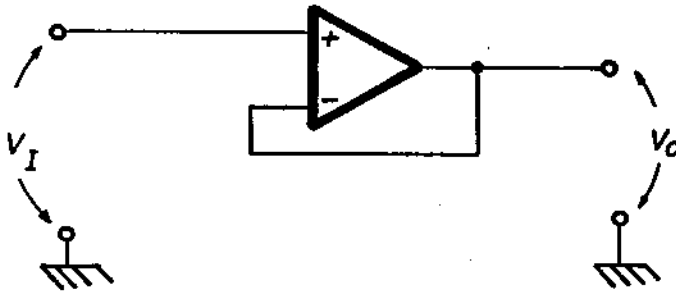


FIG. 5 - SEGUIDOR DE TENSÃO

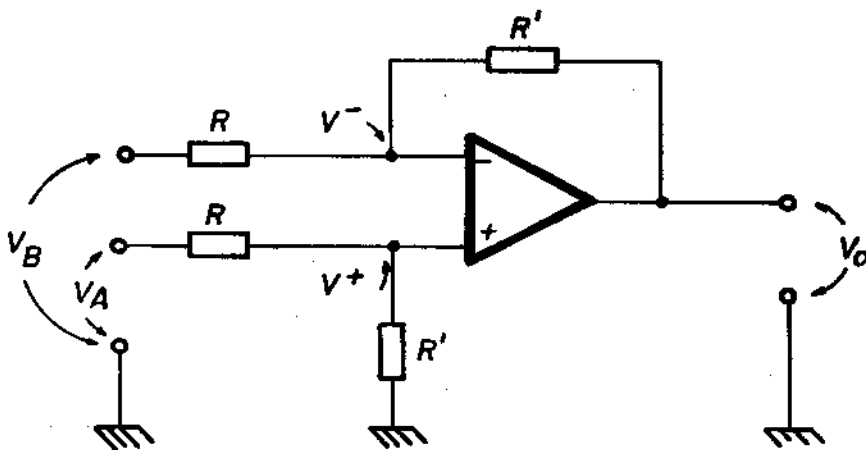


FIG. 6 - AMPLIFICADOR DIFERENCIAL

