



Notas Técnicas

CBPF-NT-001/25

março 2025

Dispositivo microcontrolado de monitoramento de Salinidade da Água do Mar

Alan Júlio de Almeida e Geraldo Cernicchiaro

Dispositivo microcontrolado de monitoramento de Salinidade da Água do Mar

Microcontrolled seawater salinity monitoring device

Alan Júlio de Almeida e Geraldo Cernicchiaro

Laboratório de Instrumentação e Medidas, LIM

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, CBPF

Rua Dr. Xavier Sigaud 150 Ed. Cesar Lattes, Urca, Rio de Janeiro, RJ. CEP 22290-180

Resumo: A salinidade é um parâmetro fundamental que influencia a propagação de sinais acústicos submarinos, a dinâmica de correntes marítimas e outros processos oceânicos relevantes. Este estudo apresenta o desenvolvimento de um dispositivo com uma célula de condutância de quatro eletrodos, projetado para medir indiretamente a salinidade da água do mar com base na determinação *in situ* da condutividade elétrica. Construída com conectores de pinos comerciais banhados a ouro, embutidos em um bloco de resina epóxi, a célula teve sua constante determinada por dois métodos: (1) a partir de uma curva de calibração em uma faixa de referência de condutividade elétrica compatível com a água do mar e (2) utilizando uma solução padrão de condutividade no centro dessa faixa, resultando em valores de $28,4 \pm 0,3 \text{ m}^{-1}$ e $28,4 \pm 0,1 \text{ m}^{-1}$, respectivamente. Operando em corrente contínua, o dispositivo apresentou um erro sistemático de 1,66 mS/cm, um erro percentual máximo de 4,2%, e erros esperados entre 6,6% e 3,5% nos extremos da faixa de referência na escala de condutividade elétrica; já na escala de condutividade molar, o erro percentual máximo foi de 2,9% para NaCl. Composto por um circuito eletrônico analógico de baixo custo, acionado e monitorado por um microcontrolador, o dispositivo representa uma proposta de alternativa de mais baixo custo para aplicações de monitoramento de salinidade em ambientes marinhos.

Abstract: Salinity is a fundamental parameter influencing the propagation of underwater acoustic signals, the dynamics of ocean currents, and other relevant oceanographic processes. This study presents the development of a device with a four-electrode conductance cell designed to indirectly measure seawater salinity based on the *in-situ* determination of electrical conductivity. The cell was constructed using commercially available gold-plated pin connectors embedded in an epoxy resin block. Its constant was determined using two methods: (1) calibration over a reference range of electrical conductivity compatible with seawater and (2) a standard conductivity solution at the midpoint of this range, yielding values of $28.4 \pm 0.3 \text{ m}^{-1}$ and $28.4 \pm 0.1 \text{ m}^{-1}$, respectively. Operating in direct current mode, the device exhibited a systematic error of 1.66 mS/cm, a maximum percentage error of 4.2%, and expected errors ranging from 6.6% to 3.5% at the extremes of the reference range in electrical conductivity. In terms of molar conductivity, the maximum percentage error for NaCl was 2.9%. Comprising a low-cost analog electronic circuit controlled and monitored by a microcontroller, the device represents a low-cost alternative for salinity monitoring in marine environments.

Palavras-chave: Salinidade, Célula de Condutividade, monitoramento.

1. Introdução

A salinidade da água do mar juntamente com a temperatura desempenha papel fundamental em análises e estudos de oceanografia ao permitir a compreensão de ciclo da água, circulação oceânica e mudanças climáticas. Fenômenos como trocas térmicas entre massas d'água, evaporação, precipitação, deságue de rios, bem como congelamento e derretimento do gelo marinho influenciam a distribuição de temperatura e salinidade na superfície do oceano e por essas variáveis podem ser analisados. Dados da superfície também possibilitam obter

informações sobre a circulação das águas mais profundas, caso as variações de densidade sejam suficientes para que o conseqüente movimento de convecção alcance as profundezas do oceano [1]. A velocidade do som também é influenciada por variações na salinidade e na temperatura [2].

Sendo definida como a quantidade total de substâncias dissolvidas na água do mar, a salinidade pode ser expressa em grama por quilograma (g/kg) ou partes por mil (‰). A salinidade encontrada no mar aberto varia entre 33 a 37 g/kg, apresentando valor médio em torno de 35 g/kg. Dos

constituintes da água do mar, dez elementos químicos correspondem a 99,7% dos sais dissolvidos. Embora a quantidade total de sais possa variar espacial e temporalmente, a proporção de cada elemento é sempre constante [3].

Isso possibilita que a salinidade seja determinada quimicamente pela quantificação de apenas um dos elementos. A concentração de Cloro, responsável por 55,3% dos constituintes [1] é medida pela técnica de titulação com nitrato de prata. A salinidade definida pelo método químico é denominada “salinidade absoluta”.

A partir da década de 1960, a técnica de medir a salinidade a partir da condutividade elétrica da água do mar se mostrou viável, o que levou à adoção de um parâmetro denominado “salinidade prática”, definido pelo ajuste dos dados na Escala de Salinidade Prática, PSS (*Practical Salinity Scale*), estabelecida pela UNESCO em 1978, a qual é uma razão entre condutividades elétricas, sendo, portanto, uma grandeza adimensional [4]. Sendo comum ser expressa em termos das siglas PSS, PSU (*Practical Salinity Unity*) ou UPS (Unidade Prática de Salinidade). Caso a salinidade seja expressa sem uma unidade de medida, os valores correspondem à salinidade prática e o método de determinação é o da condutividade elétrica.

A condutividade elétrica de um líquido é estimada com o emprego de uma **célula de condutividade**, a qual é geralmente em primeira instância uma célula de condutância calibrada em soluções de condutividade elétrica conhecida (soluções padrão). O método conhecido como condutometria direta permite estimar a condutância pelo efeito combinado de todas as partículas carregadas presentes no líquido em estudo [5].

Com o propósito de desenvolver um dispositivo com custo reduzido e menor complexidade comparado aos condutímetro AC, partimos da premissa de que, para realizar medições *in situ* e com baixa taxa de amostragem, optamos por implementar um protocolo de medição DC inteligente microcontrolado.

1.1. Células de dois e quatro eletrodos

As células de condutividade de contato atuam como dois terminais de um ohmímetro convencional aplicando uma

corrente elétrica predefinida e medindo a diferença de potencial elétrico para cálculo da resistência pela lei de Ohm. A condutância a ser medida, porém, se manifesta nos líquidos de forma diferente daquela existente nos sólidos. Enquanto que nestes, a corrente elétrica é formada por elétrons que se movimentam pelo seu retículo cristalino [6], naquelas, a movimentação de carga elétrica se dá através de três elementos em série: os condutores e contatos metálicos, as interfaces eletrodo-líquido e o próprio líquido, onde ocorrem a migração dos íons e a consequente polarização da mesma. A corrente elétrica é normalmente limitada por esses dois últimos processos [5].

No caso de medição em corrente contínua, ou seja, com aplicação de tensão fixa nos eletrodos, o volume do líquido sofrerá **polarização de concentração** devido à migração das partículas carregadas para os polos negativos e positivos, acumulando-se gradualmente nos eletrodos. Caso a corrente permaneça imposta por tempo suficiente, o líquido pode sofrer **eletrólise**, o que altera sua composição e interfere no resultado das medições [7].

Por outro lado, ao se excitar a célula com tensão alternada nos eletrodos, o problema da eletrólise pode ser atenuado, pois as partículas carregadas tendem a acompanhar o campo elétrico imposto e se movimentam majoritariamente dentro do volume do líquido, reduzindo o acúmulo de carga no eletrodo. Evidentemente isso depende da frequência de excitação, a qual não deve ser tão baixa de forma a evitar o referido acúmulo, nem tão elevada, de forma que o movimento das partículas consiga acompanhar a oscilação do campo [7].

Contudo, mesmo em corrente alternada, o **acúmulo de carga** nos eletrodos pode ocorrer em menor intensidade e assim interferir na medição da queda de tensão, sobretudo em estudo de líquidos com valores elevados de condutividade, quando a diferença de potencial entre os eletrodos for comparável com o acúmulo de cargas entre os mesmos.

A técnica de medição de resistências de quatro terminais é empregada principalmente em aplicações onde se deseja evitar a interferência das resistências de contato e dos condutores de prova na medida. O protocolo consiste na aplicação de uma corrente elétrica de valor conhecido, através de dois eletrodos

externos, e na medição da diferença de potencial elétrico na amostra por dois eletrodos distintos, posicionados entre os dois primeiros [8]. O valor da corrente de um determinado circuito em série é o mesmo para todos os seus elementos. Devido ao fato de que os voltímetros apresentam elevada impedância de entrada, não há passagem de corrente elétrica significativa pelos condutores e contatos a ele conectados, de forma que os mesmos não apresentam diferença de potencial que interfira na medida. Deste modo a resistência elétrica é determinada pela razão entre a diferença de potencial exclusivamente sobre a amostra e a corrente que a atravessa, o que eleva a exatidão da medida em relação aos ohmímetros de dois terminais, cujas medidas são afetadas pelas resistências dos contatos, condutores e pontas de prova em série com a amostra.

A Figura 1 ilustra uma célula de condutância de quatro eletrodos [9]. A condutância medida com a célula, $G_{medida} = I/V_{célula}$, é proporcional à condutividade elétrica da solução multiplicada por um fator denominado **constante de célula**, definida como:

$$K_{célula} = \frac{k_{ref}}{G_{medida}} \quad (1)$$

Onde k_{ref} é a condutividade elétrica da solução de referência em torno da qual $K_{célula}$ é válida.

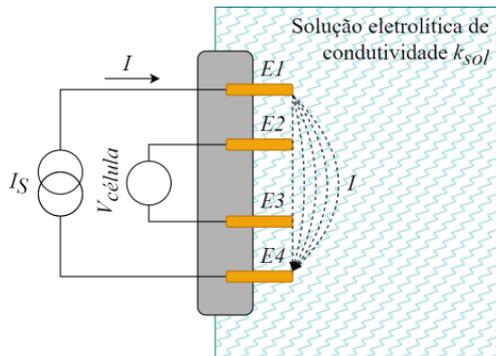


Figura 1: Arranjo de célula de condutância de quatro eletrodos com medição de tensão interna imersa em solução eletrolítica (elaborado a partir de [9]).

Preservando a integridade material e geométrica da célula, $K_{célula}$ mantém-se inalterada e pode ser utilizada para estimar a condutividade de uma amostra, $k_{estimada}$, pela relação:

$$k_{estimada} = K_{célula} G_{medida} \quad (2)$$

2. Materiais e métodos

Neste trabalho, apresentamos uma célula de condutância elaborada com materiais e métodos construtivos acessíveis. Trata-se de uma célula composta por quatro eletrodos feita de pinos de conectores eletrônicos (*pin headers*), cobertos por uma camada de ouro, parcialmente imersos em um bloco de resina epóxi não condutiva (Figura 2). O bloco mede 20 x 10 x 50 mm e os pinos são dispostos linearmente e espaçados entre si em 0,2" (200 *mils*) um do outro. O dispositivo é baseado em um circuito de condicionamento de sinais e em um microcontrolador, que executa o algoritmo de controle e aquisição de dados. O desenho da célula e de seu método de medição são concebidos para atuarem em situações em que o acúmulo de carga nos eletrodos não é esperado ser significativo, como em águas costeiras. O dispositivo desenvolvido é denominado aqui de "sensor C4E".



Figura 2: Célula de quatro eletrodos elaborada.

2.1. Circuito de condicionamento de sinal

O esquema de medida, ilustrado na Figura 3, faz uso de: (i) um resistor de *shunt* em série com a célula de condutividade para a medição da corrente; (ii) uma fonte de tensão constante para acionamento do ramo *shunt*-célula de amplitude de 1,1 V, reversível; (iii) amplificadores, filtros e conversor digital-analógico de 12 bits, DAC, para condicionamento dos sinais do *shunt* e da célula; e (iv) um microcontrolador para controle temporal do sinal de acionamento e aquisição das tensões do *shunt* e da célula via conversor analógico-digital de 10 bits, ADC.

2.1.1. Fonte de sinal

A fonte de sinal (*driver*), cujo esquema é mostrado na Figura 15 foi implementada com duas chaves analógicas, cada uma delas controlada por uma saída digital de um microcontrolador.

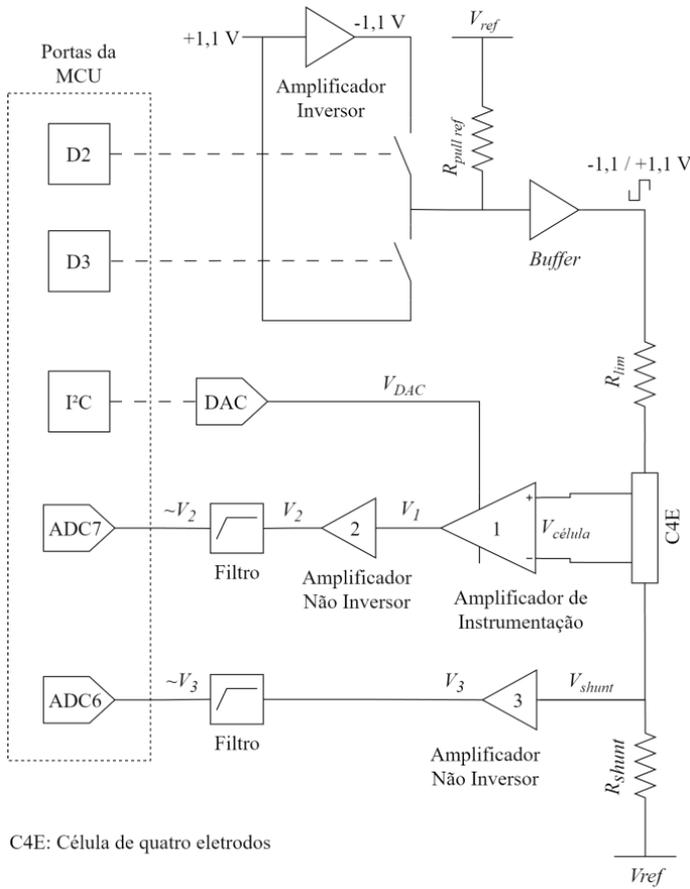


Figura 3: Esquema de medida.

Na entrada de uma delas foi mantido um sinal de nível de tensão 1,1 V constante enquanto que esse mesmo sinal invertido foi conectado à entrada da outra chave. As saídas de ambas as chaves foram conectadas a um *buffer* de tensão juntamente com o sinal de referência polarizado por um resistor com a restrição de que apenas uma das chaves possa estar ligada por vez. A tensão de referência, $V_{ref} = 2,5 V$, é o nível zero do sinal de acionamento da célula.

A inversão de polaridade da corrente é necessária para atenuar a ocorrência de eletrólise nas proximidades dos eletrodos externos. As chaves são alternadas a cada 100 ms, tempo definido empiricamente durante os ensaios.

2.1.2. Canais de amplificação

Mesmo sem excitação pela fonte de sinal, é observada a existência de uma tensão elétrica variável e aleatória entre os eletrodos internos da mesma, a qual supostamente está associada ao acúmulo de cargas no líquido próximo à célula. Essa tensão, denominada de **componente ambiental**, V_A , se somará à queda de tensão na célula provocada pela passagem da

corrente I , imposta pela fonte de sinal, denominada de **componente da corrente**, V_C , de interesse, de forma que a tensão entre os eletrodos internos da célula será:

$$V_{célula} = V_C + V_A \quad (3)$$

Ao amplificar $V_{célula}$, a tensão V_A pode fazer com que o sinal V_2 exceda os limites do conversor analógico digital (AD) do microcontrolador. Em trabalhos que abordam células operando em corrente alternada, entre 100 Hz e 100 kHz, a componente V_A é normalmente cancelada por um filtro passa-altas.

Para o caso de uma célula operada com corrente contínua, a abordagem para anular V_A consiste no ajuste dinâmico da tensão de referência do amplificador de $V_{célula}$ através de um conversor DA. Além disso, como V_A possui ordem de grandeza superior à de V_C , um arranjo de dois estágios conforme esquema da Figura 16 se torna necessário para eliminar V_A antes de amplificar $V_{célula}$.

O primeiro estágio é formado por um amplificador de instrumentação com ganho relativamente baixo A_1 e um conversor digital analógico (DAC) conectado à sua referência e controlado pelo microcontrolador. O sinal gerado, V_1 , possui as componentes $A_1 V_C$, referente à componente de corrente e suficientemente replicável pelo segundo estágio, e $A_1 V_A$, referente à componente ambiental dentro da faixa de excursão da tensão de saída do DAC, de forma que:

$$V_1 = A_1 V_{célula} + V_{DAC} = A_1 (V_C + V_A) + V_{DAC} \quad (4)$$

O segundo estágio, formado por um amplificador operacional em configuração não inversora com ganho $A_2 \gg A_1$, produz o sinal:

$$V_2 = A_2 A_1 V_{célula} = A_2 A_1 V_C + A_2 (A_1 V_A + V_{DAC}) \quad (5)$$

De posse do valor de V_2 , capturado pelo conversor AD, a MCU altera o valor de V_{DAC} para anular a componente ambiental V_1 , ou seja:

$$V_{DAC} = -A_1 V_A$$

Logo, V_2 conterá apenas a componente de corrente:

$$V_2 = A_2 A_1 V_C$$

O amplificador do sinal de tensão sobre o resistor de *shunt*, em configuração não inversora, gera o sinal amplificado V_3 , o qual não necessita de correção de nível de *offset*.

Seja $V(t)$ a tensão V medida no instante de tempo t , as amplitudes dos sinais ΔV_2 e ΔV_3 são estimadas pela diferença de seus valores capturados no final dos degraus direto e reverso correspondentes aos instantes t_1 e t_2 , conforme mostrados na Figura 4. Assim, temos:

$$\Delta V_2 = V_2(t_1) - V_2(t_2) \quad (6)$$

e

$$\Delta V_3 = V_3(t_1) - V_3(t_2)$$

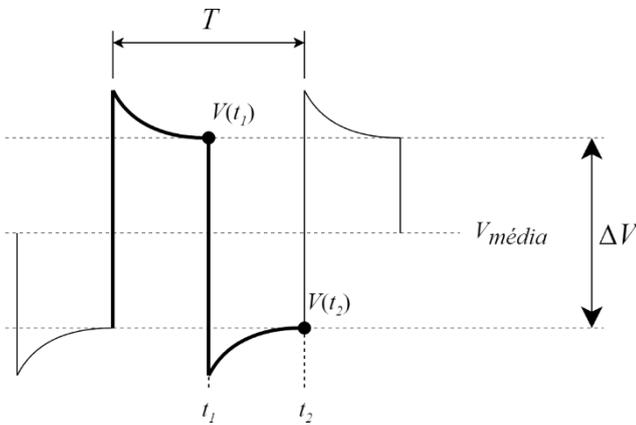


Figura 4: Ciclo de amostragem ($T = 200$ ms).

2.2. Protocolo de medida

Como dito acima, uma vez que a componente ambiental do sinal da célula não é fixa, o sinal de tensão V_2 precisa ser reposicionado na janela de aquisição do conversor AD à medida que V_A se altera. A Figura 5 mostra o diagrama de blocos da rotina macro implementada na MCU para os ciclos de medição contemplando os processos de centralização do sinal na janela, aquisição de amostras e validação das mesmas. Após sua conclusão, o ciclo produz trinta amostras de dados brutos (*raw*) de corrente no *shunt* (ΔV_3) e diferença de potencial nos terminais internos da célula de condutância (ΔV_3).

2.2.1. Centralização do sinal

A primeira parte da rotina de medição é o posicionamento do sinal V_2 dentro da janela do conversor AD executado pela

subrotina 1, a qual possui três etapas. Na primeira, o sinal de acionamento é aplicado e $V_{2(raw)}$, o valor bruto da conversão AD de V_2 , é capturado pelo ADC7. Na segunda etapa, é verificado se os valores obtidos não saturaram a janela do conversor AD, ou seja:

$$0 < V_{2(raw)}(t_1) < 1.023 \quad (7)$$

e

$$0 < V_{2(raw)}(t_2) < 1.023$$

Também é verificado se o valor médio dos dois valores está próximo do centro da janela, em 512, ou seja:

$$462 < \frac{V_{2(raw)}(t_1) + V_{2(raw)}(t_2)}{2} < 562 \quad (8)$$

Caso os critérios acima não sejam atendidos, V_{DAC} é alterado para correção de V_2 , conforme equação (5) e a execução retorna ao início. Contudo, se o sinal estiver centralizado, a execução passa à terceira etapa, a qual consiste na estrutura de controle de laço que garante três amostras centralizadas.

2.2.2. Amostras parciais

Uma vez centralizado o sinal, a subrotina 2 realiza a aquisição de dez amostras parciais de queda de tensão na célula, V_2 , e no *shunt*, V_3 , por meio dos ADC7 e ADC6, respectivamente. Em seguida, caso a relação (8) não seja satisfeita com os dados obtidos, uma correção fina na centralização do sinal é feita. O fluxograma da subrotina 2 é mostrado na Figura 10.

2.2.3. Validação e gravação

A subrotina 3 valida os dados obtidos pela subrotina 2 ao verificar se do conjunto de 10 amostras, ao menos 7 satisfazem ao critério de (7). Caso negativo, as amostras parciais são descartadas e o ciclo se reinicia, retornando à subrotina de centralização. Caso positivo, as amostras válidas são gravadas e o contador é atualizado até alcançar o limite de 30 amostras.

2.3. Circuito de controle

Os diagramas esquemáticos do circuito de medição são mostrados nas Figuras 11 e 12, o primeiro contendo o circuito de *driver* e o segundo, o ramo *shunt*-célula com os canais de amplificação.

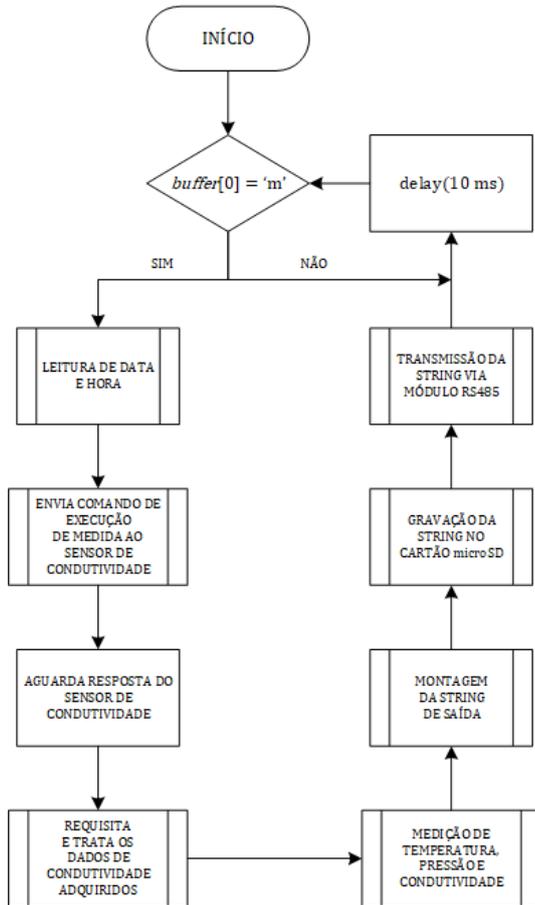


Figura 5: Fluxograma da rotina macro do protocolo de medidas.

O microcontrolador adotado no sistema é um *chip* ATmega 328P 5V 16 MHz embarcado numa plataforma Arduino ProMini, como mostra a Figura 6. Sua interação com o circuito se dá por duas portas digitais utilizadas para controle do sinal de excitação, duas portas analógicas conectadas ao seu conversor AD com tensão de referência de 5 V, e resolução de 10 bits, utilizados para medição de corrente e tensão e seu barramento I²C para controle do DAC.

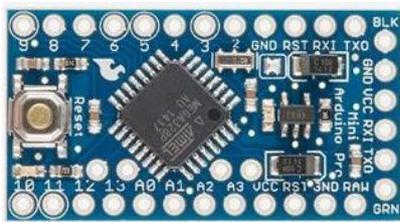


Figura 6: Arduino ProMini.

O DAC empregado é o circuito integrado modelo MCP4725, do tipo R/2R, com memória EEPROM que permite salvar e restaurar o último valor digital definido para tensão através de sua interface de comunicação I²C. Foi adotado um módulo com

o chip já conectado aos componentes discretos necessários ao seu funcionamento, mostrado na Figura 7.

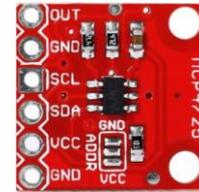


Figura 7: Módulo com DAC MCP4725.

O demais componentes do circuito de medição são resistores e capacitores discretos e circuitos integrados analógicos, nomeadamente a chave analógica 74HC4066, os amplificadores operacionais LM324 e LM58 e o amplificador de instrumentação INA128.

Após as conversões dos dados brutos (*raw*) para as variáveis de corrente e tensão, a condutância é calculada e corrigida linearmente para a temperatura de 25°C por um fator de 2%/°C [10]. Em seguida os valores discrepantes (*outliers*) são removidos pelo critério de Chauvenet [11].

As medições de condutividade realizadas com o dispositivo elaborado serão comparadas com as realizadas com um condutivímetro comercial do fabricante AKSO, modelo COMBO BASIC, mostrado na Figura 8. Este instrumento é do tipo multiparâmetro, proporcionando também medições de pH e temperatura. Sua célula de condutividade possui dois eletrodos de platina. Para a escala de condutividade de 20 a 400 mS/cm, o medidor mostra os resultados com resolução de uma casa decimal e com exatidão de $\pm 2\%$ de fundo de escala.



Figura 8: Medidor multiparâmetro comercial com condutivímetro.

Para caracterização da célula, cinco soluções salinas de concentrações entre 21,5 e 43,5 g/L de Cloreto de Sódio, $NaCl$, foram produzidas abrangendo o intervalo de referência de 35,5 a 66,6 mS/cm a 25 °C, conforme Tabela 1. No entanto, a faixa de medida efetiva considerada para o dispositivo situa-se entre 25,0 e 85,8 mS/cm, respectiva às concentrações extremas de 14,6 e 58,4 g/L, uma vez que ela guarda correlação de 100,0% com a reta ajustada no intervalo de referência.

Tabela 1: Dados de referência das soluções de $NaCl$ utilizadas para caracterização da célula de condutância.

Concentração das soluções de $NaCl$ (g/L)	Condutividade (mS/cm)	Condutividade Molar (Scm ² /mol)
21,5 ± 0,25	35,5 ± 0,37	96,6 ± 0,11
27,6 ± 0,25	44,4 ± 0,36	94,1 ± 0,09
31,6 ± 0,25	50,2 ± 0,35	92,7 ± 0,08
37,3 ± 0,25	58,2 ± 0,34	90,9 ± 0,07
43,5 ± 0,25	66,6 ± 0,33	89,2 ± 0,06

O ciclo de medição descrito acima foi realizado vinte vezes em cada solução salina, resultando no total de três mil amostras. A estimativa dos valores de referência de condutividade elétrica das soluções tem como base os dados de condutividade molar em função da molaridade de soluções de $NaCl$ encontrados na literatura [12]. A relação entre a molaridade, M , e a concentração de sais das soluções, c , é dada por:

$$M = \frac{c}{mm} \quad (9)$$

Onde mm é a massa molar do soluto, que para o Cloreto de Sódio é de 58,443 g/mol [6]. Com a concentração dada em g/L, a molaridade é expressa em mol/L. A condutividade molar, Λ , expressa em Scm²/mol, é dada por:

$$\Lambda = \frac{k}{M} \quad (10)$$

Em cada uma das soluções salinas foram adquiridas com o dispositivo 600 amostras de condutividade elétrica, através de

vinte execuções seguidas do algoritmo discutido acima, formando assim um conjunto de medidas de 3.000 amostras.

O procedimento de calibração do dispositivo segue o recomendado para células de condutividade dos sensores comerciais, o qual consiste na determinação da constante de célula na faixa de medição desejada, conforme a equação (1).

Isso é feito com base na medição da condutância de uma solução eletrolítica de condutividade previamente conhecida, conhecida como solução padrão de condutividade [10]. Em nosso caso, foi utilizada uma solução de 50.000 $\mu S/cm \pm 0,5\%$ a $25 \pm 0,2$ °C, conforme rótulo, ou $50,00 \pm 0,25$ mS/cm.

Uma condição para a correta realização desse método é que a condutância e a condutividade devem ser tomadas na mesma temperatura, ou a correção de uma delas deve ser realizada. No caso da solução padrão, o fator de temperatura de 2%/°C pode ser adotado, o mesmo sendo válido para soluções aquosas de sais como o $NaCl$ [10].

A reta ajustada nos pontos formados pelos valores de referência de condutividade e de condutância medida pelo dispositivo, mostrada na Figura 9, enquadra-se como curva de calibração, uma vez que relaciona as duas variáveis que definem a constante de célula, que nesse caso é dada pelo inverso do coeficiente angular (*slope*) da reta.

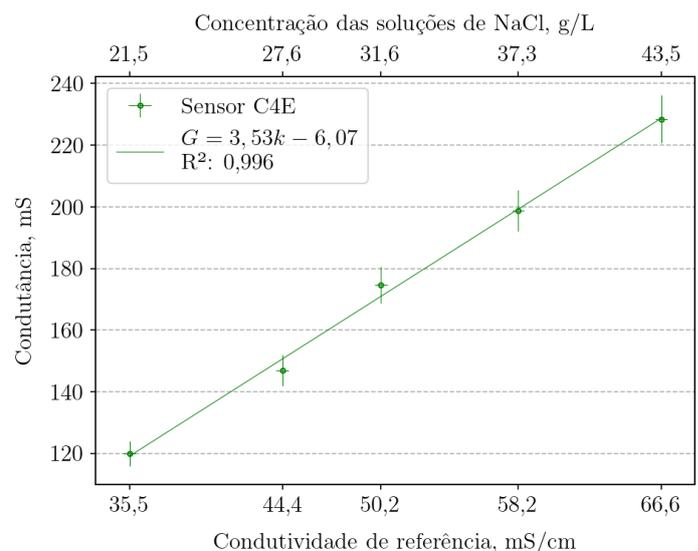


Figura 9: Curva de condutividade elétrica de referência pela condutância medida pelo dispositivo.

3. Resultados e discussão

A medição de condutância da solução padrão realizada com o dispositivo resultou no valor de 194 ± 2 mS com a mesma na temperatura de $30,1 \pm 0,05$ °C. O valor da condutância corrigida para 25 °C é de 176 ± 3 mS e, conseqüentemente, a constante de célula assume o valor de $28,4 \pm 0,3$ m⁻¹.

A aplicação do critério de Chauvenet resultou na rejeição de 8% das amostras de condutância. As amostras remanescentes foram utilizadas para traçar o gráfico da Figura 9, sobre o qual se

aplica o segundo método para determinação da constante de célula que com o valor do *slope* igual a $3,53 \pm 0,02$ cm, o que resulta em $28,3 \pm 0,1$ m⁻¹. Considerando a margem de erro, ambos os valores encontrados são compatíveis.

Adotando o primeiro valor da constante de célula, a condutividade estimada pelo dispositivo pode então ser calculada para comparação com a referência e com o condutivímetro comercial.

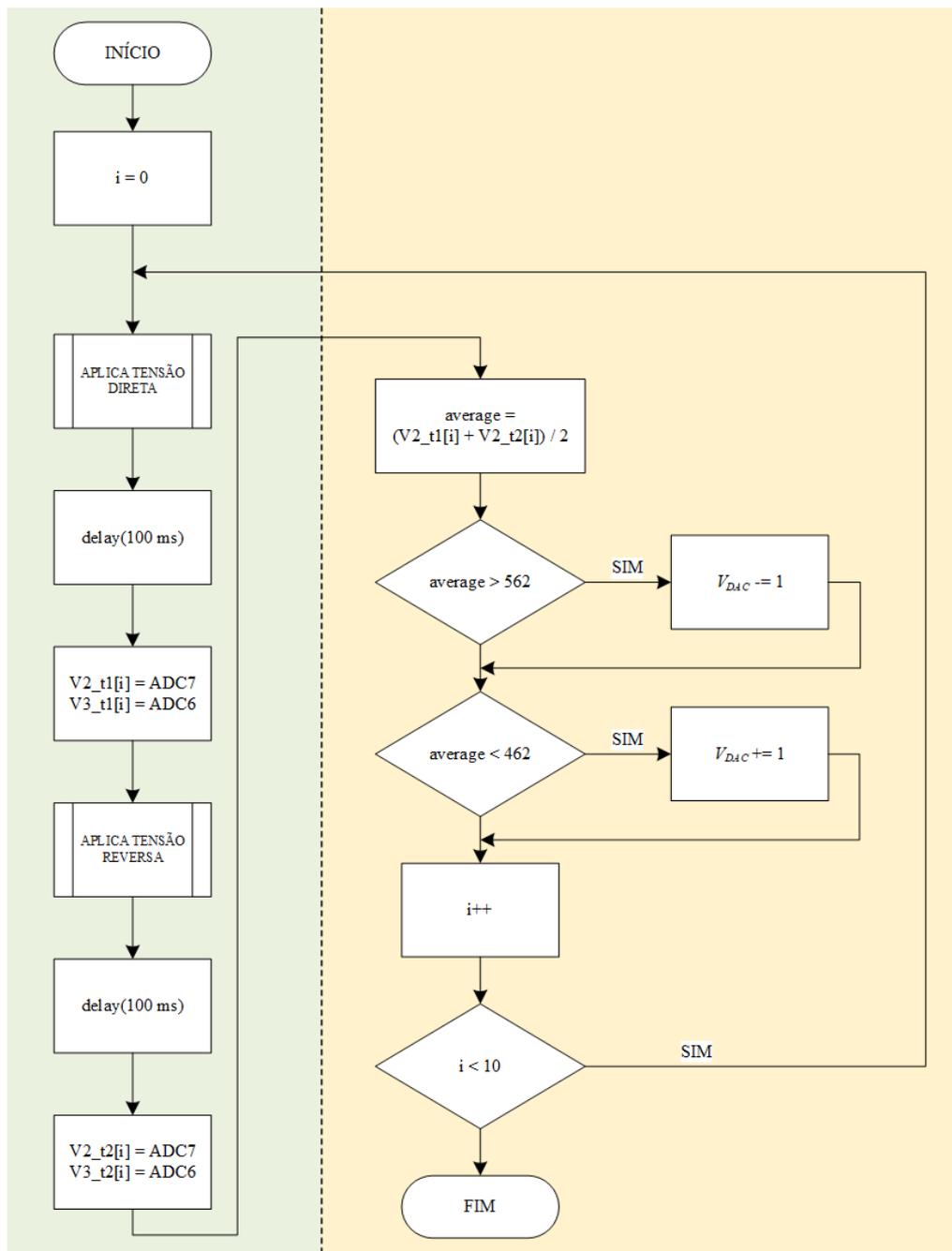


Figura 10: Fluxograma da subrotina 2 para aquisição de dez amostras parciais para posterior validação.

Os valores resultantes apresentam variabilidade entre 0,13 e 0,23 mS/cm ante a precisão de um dígito do condutímetro comercial. A Figura 11 confronta os valores de referência das soluções salinas com os valores medidos com o condutímetro comercial e o dispositivo desenvolvido. Pode-se observar que a curva ajustada com os dados referentes ao sensor C4E apresenta inclinação igual à curva de referência, porém deslocada de -1,72 mS/cm. Este espaçamento é coerente com o valor de 1,66 mS/cm para média dos erros $k_{dispositivo} - k_{referência}$, cuja distribuição é mostrada no histograma da Figura 12.

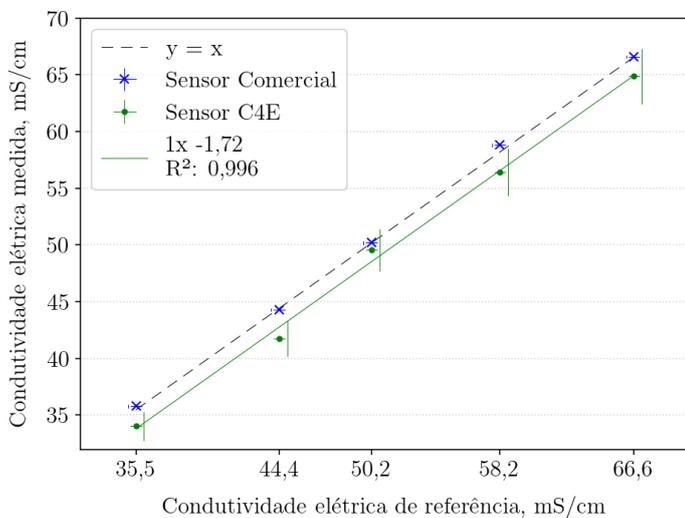


Figura 11: Condutividade de referência versus condutividade elétrica obtida com medidor comercial e com o dispositivo desenvolvido (As barras de erros estão deslocadas para evitar sobreposição).

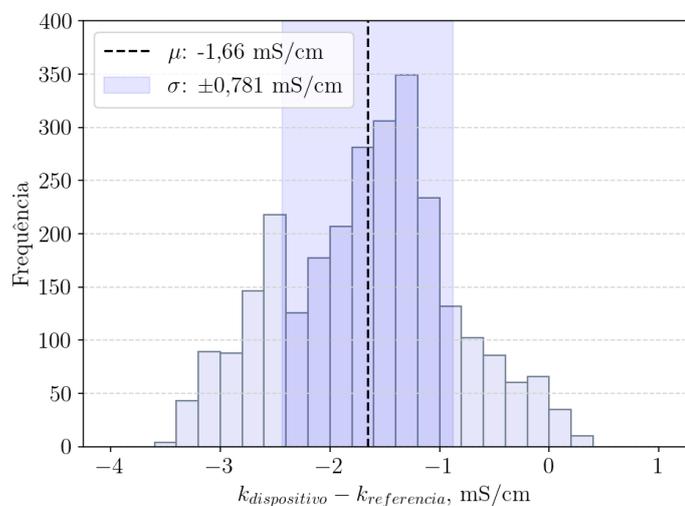


Figura 12: Histograma com a distribuição dos erros de condutividade elétrica estimada pelo dispositivo em relação à referência em bins de 0,25 mS/cm.

Se este valor for considerado como o de um erro sistemático da medida, ao subtraí-lo dos resultados das medições, o maior erro percentual apresentado no conjunto de dados de condutividade elétrica é de 4,2% na solução de 31,6 g/L com o desvio de 1,86 mS/cm em relação à referência de 27,6 mS/cm. Trabalhos com células de quatro eletrodos operando em corrente alternada entre 1 kHz e 100 kHz reportam erros entre $\pm 0,5\%$ [13] e $\pm 1,0\%$ [14].

O erro máximo de 99,73% das medidas será entre $\pm 3\sigma = \pm 2,34$ mS/cm. Em relação aos valores extremos do intervalo de referência, o erro máximo esperado está entre 6,6% a 3,5%. Um parâmetro similar que pode ser adotado para comparação é o erro de fundo de escala de 2% do medidor comercial. Em relação aos valores de condutividade de referência, o sensor de condutividade guarda uma correlação de 99,8% contra uma correlação de 100% do medidor comercial.

Com o erro sistemático das medidas de condutividade elétrica corrigido, a escala de condutividade molar é refletida para NaCl a partir das equações (9) e (10). A Figura 13 confronta os valores de referência das soluções salinas com os valores medidos com o condutímetro comercial e o dispositivo desenvolvido. Pode-se observar que a curva ajustada com os dados referentes ao sensor C4E apresenta inclinação ligeiramente diferente, porém praticamente sobreposta à reta de referência. A distribuição do erro das medidas de condutividade molar, é apresentada no histograma da Figura 14.

O erro percentual máximo encontrado nessa escala é de 2,9% na solução de 21,5 g/L com o desvio de 2,81 Scm²/mol em relação à referência de 96,6 Scm²/mol. A correlação com os valores de referência dos dados registrados pelo dispositivo desenvolvido é de 87,7% contra 98,3% do medidor comercial.

A diferença entre os valores de erro percentual nas duas escalas se deve ao fato de que, como expresso pelas equações (9) e (10), a condutividade molar não é linearmente relacionada com a condutividade elétrica devido, em última instância, à variação da concentração de cada solução.

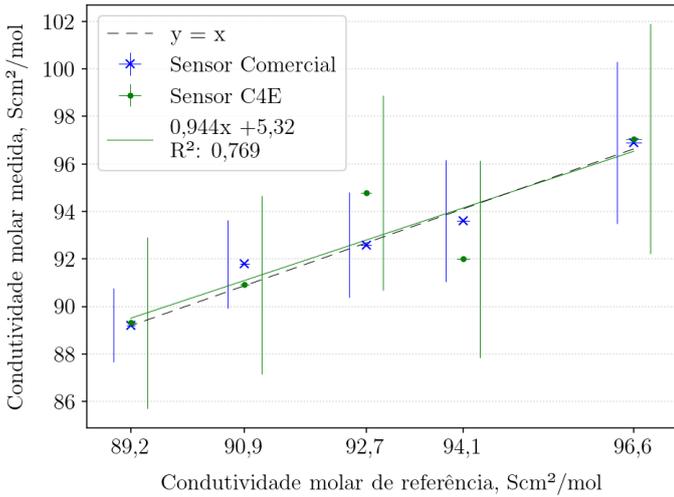


Figura 13: Condutividade molar versus condutividade molar obtida com medidor comercial e com o dispositivo desenvolvido (as barras de erro estão deslocadas para evitar sobreposição).

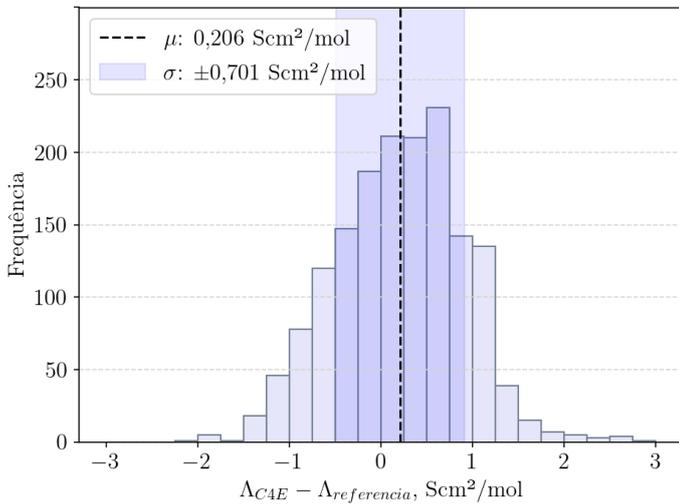


Figura 14: Histograma com a distribuição dos erros de condutividade molar estimada pelo dispositivo em relação à referência em bins de 0,25 Scm²/mol

4. Conclusão

Neste trabalho, foi apresentado um dispositivo microcontrolado para monitoramento *in situ* da salinidade da água do mar,

desenvolvido com materiais acessíveis. O dispositivo baseia-se em medições de condutividade elétrica em corrente contínua, com inversão de polaridade a cada 100 ms, um método que minimiza o acúmulo de cargas nos eletrodos. Os métodos empregados visam contornar as limitações desse tipo de medida em águas costeiras, onde não se espera que o acúmulo de cargas nos eletrodos seja significativo. Dessa forma, o dispositivo oferece uma alternativa para o monitoramento da salinidade com custos reduzidos e uma configuração mais simples quando comparado com medidores de impedância AC.

A constante de célula foi obtida por dois métodos: (1) com base em uma curva de calibração sobre uma faixa de referência de condutividade e (2) por meio de uma solução padrão de condutividade. Os valores encontrados foram $28,4 \pm 0,1 \text{ m}^{-1}$ e $28,4 \pm 0,3 \text{ m}^{-1}$, respectivamente.

Os resultados na escala de condutividade elétrica apontam um erro percentual máximo de 4,2%, superior ao intervalo de $\pm 0,5\%$ a $\pm 1,0\%$ encontrado na literatura. O erro absoluto máximo foi de $\pm 2,34 \text{ mS/cm}$, correspondendo a um erro percentual entre 6,6% e 3,5% nos extremos da faixa de referência. Já na escala de condutividade molar, o erro percentual foi de 2,9%.

O sensor de condutividade desenvolvido apresenta características que permitem sua aplicação em sistemas de monitoramento remoto de baixo custo. No entanto, as medições indicam a necessidade de investigação sobre as causas de erros sistemáticos e aleatórios. Essas melhorias podem incluir alterações no design da célula de medição e no sistema de controle, visando aumentar a precisão e reduzir discrepâncias em relação a dispositivos comerciais.

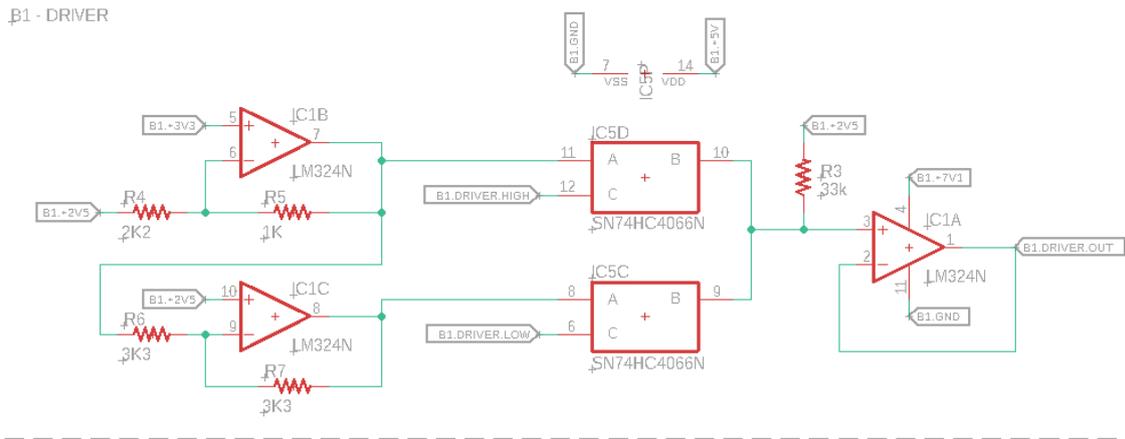


Figura 15: Circuito de driver para acionamento do ramo shunt-célula.

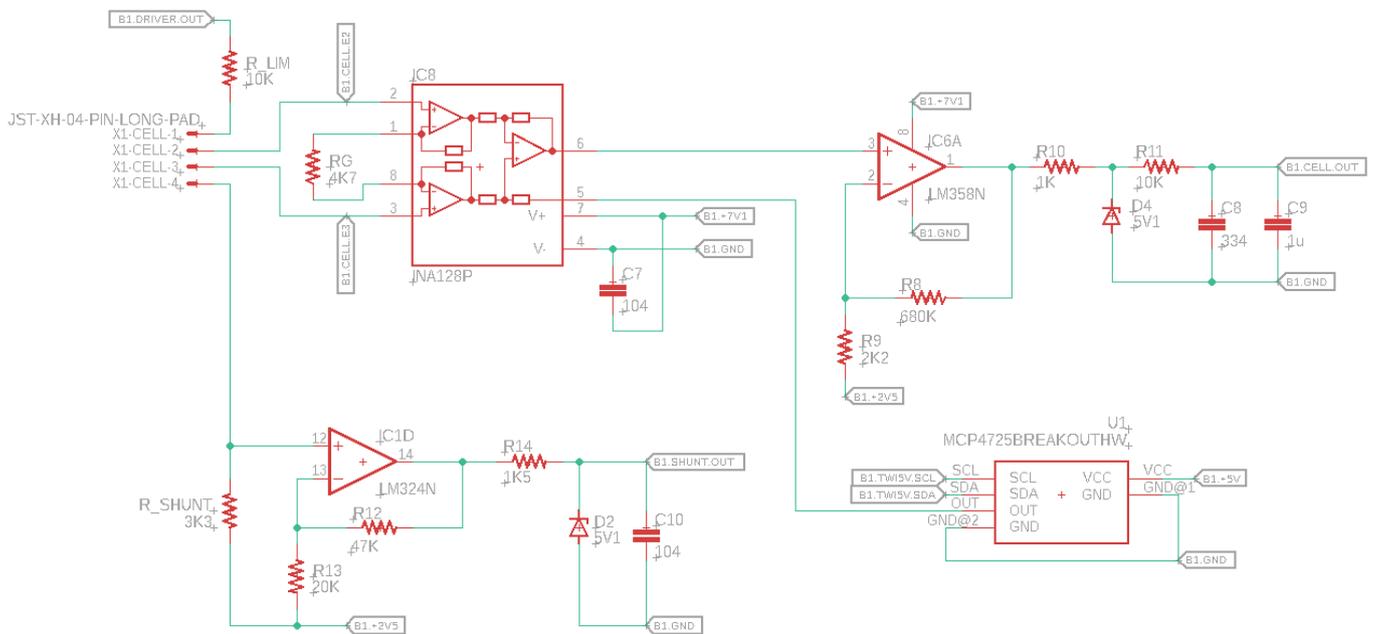


Figura 16: Canais de amplificação para condicionamento dos sinais de tensão do shunt e da célula.

[1] R. H. Stewart, Introduction to Physical Oceanography, 2 ed., College Station, Texas, 2008.

[2] E. J. W. Jones, Marine Geophysics, Chichester: Wiley, 1999, p. 474.

[3] J. Harari, Noções de Oceanografia, 1 ed., São Paulo, 2021, p. 926.

[4] Unesco, “Background papers and supporting data on the Practical Salinity Scale 1978,” 1978.

[5] O. A. Ohlweiler, Fundamentos de Análise Instrumental, Rio de Janeiro: LTC, 1981.

[6] W. D. Callister Junior, Ciência e Engenharia dos Materiais: uma introdução, 5 ed., Rio de Janeiro: LTC, 2002, p. 589.

[7] J. Braunstein e G. D. Robbins, “Electrolytic conductance measurements and capacitive balance,” Journal of Chemical Education, vol. 48, n. 1, pp. 52-59, 1971.

- [8] P. Horowitz e W. Hill, *A arte da eletrônica: circuitos eletrônicos e microeletrônica*, 3 ed., Porto Alegre: Bookman, 2017, p. 1160.
- [9] C. Thirstrup e L. Deleebeeck, "Review on Electrolytic Conductivity Sensors," *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, vol. 70, pp. 1-22, 28 05 2021.
- [10] METLER TOLEDO (Brasil) (org.). *Conductivity guide: a guide to on-line conductivity measurement: theory and practice*. Barueri: Metler Toledo, 2023. 48 p. Disponível em: <https://www.mt.com/br/pt/home/library/guides/process-nalytics/conductivity-theory-guide.html>. Acesso em: 8 out. 2024
- [11] VUOLO, José Henrique. *Fundamentos da Teoria de Erros*. São Paulo: Edgard Blücher, 1992. 225 p.
- [12] CHAMBERS, J. F.; STOKES, Jean M.; STOKES, R. H.. *Conductances of Concentrated Aqueous Sodium and Potassium Chloride Solutions at 25°*. *The Journal Of Physical Chemistry*, Nedlands, v. 60, n. 7, p. 985-986, jul. 1956. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/j150541a040>.
- [13] J. P. Baptista, T. Matos, S. F. Lopes, C. L. Faria, V. H. Magalhaes, E. M. F. Vieira, M. S. Martins, L. M. Goncalves e F. Brito, "A four-probe salinity sensor optimized for long-term autonomous marine deployments," em *OCEANS 2019 - Marseille*, Marseille, France, 2019.
- [14] M. Carminati e P. Luzzatto-Fegiz, "Conduino: Affordable and high-resolution multichannel water conductivity sensor using micro USB connectors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 251, pp. 1034-1041, 11 2017.

Notas Técnicas é uma publicação de trabalhos técnicos relevantes, das diferentes áreas da física e afins, e áreas interdisciplinares tais como: Química, Computação, Matemática Aplicada, Biblioteconomia, Eletrônica e Mecânica entre outras.

Cópias desta publicação podem ser obtidas diretamente na página web <http://revistas.cbpf.br/index.php/nt> ou por correspondência ao:

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
Área de Publicações
Rua Dr. Xavier Sigaud, 150 – 4^o andar
22290-180 – Rio de Janeiro, RJ
Brasil
E-mail: alinecd@cbpf.br/valeria@cbpf.br
<http://portal.cbpf.br/publicacoes-do-cbpf>

Notas Técnicas is a publication of relevant technical papers, from different areas of physics and related fields, and interdisciplinary areas such as Chemistry, Computer Science, Applied Mathematics, Library Science, Electronics and Mechanical Engineering among others.

Copies of these reports can be downloaded directly from the website <http://notastecnicas.cbpf.br> or requested by regular mail to:

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
Área de Publicações
Rua Dr. Xavier Sigaud, 150 – 4^o andar
22290-180 – Rio de Janeiro, RJ
Brazil
E-mail: alinecd@cbpf.br/valeria@cbpf.br
<http://portal.cbpf.br/publicacoes-do-cbpf>