

**UNIVERSIDADE DO VALE DO RIO DOS SINOS - UNISINOS
UNIDADE ACADÊMICA DE GRADUAÇÃO
CURSO DE ENGENHARIA ELÉTRICA**

LEANDRO LEGRAMANTI ODY

**PROJETO E DESENVOLVIMENTO DE UM POTENCIOSTATO PARA
CRESCIMENTO DE ESTRUTURAS POR ELETRODEPOSIÇÃO**

**São Leopoldo
2018**

LEANDRO LEGRAMANTI ODY

**PROJETO E DESENVOLVIMENTO DE UM POTENCIOSTATO PARA
CRESCIMENTO DE ESTRUTURAS POR ELETRODEPOSIÇÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como requisito parcial para
obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Elétrica, pelo Curso de
Engenharia Elétrica da Universidade do
Vale do Rio dos Sinos - UNISINOS

Orientador: Prof. Ms. João Olegário de Oliveira de Souza

São Leopoldo
2018

Dedico este trabalho aos meus pais, Arnildo e Teresinha.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho.

Agradeço, primeiramente, à minha família pelo apoio e amor incondicionais e pelo incentivo e força que me deram durante toda minha jornada acadêmica.

À Priscila, por toda compreensão e palavras de apoio e carinho, que tornaram mais leves os momentos mais difíceis.

Aos meus colegas da empresa CEITEC S.A., que me auxiliaram com sugestões, ideias e experimentos. Em especial, ao Artur Coelho, Juan Brito e Vinícius Zoldan pelo apoio ao longo do trabalho.

Ao Instituto de Física da UFRGS, e especialmente ao professor Dr. Milton Tumelero, por ceder o laboratório e equipamentos para a realização dos experimentos eletroquímicos.

E, finalmente, gostaria de agradecer a todos os professores da Unisinos pelos conhecimentos transmitidos durante a graduação. Agradeço especialmente ao meu professor orientador Ms. João Olegário de Oliveira de Souza por toda dedicação, paciência e conhecimento, que foram fundamentais para a conclusão desse projeto.

RESUMO

O presente trabalho apresenta o projeto e desenvolvimento de um protótipo de potenciostato para a realização de voltametria cíclica e ensaios de eletrodeposição potenciostática. Na primeira etapa, é descrito o projeto do instrumento, que consiste em três partes: a concepção do circuito analógico para controle de potencial e medição de corrente em uma célula eletroquímica; o desenvolvimento do *firmware* para o microcontrolador, que realiza a interface entre o *software* de controle e o circuito analógico, através de comunicação serial e dos conversores analógico-digital e digital-analógico; e a elaboração de um instrumento virtual em LabVIEW para geração de sinais de controle e interface gráfica com o usuário. Na sequência, é apresentado o método adotado para a calibração do protótipo, determinando as incertezas relacionadas à diferença de potencial aplicada e à medição de corrente na célula eletroquímica. Por fim, são relatados os resultados atingidos nos experimentos eletroquímicos de voltametria cíclica e eletrodeposição potenciostática, comparando-os com os obtidos com o potenciostato comercial EmStat, do fabricante PalmSens, operando nas mesmas condições.

Palavras-chave: Eletrodeposição. Voltametria cíclica. Potenciostato. Metrologia. LabVIEW.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Célula eletroquímica	15
Figura 2 – Representação da transferência de elétrons entre eletrodo e eletrólito em uma célula eletroquímica	17
Figura 3 – Eletrodeposição de cobre em silício	19
Figura 4 – Célula eletroquímica conectada a um potenciostato	20
Figura 5 – Curvas de potencial em função do tempo de voltametrias lineares	21
Figura 6 – Curva de corrente em função do potencial de uma voltametria linear	21
Figura 7 – Curvas de corrente em função do potencial de uma voltametria cíclica ..	22
Figura 8 – Circuito elétrico equivalente de uma célula eletroquímica	23
Figura 9 – Amplificador operacional básico de duas entradas e uma saída	24
Figura 10 – Conceito de terra virtual	25
Figura 11 – Configurações básicas com amplificadores operacionais.....	26
Figura 12 – Processo de amostragem e retenção de um sinal analógico.....	27
Figura 13 – Conversão analógica-digital	27
Figura 14 – Conversão digital-analógica	28
Figura 15 – Métodos de conversão de corrente em tensão em potenciostatos	30
Figura 16 – Filtro passa-baixas passivo	32
Figura 17 – Plataforma LabVIEW.....	34
Figura 18 – Diagrama de blocos generalizado de um potenciostato	35
Figura 19 – Circuito elétrico tradicional de um potenciostato.....	36
Figura 20 – Topologia com contra-eletrodo aterrado.....	38
Figura 21 – Topologia totalmente diferencial.....	39
Figura 22 – Topologia inspirada em controle proporcional integral	40
Figura 23 – Topologia de controle da tensão entre contra-eletrodo e eletrodo de referência.....	41
Figura 24 – Comparação dos resultados dos trabalhos CheapStat e DStat com potenciostato comercial EmStat	42
Figura 25 – Potenciostatos comerciais.....	44
Figura 26 – Métodos de calibração direta e indireta	46
Figura 27 – Determinação da incerteza-padrão para diversos tipos de distribuição probabilística.....	47
Figura 28 – Diagrama de blocos funcional do potenciostato desenvolvido.....	51

Figura 29 – Níveis de tensão no circuito de controle potencioestático	53
Figura 30 – Níveis de tensão no circuito de medição de corrente	54
Figura 31 – Circuito de regulação e geração de tensão de referência.....	55
Figura 32 – Circuitos de controle potencioestático e de medição de corrente	56
Figura 33 – Circuito para determinação da resistência do multiplexador analógico..	57
Figura 34 – Multímetro Agilent 34401A	58
Figura 35 – Fluxograma do <i>firmware</i> do microcontrolador	61
Figura 36 – Interface gráfica do instrumento virtual desenvolvido	62
Figura 37 – Fluxograma do instrumento virtual em LabVIEW.....	63
Figura 38 – <i>Layout</i> da placa de circuito impresso desenvolvida.....	66
Figura 39 – Placa de circuito impresso principal montada.....	67
Figura 40 – Placa de circuito impresso para proteção da entrada analógica e filtro .	67
Figura 41 – Parâmetros de configuração do instrumento virtual para obtenção das formas de onda	68
Figura 42 – Conexão do resistor ao potencioestato	69
Figura 43 – Formas de onda do sinal gerado na saída do DAC (amarelo) e após estágio de amplificação (rosa)	69
Figura 44 – Forma de onda do sinal no contra-eletrodo	70
Figura 45 – Formas de onda dos sinais na saída do amplificador de transimpedância (rosa) e após o divisor de tensão (amarelo)	71
Figura 46 – Forma de onda do sinal após o filtro passa-baixas.....	71
Figura 47 – Ruído na medição de corrente	72
Figura 48 – Voltametria cíclica realizada para aquisição de dados para calibração .	76
Figura 49 – Resultados das voltametrias cíclicas nas escalas de 15 mA, 2 mA, 200 μ A e 20 μ A com elementos resistivos	77
Figura 50– Resultados das voltametrias cíclicas nas escalas de 2 μ A, 200 nA e 20 nA com elementos resistivos.....	78
Figura 51 – Equipamento Keithley <i>System SourceMeter</i> [®] 2602A.....	79
Figura 52 – Célula eletroquímica utilizada nos ensaios de eletrodeposição	86
Figura 53 – Resultado da voltametria cíclica realizada pelo potencioestato EmStat ..	87
Figura 54 – Resultado da voltametria cíclica realizada pelo protótipo	88
Figura 55 – Resultado da eletrodeposição potencioestática realizada pelo potencioestato EmStat	89
Figura 56 – Resultado da eletrodeposição potencioestática realizada pelo protótipo .	90

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Curva da resistência do multiplexador em função da tensão do canal ...	58
Gráfico 2 – Curva da resposta do conversor analógico-digital.....	64
Gráfico 3 – Curva da tensão entre eletrodos de trabalho e referência.....	65
Gráfico 4 – Distribuição de probabilidades da medição de corrente na escala 20 nA	81
Gráfico 5 – Comparação da voltametria cíclica entre o potenciostato EmStat e o protótipo.....	88
Gráfico 6 – Comparação da deposição potenciostática entre o potenciostato EmStat e o protótipo.....	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características de amplificadores operacionais.....	24
Tabela 2 – Resolução e fundos de escala da medição de corrente.....	60
Tabela 3 – Síntese dos resultados das medições da tensão aplicada entre eletrodos	74
Tabela 4 – Incerteza expandida e intervalo da tensão aplicada entre eletrodos com confiança de 95%	75
Tabela 5 – Resistores utilizados para calibração da medição de corrente	76
Tabela 6 – Especificações do equipamento <i>System SourceMeter</i> [®] 2602A	79
Tabela 7 – Análise estatística dos resultados das medições de corrente	80
Tabela 8 – Determinação das incertezas-padrão e combinada.....	82
Tabela 9 – Coeficientes da distribuição <i>t</i> de Student.....	83
Tabela 10 – Incerteza expandida e intervalo da medição de corrente com confiança de 95%.....	84
Tabela 11 – Síntese dos resultados metrológicos	85

LISTA DE SIGLAS

A/D	Analógico-digital
ADC	Conversor analógico-digital, do inglês <i>analog-to-digital converter</i>
Amp-op ou OP	Amplificador operacional
BCD	Codificação binária decimal, do inglês <i>binary-coded decimal</i>
CC	Corrente contínua
CE	Contra-eletrodo (<i>counter electrode</i> , em inglês)
CMOS	Semicondutor de metal-óxido complementar, do inglês <i>complementary metal-oxide semiconductor</i>
CMRR	Relação de rejeição em modo comum, do inglês <i>common mode rejection rate</i>
D/A	Digital-analógico
DAC	Conversor digital-analógico, do inglês <i>digital-to-analog converter</i>
EA (AE)	Eletrodo auxiliar (<i>auxiliary electrode</i> , em inglês)
ER (RE)	Eletrodo de referência (<i>reference electrode</i> , em inglês)
ET (WE)	Eletrodo de trabalho (<i>working electrode</i> , em inglês)
PCB	Placa de circuito impresso, do inglês <i>printed circuit board</i>
PI	Controlador proporcional-integral
RC	Resistor-capacitor
SMC	Sistema de medição a calibrar
SMP	Sistema de medição padrão
UART	Receptor/transmissor universal assíncrono, do inglês <i>universal asynchronous receiver-transmitter</i>
USB	Barramento serial universal, do inglês <i>universal serial bus</i>
VIM	Vocabulário Internacional de Metrologia
VVC	Valor verdadeiro convencional

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
1.1 DEFINIÇÃO DO TEMA OU PROBLEMA.....	12
1.2 DELIMITAÇÕES DO TRABALHO	13
1.3 OBJETIVOS.....	13
1.3.1 Objetivo Geral	13
1.3.2 Objetivos Específicos	13
1.4 JUSTIFICATIVA.....	14
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1 ELETROQUÍMICA	15
2.1.1 Eletrodeposição	17
2.1.2 Voltametria	19
2.1.3 Circuito Elétrico Equivalente de uma Célula Eletroquímica	22
2.2 ELETRÔNICA APLICADA À INSTRUMENTAÇÃO	23
2.2.1 Amplificadores Operacionais	23
2.2.2 Conversores Analógico-Digital e Digital-Analógico	26
2.2.3 Métodos de Medição de Corrente	29
2.2.4 Filtros	31
2.3 INSTRUMENTAÇÃO VIRTUAL.....	32
2.3.1 LabVIEW	33
2.4 POTENCIOSTATO	35
2.4.1 Estrutura Básica	35
2.4.2 Topologias	35
2.4.3 Estado da Arte	41
2.5 INSTRUMENTOS DE MEDIÇÃO	44
2.5.1 Características de Instrumentos de Medição	44
2.5.2 Calibração	45
3 METODOLOGIA	50
3.1 DIAGRAMA DE BLOCOS FUNCIONAL.....	50
3.2 PROJETO E DESENVOLVIMENTO DO POTENCIOSTATO	52
3.2.1 Especificações	52
3.2.2 Circuito Analógico	52
3.2.3 Microcontrolador	59

3.2.4 Instrumento Virtual	62
3.2.5 Ajuste de Curvas	64
3.2.6 Placa de Circuito Impresso	65
3.2.7 Verificação de Sinais e Níveis de Tensão.....	68
4 ANÁLISE DOS RESULTADOS	73
4.1 CALIBRAÇÃO	73
4.1.1 Determinação da Incerteza da Tensão Aplicada entre Eletrodos	73
4.1.2 Determinação da Incerteza da Medição de Corrente	75
4.1.3 Síntese dos Resultados Metrológicos	84
4.2 ENSAIOS DE ELETRODEPOSIÇÃO EM CÉLULA ELETROQUÍMICA.....	86
4.2.1 Voltametria Cíclica	87
4.2.2 Eletrodeposição Potenciostática	89
5 CONCLUSÕES.....	92
5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	93
REFERÊNCIAS	94
APÊNDICE A – QUADRO COMPARATIVO DE POTENCIOSTATOS COMERCIAIS	98
APÊNDICE B – RELAÇÃO DE MATERIAIS UTILIZADOS	99

1 INTRODUÇÃO

Os primeiros estudos que investigaram a inter-relação dos fenômenos elétricos e químicos foram realizados há mais de dois séculos. Desde então, o campo da eletroquímica evoluiu bastante, e uma série de aplicações, processos e dispositivos eletroquímicos foram desenvolvidos e aprimorados ao longo do tempo.

Um desses processos é a eletrodeposição, que permite a formação de depósitos sólidos na superfície de substratos, através de reações de oxidação e redução de espécies químicas. Essas reações se dão pela passagem de uma corrente elétrica entre dois eletrodos submersos em um eletrólito, que contém o material a ser depositado dissolvido.

Para caracterizar um processo de eletrodeposição, é utilizada a técnica de voltametria, que consiste na obtenção de curvas de corrente elétrica em função do potencial aplicado em uma célula eletroquímica. Esse método possui grande importância para o crescimento de compostos por eletrodeposição, uma vez que permite o entendimento da dinâmica dos íons no eletrólito, indicando os parâmetros de corrente e potencial elétrico a serem utilizados no processo. Para a realização dessa técnica, é utilizado um instrumento chamado potenciostato.

O presente trabalho tem como proposta o desenvolvimento de um potenciostato para realização de ensaios de eletrodeposição na empresa CEITEC S.A., localizada em Porto Alegre. Esses ensaios tem como objetivo estudar formas alternativas às utilizadas atualmente para crescimento de estruturas sobre materiais semicondutores, auxiliando no desenvolvimento de novos processos.

Serão abordados ao longo deste trabalho conceitos básicos de eletroquímica, eletrodeposição e da técnica de voltametria. Também serão estudadas as topologias utilizadas em potenciostatos, relacionando-as com os fundamentos de eletrônica aplicados à instrumentação. Serão também apresentados conceitos de metrologia e métodos de calibração de instrumentos. Por fim, será exposta a metodologia utilizada no desenvolvimento desse trabalho e os resultados atingidos.

1.1 DEFINIÇÃO DO TEMA OU PROBLEMA

A empresa envolvida nesse trabalho desenvolve soluções tecnológicas na área de semicondutores. Dessa forma, a fabricação de seus produtos envolve etapas de

deposição de filmes finos sobre substratos de silício. Tradicionalmente, na maioria dos produtos, esse processo é realizado com equipamentos de grande porte, que operam sob condições de alto vácuo e consumo elevado de energia elétrica. Entretanto, na etapa de desenvolvimento de novos produtos e processos, surge a necessidade de se realizar ensaios de eletrodeposição, em pequena escala, como forma de avaliar métodos alternativos para crescimento dessas estruturas. Atualmente, por não possuir um potenciostato, esses ensaios necessitam ser realizados através de parcerias com universidades locais, ficando sujeitos à disponibilidade de equipamentos de terceiros, demandando um tempo maior para realização de testes simples.

1.2 DELIMITAÇÕES DO TRABALHO

Esse trabalho limita-se ao projeto, desenvolvimento e calibração de um protótipo de potenciostato para realização de voltametria cíclica e deposição potenciostática em ensaios de eletrodeposição. Não será contemplada a análise química e física dos resultados gerados no processo de eletrodeposição com a utilização do instrumento desenvolvido.

1.3 OBJETIVOS

1.3.1 Objetivo Geral

Projetar e desenvolver um protótipo de um potenciostato para realização de ensaios de voltametria cíclica e eletrodeposição potenciostática.

1.3.2 Objetivos Específicos

- a) Estudar as topologias utilizadas em potenciostatos;
- b) Projetar e desenvolver um circuito eletrônico para controle de potencial e medição de corrente elétrica em uma célula eletroquímica;
- c) Desenvolver um instrumento virtual em LabVIEW para interface com o circuito eletrônico;
- d) Efetuar a calibração do instrumento desenvolvido com padrões de transferência resistivos;

- e) Avaliar o protótipo desenvolvido em ensaios de eletrodeposição, comparando seus resultados com um potenciostato comercial.

1.4 JUSTIFICATIVA

Visando aumentar sua competitividade no mercado, as empresas procuram aperfeiçoar continuamente seus processos, apresentando soluções inovadoras e reduzindo custos. No âmbito do desenvolvimento de novos processos, em uma fábrica de semicondutores, os físicos, químicos e engenheiros são responsáveis pela realização de experimentos, ao longo de todas as etapas de fabricação, buscando aprimorar as técnicas existentes e propor métodos alternativos.

Nesse contexto, este trabalho se justifica diante da necessidade da empresa CEITEC S.A em possuir um potenciostato para realização de experimentos de eletrodeposição para desenvolvimento de processos de fabricação de semicondutores. Por não disporem de nenhum instrumento com essa finalidade na empresa, atualmente os engenheiros de processo necessitam realizar essas experiências em universidades locais. Desse modo, um potenciostato de propriedade da empresa traria maior agilidade e independência para realização desses testes.

Conforme Dryden e Wheeler (2015), o custo do potenciostato comercial portátil EmStat, do fabricante PalmSens, era de 1.000 euros em 2015. O estudo mais recente de Pruna *et al.* (2018) apresenta uma tabela comparativa com uma série de potenciostatos comerciais, com preços que variam entre 3.200 e 100.000 dólares. Frente à opção de aquisição de um potenciostato comercial, o desenvolvimento de uma solução caseira traz vantagens com relação ao custo e à possibilidade de customização para atender possíveis futuras demandas.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta seção, será apresentada uma síntese da fundamentação teórica necessária para o projeto, desenvolvimento e calibração do protótipo do potenciostato para crescimento de estruturas por eletrodeposição.

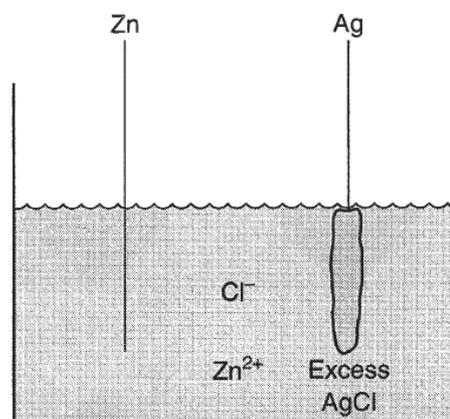
2.1 ELETROQUÍMICA

Eletroquímica é o ramo da Química que estuda as inter-relações existentes entre fenômenos químicos e elétricos. Essa área engloba uma grande variedade de aplicações, tais como baterias, células de combustível, fenômenos de corrosão e eletroforese e tecnologias de eletrodeposição de metais. (BARD; FAULKNER, 2001).

Em um experimento eletroquímico é analisada uma série de interfaces, a qual se denomina célula eletroquímica. Esse sistema usualmente é composto por dois eletrodos envolvidos por uma fase eletrolítica. O eletrólito é o meio químico pelo qual as cargas elétricas são transportadas através do movimento iônico, podendo ser constituído de uma solução líquida, sais fundidos e sólidos. Os eletrodos representam a fase química em que cargas elétricas são transportadas pelo movimento eletrônico, podendo ser metais, semicondutores e líquidos. (MUNFORD, 1998).

A Figura 1 mostra uma típica célula eletroquímica, na qual um dos eletrodos é formado por um fio de prata coberto por cloreto de prata, e o outro é constituído de zinco, ambos imersos em uma solução de cloreto de zinco (eletrólito).

Figura 1 – Célula eletroquímica



Fonte: Bard e Faulkner (2001).

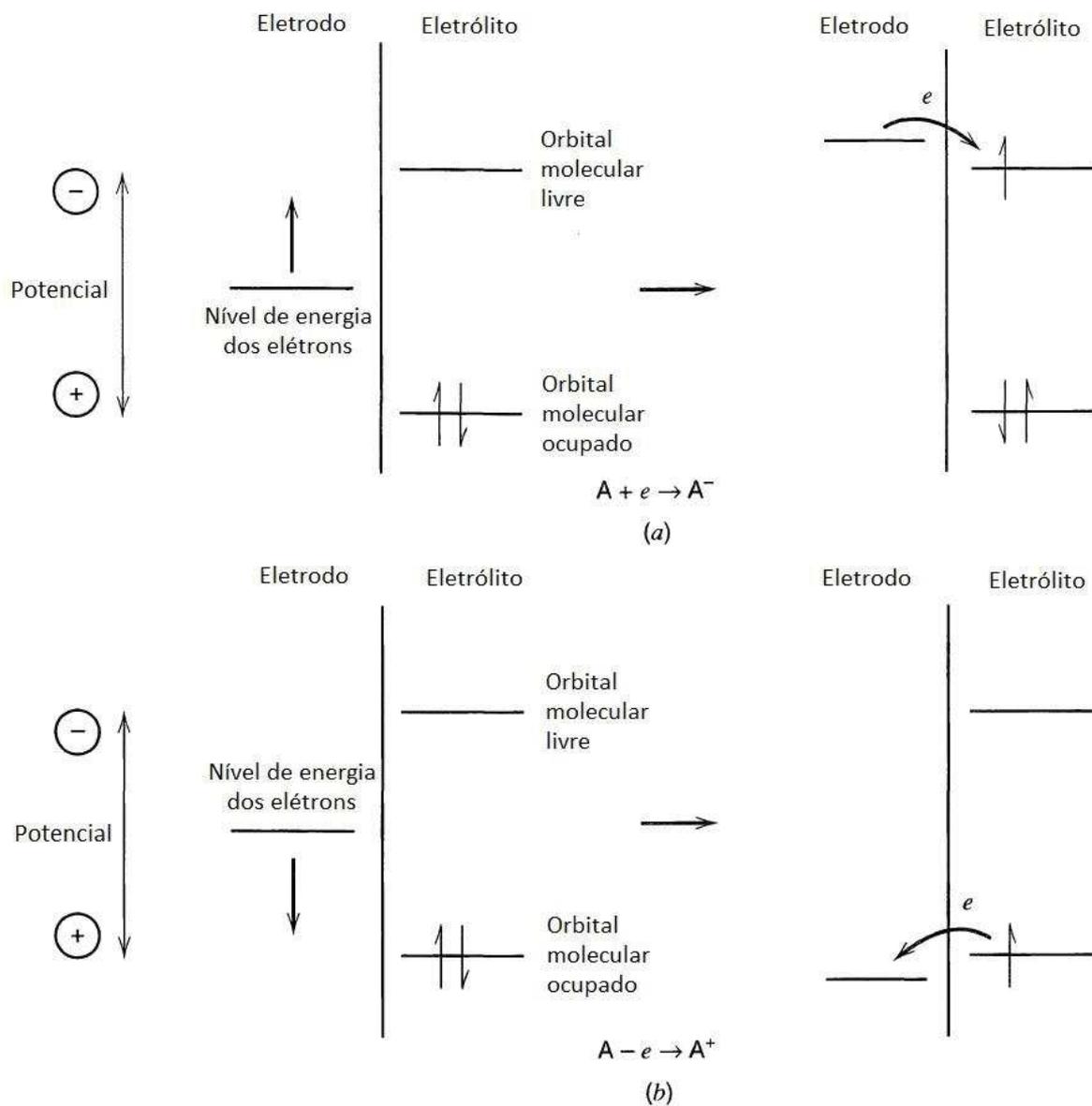
Mesmo sem a presença de corrente elétrica fluindo no sistema, existe uma diferença de potencial mensurável entre os eletrodos, que decorre da manifestação dos diferentes potenciais em cada uma das fases da célula. Essas diferenças ocorrem principalmente nas interfaces entre cada fase do sistema, que, por serem estreitas, geram um campo elétrico intenso nessa região, a qual, por sua vez, apresenta grande influência nos transportadores de carga (íons e elétrons). Dessa forma, a medida e o controle do potencial elétrico na célula eletroquímica é de suma importância, uma vez que afeta diretamente as energias relativas dos transportadores de carga, controlando a direção e a taxa de transferência de carga no sistema. (MUNFORD, 1998).

Dentre as reações químicas que ocorrem durante um experimento eletroquímico, geralmente o interesse é voltado somente ao grupo de reações que ocorrem em uma das interfaces eletrólito-eletrólito. O eletrodo onde ocorre essas reações é chamado de eletrodo de trabalho (ET), e o segundo eletrodo recebe o nome de contra-eletrólito (CE) ou eletrodo auxiliar (EA). Visando isolar as reações que ocorrem no eletrodo de trabalho, o seu potencial é medido em relação a um terceiro eletrodo, o qual se denomina eletrodo de referência (ER), cujas fases químicas e o potencial não se alteram durante o experimento. (MUNFORD, 1998).

Controlar o potencial entre os eletrodos de trabalho e de referência significa controlar a energia dos elétrons no eletrodo de trabalho. Reduzir o potencial do eletrodo de trabalho implica em transferência de elétrons do eletrodo para o eletrólito, gerando uma corrente de redução. Analogamente, elevar esse potencial acarreta na transferência de elétrons do eletrólito para o eletrodo, gerando uma corrente de oxidação. Nesse sentido, em um experimento eletroquímico, as variáveis elétricas de interesse são o potencial, a corrente e a carga elétrica. (BARD; FAULKNER, 2001).

A Figura 2 apresenta o processo de transferência de elétrons entre eletrólito e eletrodo de trabalho nas situações de aplicação de potencial mais negativo (a) e mais positivo (b) no eletrodo de trabalho.

Figura 2 – Representação da transferência de elétrons entre eletrodo e eletrólito em uma célula eletroquímica



Fonte: Adaptado de Bard e Faulkner (2001).

2.1.1 Eletrodeposição

A eletrodeposição consiste no processo de formação de depósitos sólidos na superfície de substratos, associados a uma reação eletroquímica (reações de oxirredução). Geralmente, utiliza-se esse processo com o objetivo de alterar propriedades químicas, ópticas, elétricas, magnéticas e mecânicas de superfícies. O principal fator que torna a eletrodeposição atrativa é o baixo custo, visto que envolve

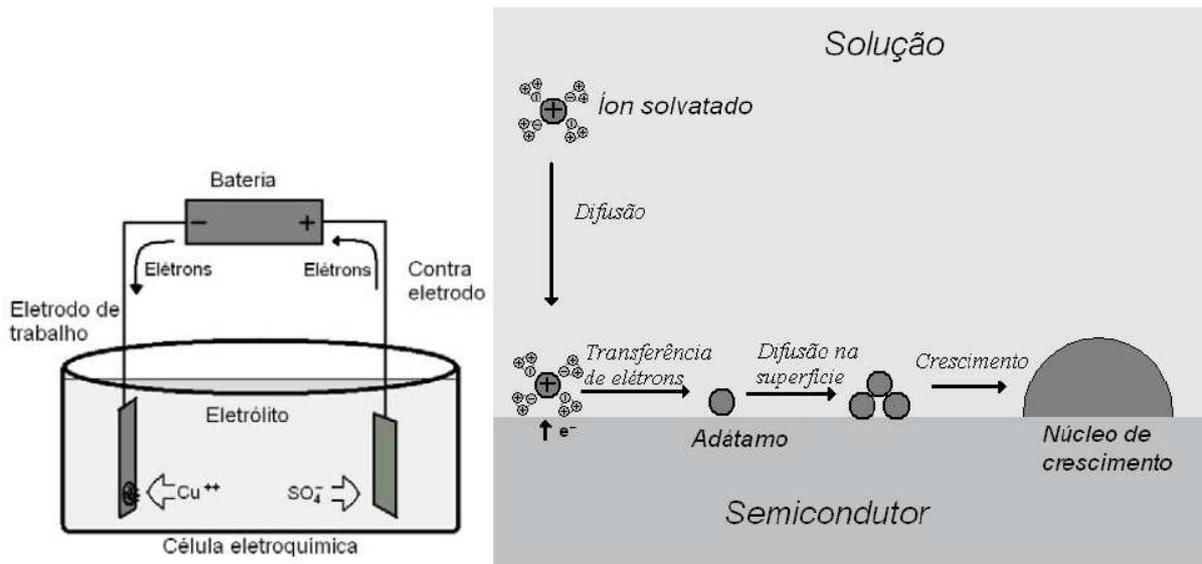
potências tipicamente da ordem de 10^{-2} W/cm², e pode ser realizada com temperaturas próximas da ambiente e pressão atmosférica. (ZOLDAN, 2007).

O processo de eletrodeposição é realizado em uma célula eletroquímica. O eletrodo de trabalho corresponde ao substrato onde será depositado o material. O eletrólito é formado por sais metálicos do material que se deseja depositar diluídos em uma solução, o que permite sua fácil dissociação e consequente formação de íons. Ainda são adicionados outros reagentes químicos ao eletrólito, com objetivos diversos, como complexar os íons e aumentar a sua condutividade elétrica. (TUMELERO, 2014).

No caso em que o substrato é do mesmo material a ser depositado, a formação da camada se dá naturalmente a partir do eletrodo de trabalho, sem a necessidade da formação prévia de núcleos de crescimento. Entretanto, no caso em que a espécie iônica e o substrato são de materiais diferentes, o processo acontece em duas etapas: a primeira consiste na formação dos primeiros núcleos no substrato, a qual se denomina nucleação; e a segunda é o crescimento desses núcleos. (ZOLDAN, 2007).

A Figura 3 mostra um esquema de deposição de cobre em silício. À esquerda na imagem, é possível visualizar o aparato utilizado no experimento, com o eletrólito de sulfato de cobre. À direita, é apresentado o processo de formação do depósito. Os íons metálicos, que inicialmente estavam solvatados por moléculas de água, são adsorvidos pelo eletrodo de trabalho, sendo completamente ou parcialmente neutralizados. Nesse momento, o íon torna-se um adátomo, o que significa que se encontra em um estado intermediário entre o estado iônico na solução e metálico no depósito. Esse adátomo, então, se desloca na superfície do substrato até um ponto de menor energia, que pode ser uma falha na estrutura do substrato, alguma impureza ou uma parede de um núcleo de crescimento, onde irá se fixar. (ZOLDAN, 2007).

Figura 3 – Eletrodeposição de cobre em silício



Fonte: Zoldan (2007).

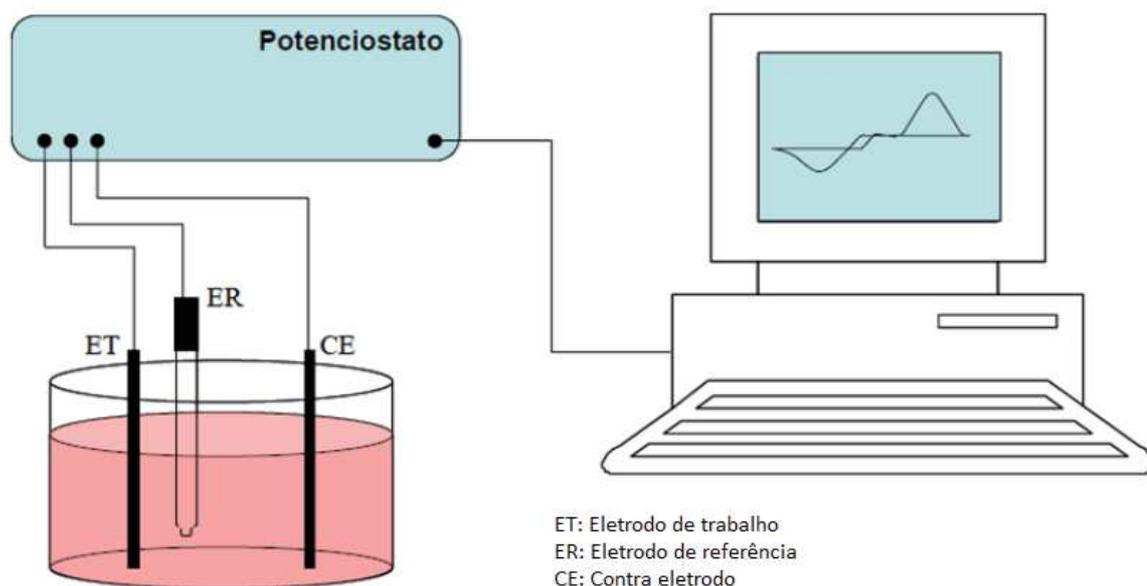
As principais técnicas de eletrodeposição são a potenciostática, a galvanostática, a eletrodeposição espontânea (*electroless*) e a deposição pulsada. Na eletrodeposição potenciostática, aplica-se um sobrepotencial à célula eletroquímica, que é mantido fixo. Na galvanostática, é mantida fixa a corrente no sistema. Na eletrodeposição espontânea, a reação química ocorre de maneira natural, sem a aplicação de potenciais externos à célula. Já na deposição pulsada, aplica-se pulsos de corrente ou tensão elétrica à célula. A vantagem das deposições potenciostática e galvanostática é a possibilidade de construção de múltiplas camadas sobre o substrato, a partir de um eletrólito com diferentes íons metálicos, através da variação de potencial ou corrente. (MUNFORD, 1998).

2.1.2 Voltametria

Voltametria é uma técnica que consiste na aplicação de uma rampa de potencial entre os eletrodos de trabalho e de referência, medindo-se simultaneamente a corrente elétrica que flui entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. Dessa forma, são obtidas curvas de tensão por corrente (curvas I-V, também chamadas de curvas voltamétricas ou voltamograma). Essa técnica é realizada com um instrumento chamado potenciostato. (ZOLDAN, 2007).

A Figura 4 representa uma célula eletroquímica conectada a um potenciostato para realização de uma voltametria.

Figura 4 – Célula eletroquímica conectada a um potenciostato



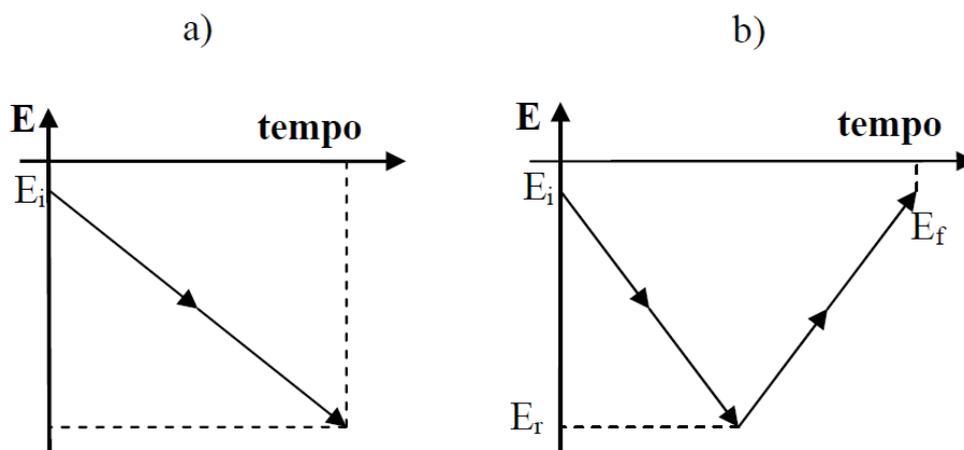
Fonte: Adaptado de Tumelero (2014).

Embora existam vários métodos voltamétricos utilizados em estudos eletroquímicos, os mais utilizados são a voltametria de varredura linear e a voltametria cíclica. (SAITO; KIKUCHI, 2013).

Em ambos os métodos, a variação do potencial em função do tempo ocorre a uma taxa constante, configurada no potenciostato. Na voltametria de varredura linear, o experimento inicia em um potencial E_i até um potencial final E_f . Já em uma voltametria cíclica, também chamada de voltametria ida e volta, o experimento inicia em um potencial E_i e varia linearmente até o potencial de reversão E_r , a partir do qual retorna para o potencial E_f , que pode ser igual a E_i . (ZOLDAN, 2007).

A Figura 5 mostra as curvas típicas de potencial em função do tempo para as voltametrias linear (a) e cíclica (b).

Figura 5 – Curvas de potencial em função do tempo de voltametrias lineares

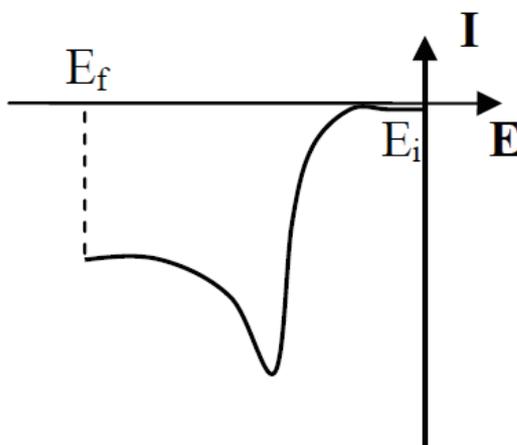


Fonte: Zoldan (2007).

Conforme Tumelero (2014), a análise das curvas de voltametria permite entender a dinâmica de íons no eletrólito e a relação das reações químicas com o potencial. Dessa forma, é possível definir os parâmetros de potencial ou corrente elétrica a serem utilizados no processo de crescimento de compostos por eletrodeposição.

A Figura 6 apresenta a curva típica de tensão por corrente resultante de uma voltametria de varredura linear. A análise da corrente elétrica frente a evolução do potencial fornece informações sobre a forma como se dá a reação de redução. Segundo Zoldan (2007), “a consequência da variação da taxa de varredura do potencial no tempo (V/s) é o surgimento do pico de corrente referente à reação de redução ou oxidação de alguma espécie química presente no eletrólito”.

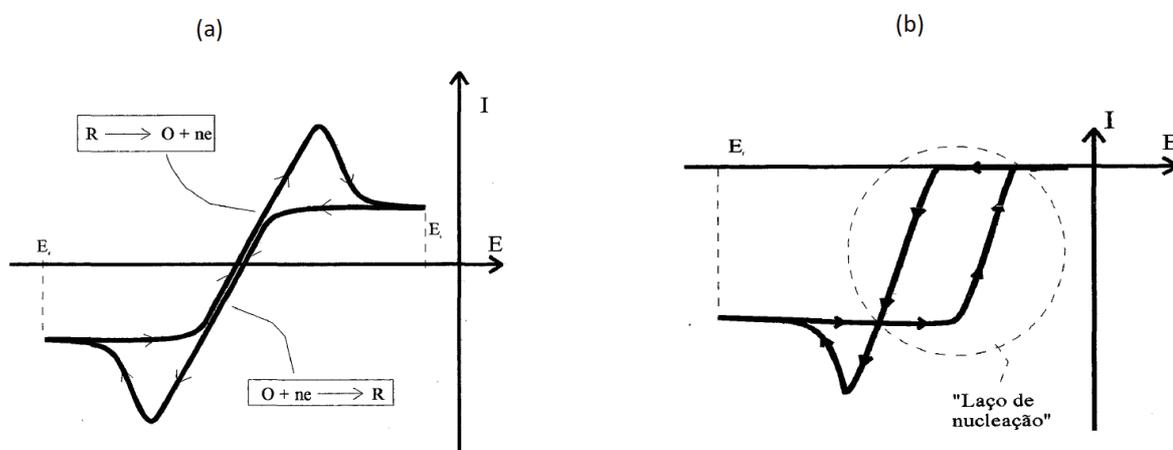
Figura 6 – Curva de corrente em função do potencial de uma voltametria linear



Fonte: Zoldan (2007).

Já para a voltametria cíclica, existem dois casos. Para sistemas totalmente reversíveis, os dois sentidos da reação possuem a mesma taxa de reação, e, por isso, o voltamograma apresenta dois picos de corrente simétricos, um relativo à reação de redução e outro à de oxidação, conforme mostra a Figura 7 (a). Para processos onde o material do eletrodo de trabalho é diferente do material a ser depositado, é necessária uma energia maior para formação dos núcleos de crescimento e, dessa forma, as curvas de ida e volta não são simétricas e formam o chamado laço de nucleação, como mostra a Figura 7 (b). (ZOLDAN, 2007).

Figura 7 – Curvas de corrente em função do potencial de uma voltametria cíclica

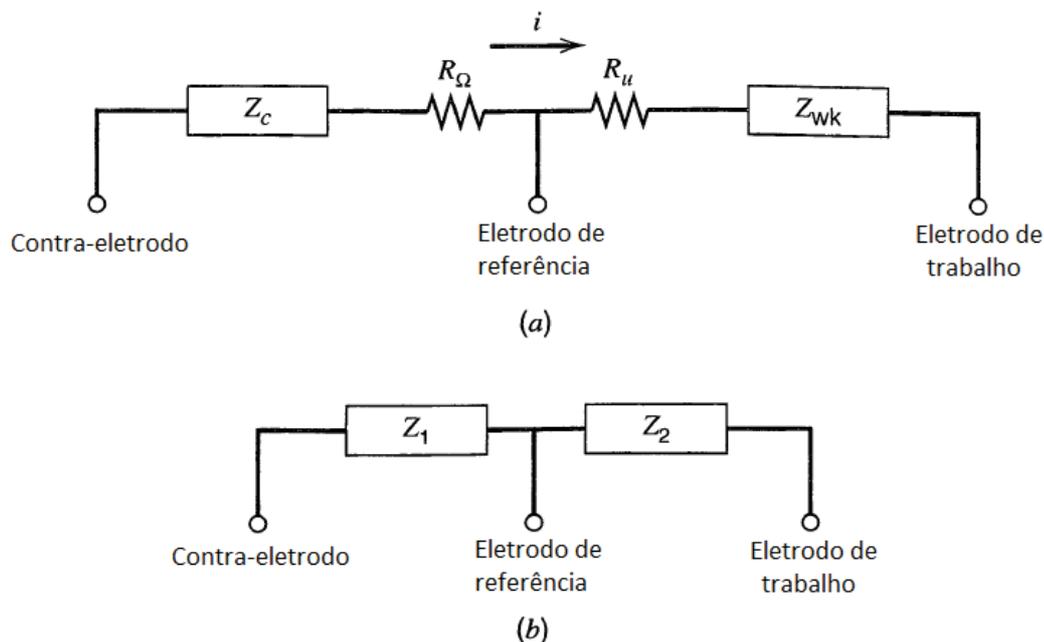


Fonte: Munford (1998).

2.1.3 Circuito Elétrico Equivalente de uma Célula Eletroquímica

Do ponto de vista eletrônico, a célula eletroquímica, à qual se conectará o potenciostato, pode ser interpretada como uma rede de impedâncias, conforme mostra a Figura 8 (a), onde Z_c e Z_{wk} representam, respectivamente, as impedâncias nas interfaces do contra-eletrodo e do eletrodo de trabalho, e a resistência do eletrólito é dividida nas frações R_Ω e R_u , cujos valores dependem da posição do eletrodo de referência. Associando as impedâncias em série, tem-se a representação da Figura 8 (b). (BARD; FAULKNER, 2001).

Figura 8 – Circuito elétrico equivalente de uma célula eletroquímica



Fonte: Adaptado de Bard e Faulkner (2001).

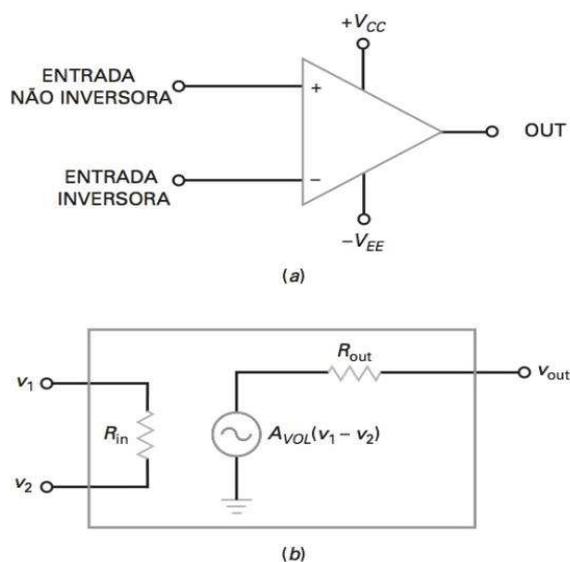
2.2 ELETRÔNICA APLICADA À INSTRUMENTAÇÃO

Nesta seção, serão abordados os principais fundamentos de eletrônica aplicados no circuito eletrônico de instrumentação de um potenciostato.

2.2.1 Amplificadores Operacionais

Um amplificador operacional, ou amp-op, é um dispositivo eletrônico constituído de alguns estágios de amplificadores diferenciais, de forma a atingir um ganho de tensão muito elevado. Aplicações típicas desse circuito incluem osciladores, filtros e diversos tipos de circuitos de instrumentação. A Figura 9 (a) mostra um amp-op básico alimentado com fonte de tensão simétrica e com duas entradas diferenciais, uma inversora e outra não inversora, e uma saída. A Figura 9 (b) apresenta o circuito equivalente do amplificador operacional. Sinais aplicados à entrada não inversora produzem sinais com a mesma polaridade da entrada na saída, ao passo que a entrada inversora produz sinais com polaridade invertida. (BOYLESTAD; NASHELSKY, 2013).

Figura 9 – Amplificador operacional básico de duas entradas e uma saída



Fonte: Malvino e Bates (2016).

2.2.1.1 Características Ideais e Reais

Conforme Pertence Jr (2015), o amplificador operacional ideal possui algumas características como: impedância de entrada infinita, impedância de saída nula, ganho de tensão infinito, resposta de frequência infinita e insensibilidade à variação térmica. Os amp-ops reais, entretanto, embora tentem aproximar as características ideais, apresentam limitações e suas especificações dependem de cada modelo, sendo definidas pelo fabricante. A Tabela 1 apresenta uma comparação das características ideais e reais de dois modelos comerciais bastante utilizados de amplificador operacional.

Tabela 1 – Características de amplificadores operacionais

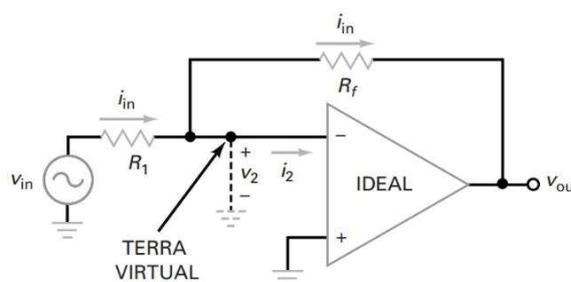
Quantidade	Símbolo	Ideal	LM741C	LF157A
Ganho de tensão em malha aberta	A_{VOL}	Infinito	100.000	200.000
Frequência de ganho unitário	$f_{unidade}$	Infinito	1 MHz	20 MHz
Resistência de entrada	R_{in}	Infinito	2 M Ω	10^{12} Ω
Resistência de saída	R_{out}	Zero	75 Ω	100 Ω
Corrente de polarização de entrada	$I_{in(bias)}$	Zero	80 nA	30 pA
Corrente de <i>offset</i> de entrada	$I_{in(off)}$	Zero	20 nA	3 pA
Tensão de <i>offset</i> de entrada	$V_{in(off)}$	Zero	2 mV	1 mV
Razão de rejeição em modo comum	CMRR	Infinito	90 dB	100 dB

Fonte: Adaptado de Malvino e Bates (2016).

2.2.1.2 Configurações Básicas

Um conceito importante, deduzido a partir do componente ideal, é o de curto-circuito e terra virtuais. Considerando a Figura 10, pode-se fazer duas considerações: como a impedância de entrada é infinita, a corrente i_2 é zero; e como o ganho de tensão é infinito, a tensão v_2 também é nula. Nesse sentido, surge o conceito de terra virtual, que é diferente de um terra conectado fisicamente, pois trata-se de um curto-circuito para a tensão, mas um circuito aberto para a corrente. Esse conceito é muito importante para a análise de circuitos realimentados com amplificadores operacionais. (MALVINO; BATES, 2016).

Figura 10 – Conceito de terra virtual

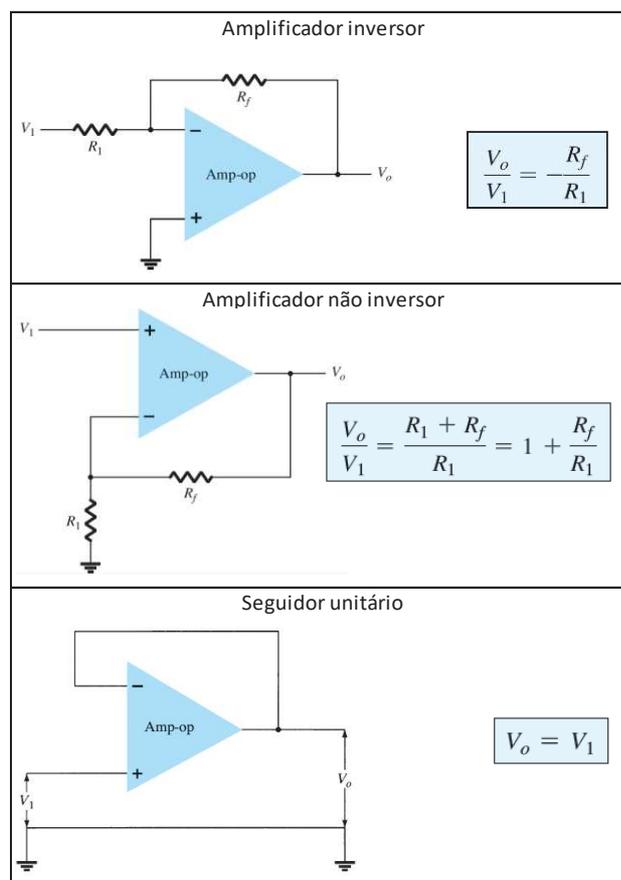


Fonte: Malvino e Bates (2016).

Um amplificador operacional, operando em malha aberta, possui tensão de saída igual a diferença de tensão entre as duas entradas, multiplicadas pelo seu ganho em malha aberta. Entretanto, nesse circuito, a tensão de saída tende a saturar, sendo utilizado principalmente como comparador de tensão. Quando deseja-se controlar o ganho, utiliza-se realimentação negativa. (PERTENCE JR, 2015).

A Figura 11 mostra três configurações básicas de circuitos com amplificadores operacionais realimentados negativamente e suas respectivas funções de transferência. A primeira configuração trata-se de um amplificador inversor, utilizado para amplificar o sinal de entrada, invertendo sua polaridade. A segunda é um amplificador não inversor, que difere da primeira por não inverter a polaridade do sinal de entrada. E a última é um seguidor de tensão unitário, também chamado de *buffer*, cuja função principal é realizar o casamento de impedâncias entre dois circuitos. (BOYLESTAD; NASHESKY, 2013).

Figura 11 – Configurações básicas com amplificadores operacionais



Fonte: Adaptado de Boylestad e Nashelsky (2013).

2.2.2 Conversores Analógico-Digital e Digital-Analógico

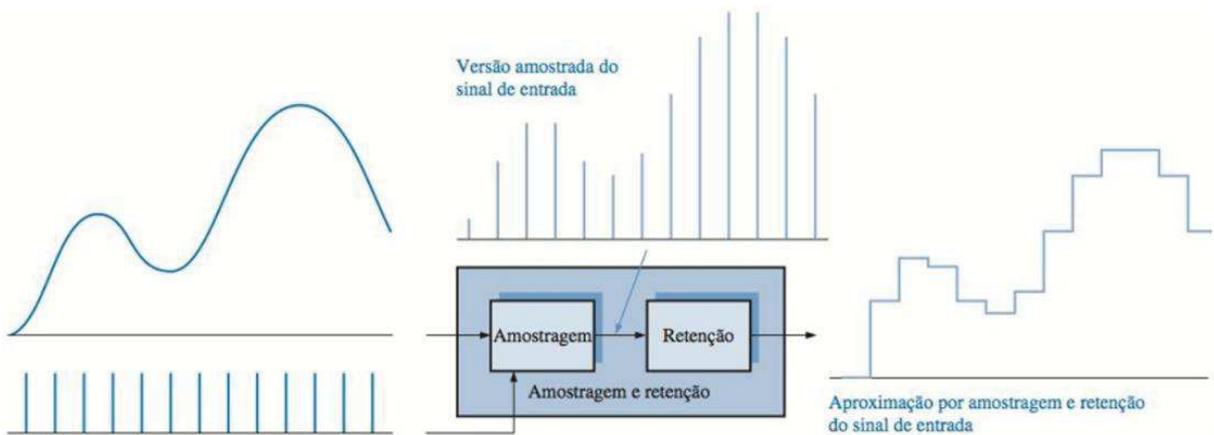
Sinais analógicos caracterizam-se por uma variação contínua do seu valor ao longo de uma faixa. Todas as grandezas físicas, tais como temperatura, pressão, corrente elétrica e tensão elétrica, variam de forma analógica. Em resumo, uma variável analógica pode assumir todos os valores, que são infinitos, ao longo da sua faixa de atuação. Já os sinais digitais são definidos por variações discretas dos seus valores, o que significa que a transição entre dois valores se dá através de um salto. Variáveis digitais podem assumir um número finito de valores. (CAPUANO; IDOETA, 2012).

2.2.2.1 Conversão Analógica-Digital (A/D)

O processo de conversão de um sinal analógico em um sinal digital envolve uma sequência de etapas. A primeira etapa é a amostragem, que consiste na

aquisição de um número suficiente de valores discretos do sinal analógico, que determinam a sua forma de onda, em intervalos de tempo fixos determinados pela frequência de amostragem. Os valores adquiridos a cada disparo de amostragem precisam ser mantidos constantes, até que seja efetuada a próxima amostragem. Tal processo é chamado de retenção do sinal amostrado. A Figura 12 ilustra o processo de amostragem e retenção de um sinal analógico. (FLOYD, 2007).

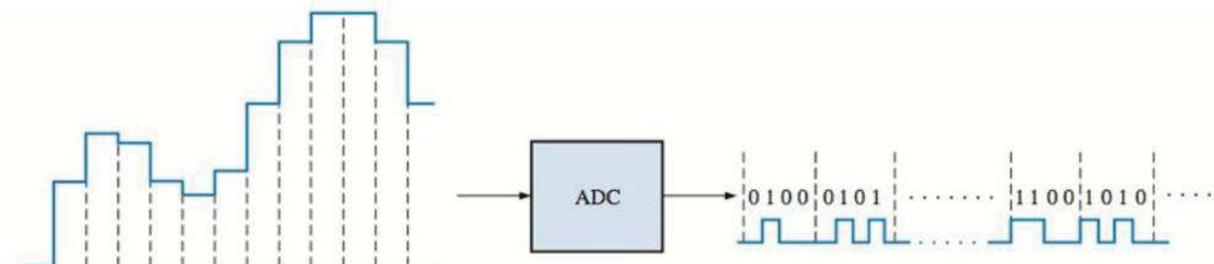
Figura 12 – Processo de amostragem e retenção de um sinal analógico



Fonte: Floyd (2007).

Por fim, o sinal analógico amostrado e retido é transformado em uma série de códigos binários, que representam a sua amplitude em cada instante de amostragem. Esse processo é denominado quantização e é realizado pelo conversor analógico-digital (ADC). Quanto maior for o número de bits de quantização, mais precisa será a representação. Frequentemente, as etapas de amostragem, retenção e quantização estão incluídas no mesmo *chip*. A Figura 13 mostra o processo de conversão analógica-digital. (FLOYD, 2007).

Figura 13 – Conversão analógica-digital



Fonte: Floyd (2007).

A resolução de um ADC é definida como a menor variação na entrada analógica que provoca uma mudança na saída digital. É determinada pelo fundo de escala da tensão analógica lida (A_{fs}) e pelo número de bits de quantização (N), conforme a equação a seguir: (TOCCI; WIDMER; MOSS, 2011)

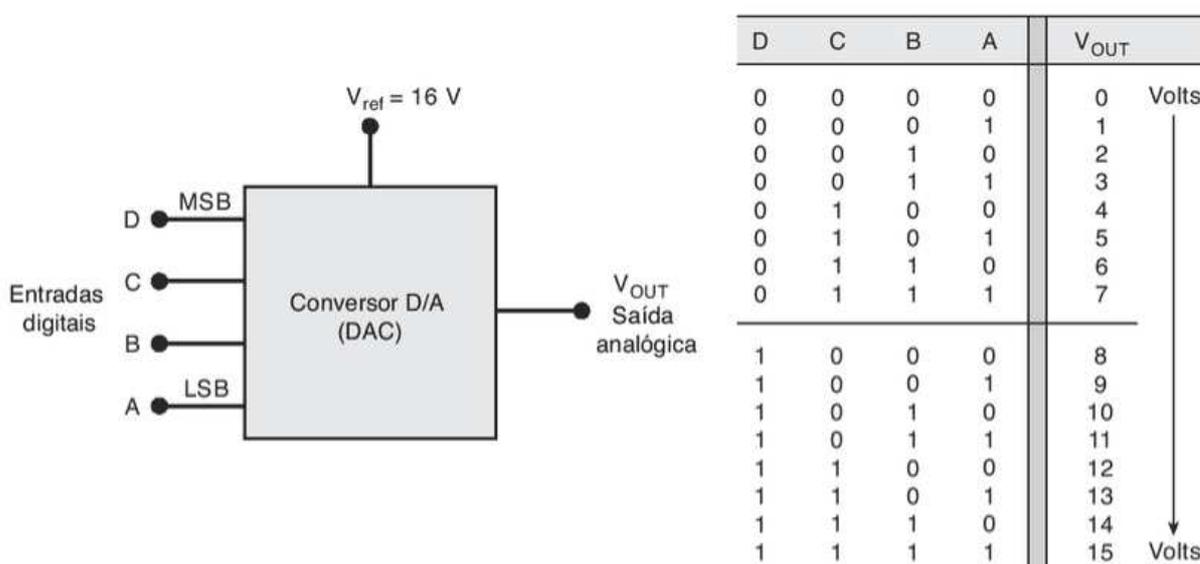
$$Resolução = K = \frac{A_{fs}}{(2^N - 1)} \quad (1)$$

2.2.2.2 Conversão Digital-Analógica (D/A)

Conforme Tocci, Widmer e Moss (2011), “a conversão digital-analógica (D/A) é o processo em que o valor representado em código digital (como binário direto ou BCD) é convertido em tensão ou corrente proporcional ao valor digital”. Trata-se do processo inverso da conversão analógica-digital.

Como no processo de conversão A/D, o conversor D/A (DAC) possui uma tensão de referência (tensão de fundo de escala) e uma quantidade de bits de trabalho, que juntos determinam a resolução de tensão do dispositivo. Essa relação é a mesma apresentada na equação anterior. A Figura 14 mostra um DAC genérico de 4 bits, operando com uma tensão de referência de 16 V, e apresenta a tabela verdade que representa a relação entre o valor binário de suas entradas digitais e sua respectiva saída analógica. (TOCCI; WIDMER; MOSS, 2011).

Figura 14 – Conversão digital-analógica



Fonte: Tocci, Widmer e Moss (2011).

No DAC, existe uma função de conversão, que relaciona a entrada digital e a saída analógica. Essa função não é linear, uma vez que é caracterizada por uma série de degraus, cuja amplitude mínima é dada pela resolução do conversor. Dessa forma, a saída de um DAC não é tecnicamente analógica, uma vez que existe um número limitado de valores que pode assumir. Assim, trata-se de uma aproximação de um sinal analógico puro. (TOCCI; WIDMER; MOSS, 2011; ARAÚJO; CRUZ; CHOUERI JÚNIOR, 2014).

2.2.3 Métodos de Medição de Corrente

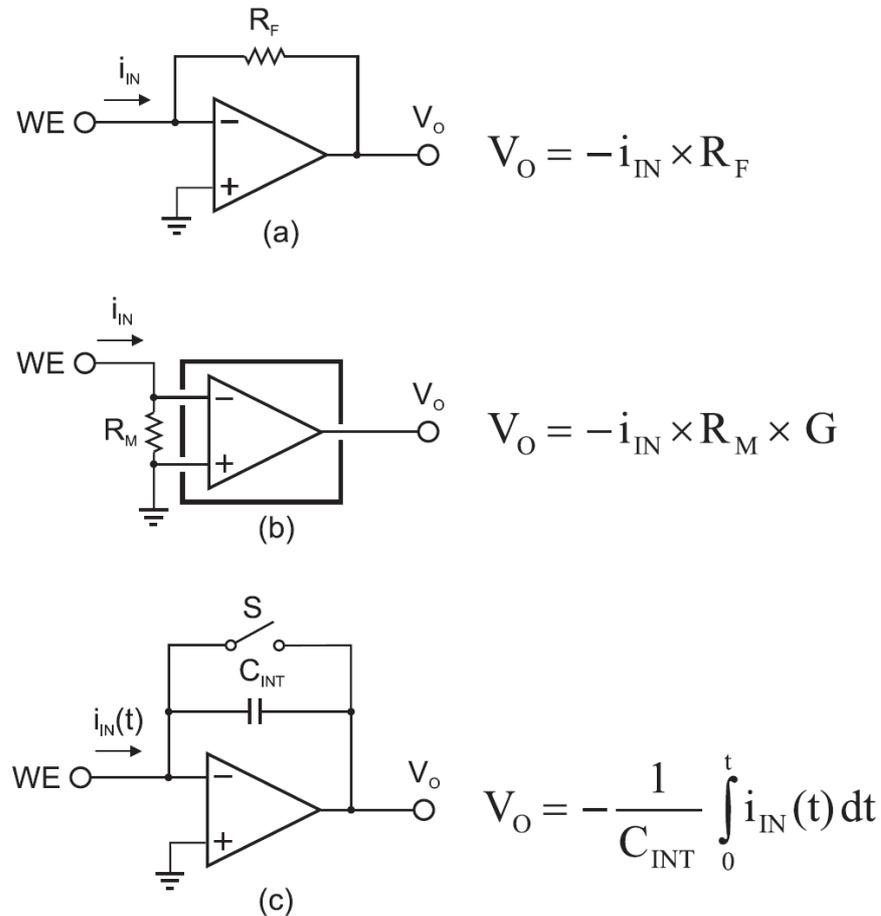
O amperímetro é o instrumento destinado a medições de corrente elétrica. Esse instrumento possui a característica de baixa impedância de entrada, e sua conexão deve ser efetuada em série ao circuito, cuja corrente deseja-se mensurar. (BALBINOT; BRUSAMARELLO, 2010).

Amperímetros digitais utilizam um circuito intermediário, que tem a função de transformar o sinal de corrente a ser medido em tensão, que pode ser implementado por um simples resistor (*shunt*), ou de formas mais elaboradas, utilizando, por exemplo, amplificadores operacionais. Existem diversas formas de se elaborar sensores para medir corrente elétrica. De uma forma geral, destacam-se os seguintes sensores: sensores resistivos, transformadores de corrente, sensores magnetorresistivos, sensores de efeito Hall e sensores CMOS de campo magnético. (BALBINOT; BRUSAMARELLO, 2010).

2.2.3.1 Métodos de Conversão de Corrente em Tensão Aplicados em Potenciostatos

No caso específico de potenciostatos, em que se deseja medir a corrente elétrica que flui entre os eletrodos de trabalho e auxiliar em uma célula eletroquímica, existem alguns métodos comumente utilizados para realizar a conversão desse sinal de corrente em um sinal de tensão. Esses métodos estão apresentados na Figura 15. (KOUTILLLIS; ECONOMOU; EFSTATHIOU, 2016).

Figura 15 – Métodos de conversão de corrente em tensão em potenciostatos



Fonte: Koutilellis, Economou e Efstathiou (2016).

Na Figura 15 (a) é apresentado o método conhecido como amplificador de transimpedância, ou seguidor de corrente, que é, conforme Koutilellis, Economou e Efstathiou (2016), “[...] de longe, a abordagem mais comum para medição de correntes em células voltamétricas e amperométricas [...]”. Nessa configuração, o eletrodo de trabalho é conectado à entrada inversora de um amplificador operacional e mantido em terra virtual. Um resistor, R_F , é inserido no laço de realimentação negativa. Como, idealmente, não flui corrente para a entrada do amplificador, a corrente que circula no resistor é a mesma do eletrodo de trabalho, e, pela simples aplicação da lei de Ohm, é possível determinar a corrente da célula eletroquímica através da tensão de saída do amplificador. Uma desvantagem desse circuito é que, para trabalhar com correntes muito pequenas, é necessário um valor muito elevado para o resistor R_F , que pode ser afetado por condições ambientais e suscetível a ruído térmico, implicando na necessidade de utilizar filtros para processar o sinal. (BARD; FAULKNER, 2001; KOUTILELLIS; ECONOMOU; EFSTATHIOU, 2016).

A Figura 15 (b) mostra o método do resistor *shunt* passivo. Esse resistor, geralmente de valor baixo, é inserido em série com o eletrodo de trabalho, e a diferença de potencial desenvolvida pela passagem de corrente em seus terminais é amplificada por um amplificador de instrumentação. A tensão de saída desse amplificador é dada pela queda de tensão sobre o resistor multiplicada pelo seu ganho. A principal vantagem dessa topologia é a possibilidade de medir correntes muito pequenas. Entretanto, o circuito necessita de um amplificador de instrumentação de alta qualidade, com grande estabilidade e excelente rejeição de ruído de modo comum, para que seu ganho seja precisamente determinado. Outro aspecto é o fato de o eletrodo de trabalho não estar mais em terra virtual, fazendo com que ruídos gerados nele passem pelo resistor *shunt*. (DOELLING, 2000; KOUTILELLIS; ECONOMOU; EFSTATHIOU, 2016).

O último método, apresentado na Figura 15 (c), é o menos usual. Nesse método, o elemento da realimentação negativa do amplificador operacional é um capacitor. Esse capacitor é carregado com a corrente que se deseja mensurar, durante o intervalo em que a chave *S* é mantida aberta. Através da relação de corrente e tensão sobre o capacitor, é possível determinar a corrente do eletrodo de trabalho. As principais vantagens dessa topologia são: a possibilidade de medir correntes da ordem de pico e nanoampères, com um excelente *range*, pela simples modificação do tempo de integração; e excelente imunidade a ruídos, uma vez que o integrador atua como um filtro. A desvantagem reside na precisão exigida no controle do tempo de abertura da chave *S* e na necessidade de perfeita sincronia com a taxa de varredura da voltametria cíclica. (KOUTILELLIS; ECONOMOU; EFSTATHIOU, 2016).

2.2.4 Filtros

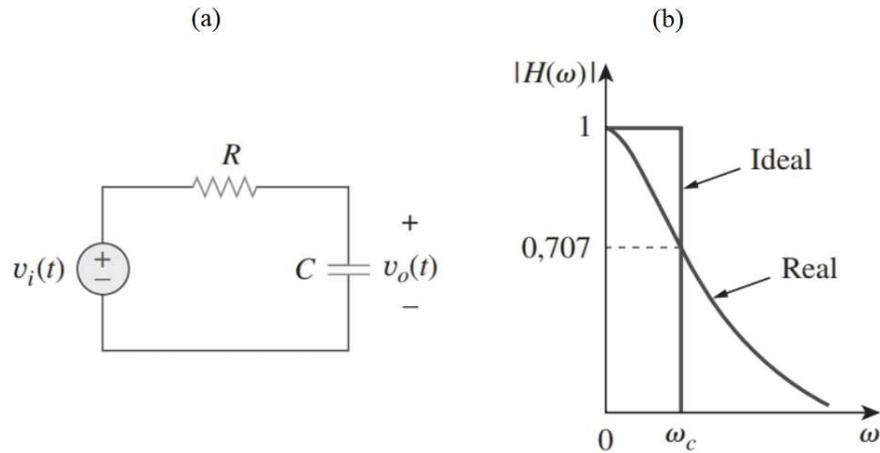
Conforme Alexander e Sadiku (2013), “Filtro é um circuito projetado para deixar passar sinais com frequências desejadas e rejeitar ou atenuar outros”.

2.2.4.1 Filtro Passivo Passa-Baixas

Um filtro passa-baixas deixa passar sinais com frequências acima da corrente contínua até a frequência de corte. A Figura 16 (a) mostra um filtro passa-baixas

passivo, constituído por um circuito RC e (b) suas respectivas respostas de frequência ideal e real. (ALEXANDER; SADIKU, 2013).

Figura 16 – Filtro passa-baixas passivo



Fonte: Alexander e Sadiku (2013).

As equações a seguir descrevem, respectivamente, a função de transferência $H(\omega)$ do filtro passa-baixas passivo e a tensão de saída em função do tempo frente a uma entrada do tipo degrau: (ALEXANDER; SADIKU, 2013)

$$H(\omega) = \frac{V_o}{V_i} = \frac{1}{1 + j\omega RC} \quad (2)$$

$$v_o(t) = v_i + (v_0 - v_i)e^{-\frac{t}{RC}} \quad (3)$$

onde ω é a frequência angular em radianos por segundo e v_0 é a tensão inicial sobre o capacitor.

2.3 INSTRUMENTAÇÃO VIRTUAL

Segundo National Instruments (2009),

Um instrumento virtual consiste de um computador industrial ou estação de trabalho equipado com um poderoso *software* aplicativo, *hardware* com custo otimizado, como placas *plug-in* e *drivers*, que juntos desempenham as funções dos instrumentos tradicionais.

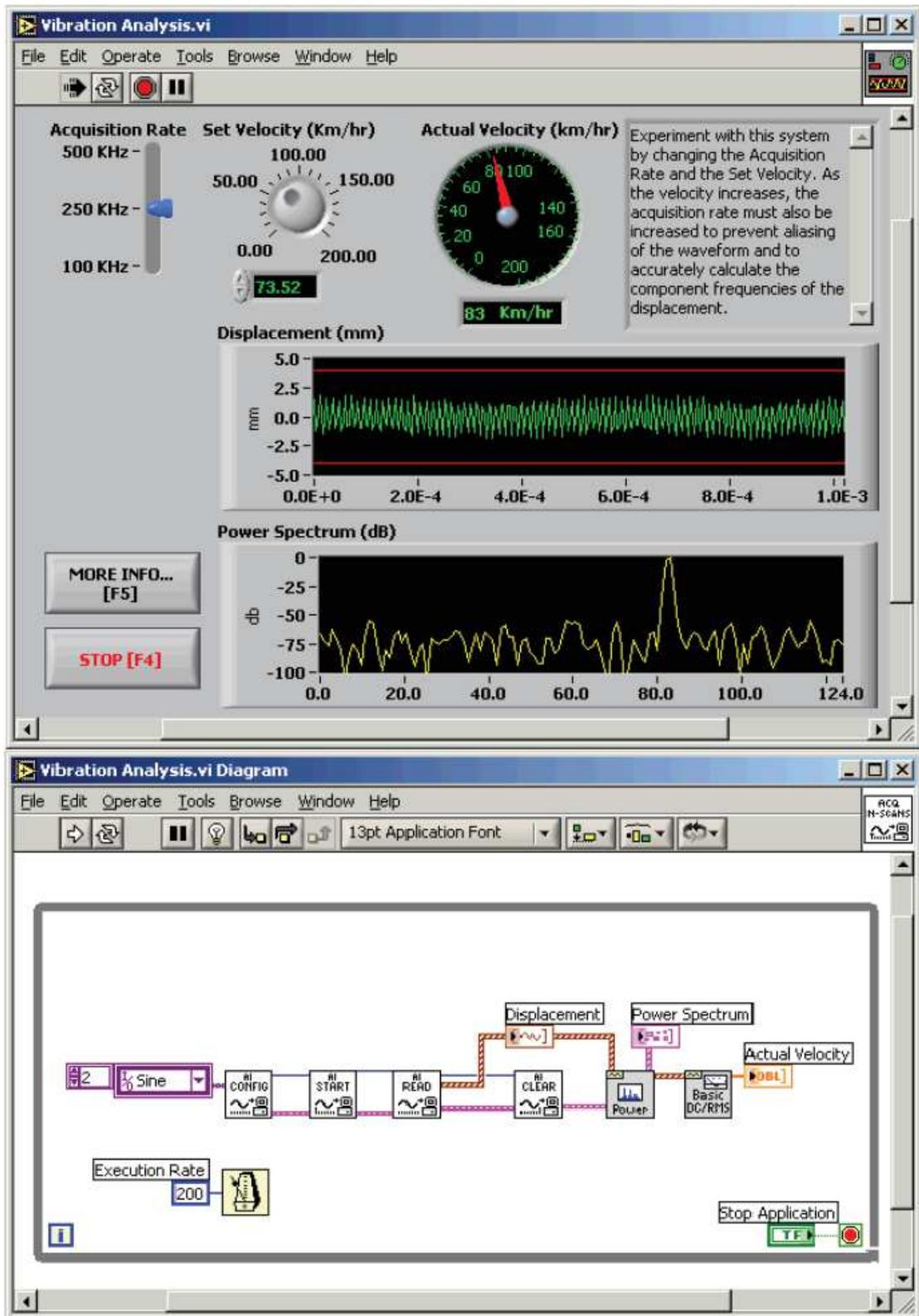
A arquitetura de um instrumento virtual é usualmente composta pelos seguintes módulos: módulo do sensor, interface do sensor, módulo de processamento, interface de dados, e interface com o usuário. O módulo do sensor geralmente é composto pelo

sensor propriamente dito, que transforma uma grandeza física que se deseja medir em uma grandeza elétrica, uma etapa de condicionamento do sinal elétrico e um ADC. A interface do sensor tem a função de realizar a comunicação do módulo do sensor com um computador. Uma vez que já estejam em forma digital no computador, os dados podem ser processados, comparados, manipulados e armazenados em um banco de dados. Adicionalmente, os dados são apresentados na interface com o usuário, que geralmente é uma interface gráfica com exibição de gráficos, tabelas e indicadores, permitindo ainda o controle de alguns parâmetros e configurações. (OBRENOVIĆ; STARČEVIĆ; JOVANOVIĆ, 2006).

2.3.1 LabVIEW

LabVIEW é um *software* de instrumentação virtual da empresa National Instruments. Os instrumentos virtuais criados nessa ferramenta possuem duas janelas: a primeira trata-se de uma interface com o usuário, onde podem ser inseridos gráficos, botões, indicadores e outras funcionalidades; a segunda é uma plataforma de programação gráfica, que realiza a interligação dos blocos adicionados na primeira janela e processa os dados adquiridos. A Figura 17 mostra um exemplo de instrumento virtual desenvolvido na plataforma LabVIEW. Na parte superior da imagem é mostrada a interface com o usuário e abaixo a respectiva programação em diagrama de blocos. (NATIONAL INSTRUMENTS, 2009).

Figura 17 – Plataforma LabVIEW



Fonte: National Instruments (2009).

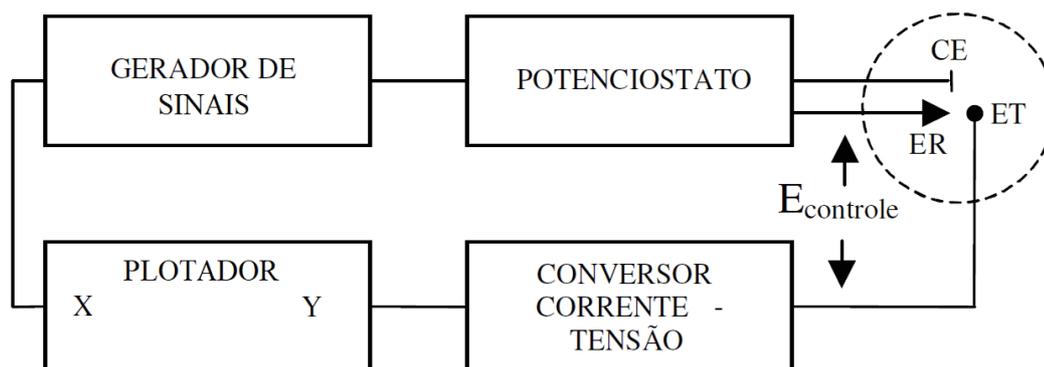
2.4 POTENCIOSTATO

2.4.1 Estrutura Básica

Um potenciostato é um instrumento que tem a função de submeter uma célula eletroquímica a um potencial controlado e medir simultaneamente a corrente elétrica associada a essa perturbação. Dessa forma, o instrumento opera como um gerador de sinais e um amperímetro. A forma de onda de tensão gerada pelo potenciostato dependerá da técnica de voltametria a ser utilizada, conforme tratado anteriormente. (SANTOS, 2013).

A Figura 18 mostra um diagrama de blocos geral de um potenciostato. O circuito de controle potenciostático recebe um sinal de tensão do gerador de sinais, que normalmente é proveniente de uma interface microprocessada através de um conversor D/A. A corrente fluindo através do eletrodo de trabalho é mensurada e convertida em um sinal de tensão, que, juntamente com a forma de onda aplicada à célula, é enviado a um plotador XY. Esse último, em sua forma mais básica, pode ser um simples osciloscópio, ou uma aplicação em um computador, que recebe os sinais através de um conversor A/D e exibe os resultados gráficos, armazenando os dados. (CARDOSO, 2007).

Figura 18 – Diagrama de blocos generalizado de um potenciostato



Fonte: Adaptado de Cardoso (2007).

2.4.2 Topologias

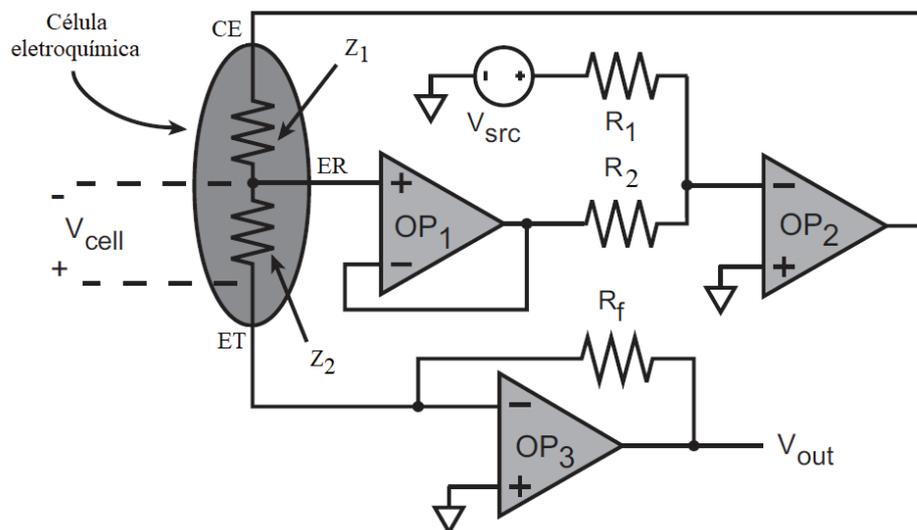
O circuito eletrônico de um potenciostato é baseado fundamentalmente em amplificadores operacionais, devido a características como alta impedância de

entrada e baixa impedância de saída, que tornam possível a aplicação de um potencial em relação a uma referência, sem corrente fluindo pela referência. (CARDOSO, 2007).

2.4.2.1 Topologia Tradicional *Single-Ended*

A Figura 19 mostra o circuito elétrico tradicional de um potenciostato. Na imagem, a célula eletroquímica é representada pelo seu circuito equivalente, composto pelas impedâncias Z_1 e Z_2 . O objetivo do circuito é fazer com que a tensão entre os eletrodos de trabalho e de referência, representada por V_{cell} , siga a tensão aplicada ao circuito, V_{src} , sob condições variáveis de corrente de carga, e, simultaneamente, medir a corrente que flui entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo.

Figura 19 – Circuito elétrico tradicional de um potenciostato



Fonte: Adaptado de Martin *et al.* (2004).

Através dos princípios fundamentais de amplificadores operacionais, é possível descrever a função de transferência que relaciona as tensões V_{src} e V_{cell} , conforme a equação 4: (MARTIN *et al.*, 2004)

$$\frac{V_{cell}}{V_{src}} = \frac{A_2 Z_2}{A_2 Z_2 + 2(Z_1 + Z_2)} \quad (4)$$

Considerando que A_2 , que representa o ganho do amplificador operacional 2 (OP_2), seja suficientemente grande, a função de transferência acima é unitária para

qualquer valor de Z_1 e Z_2 . Dessa forma, conclui-se que a tensão da célula eletroquímica é controlada pela tensão de entrada V_{src} . (MARTIN *et al.*, 2004).

O amplificador operacional OP_1 do circuito elétrico da Figura 19 opera na configuração de seguidor de tensão, com o objetivo de fazer com que não flua corrente pelo eletrodo de referência. Já o amplificador operacional OP_3 trabalha na configuração de seguidor de corrente, também descrita na literatura como conversor corrente-tensão. Essa é a topologia para medição de corrente apresentada na seção 2.2.3.1. (BARD; FAULKNER, 2001).

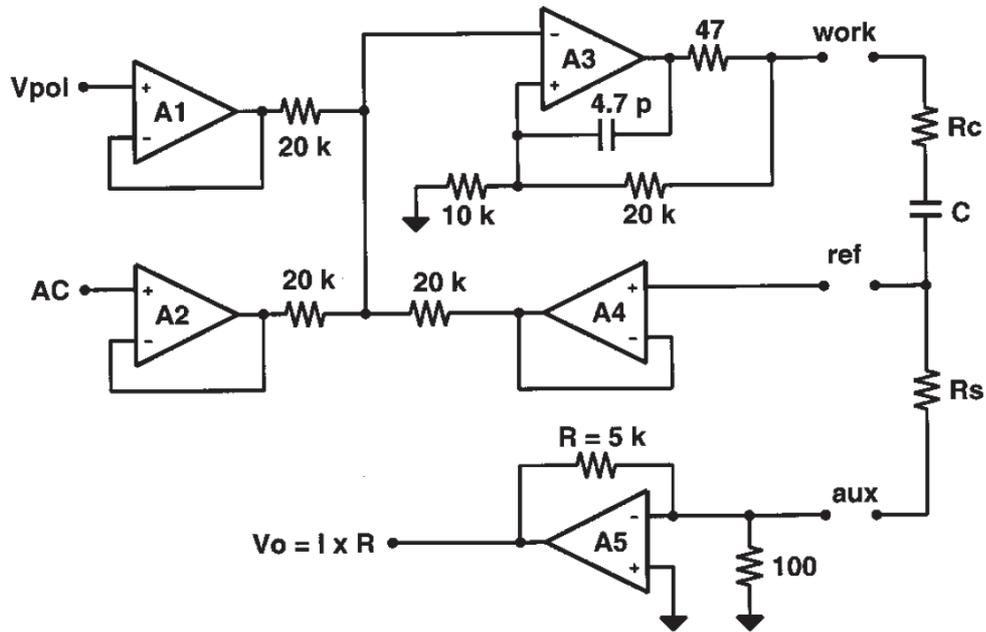
2.4.2.2 Topologias Alternativas

Além da estrutura clássica do circuito eletrônico de um potenciostato, apresentada na seção anterior, existe uma série de topologias alternativas, que buscam aprimorar o controle da tensão entre os eletrodos e/ou implementar métodos diferentes de mensurar a corrente que flui pela célula eletroquímica, visando minimizar ruídos ou trabalhar com diferentes níveis de corrente. Esse subcapítulo apresenta algumas dessas topologias.

2.4.2.2.1 Topologia com Contra-Eletrodo Aterrado

Busoni, Carla e Lanzi (2002) sugeriram em seu estudo a utilização de um circuito potenciostático no qual o contra-eletrodo, ao invés do eletrodo de trabalho, é submetido a um terra virtual, conforme apresentado na Figura 20. Nessa topologia, a tensão de controle é aplicada diretamente sobre o eletrodo de trabalho, representada no circuito como um somatório de uma componente de tensão contínua e outra alternada. Já a medição de corrente é realizada de forma semelhante à topologia clássica, através de um seguidor de corrente, contudo, sendo efetuada no contra-eletrodo.

Figura 20 – Topologia com contra-eletrodo aterrado

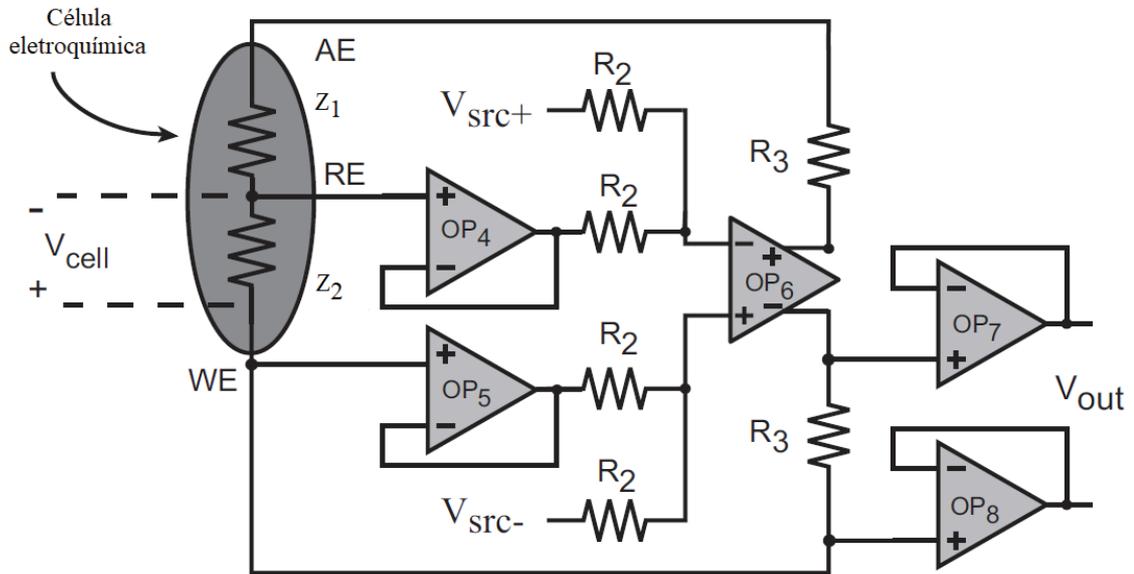


Fonte: Busoni, Carla e Lanzi (2002).

2.4.2.2.2 Topologia Totalmente Diferencial

O estudo de Martin *et al.* (2004) propôs uma topologia diferencial, que está apresentada na Figura 21. O circuito eletrônico é baseado no amplificador operacional diferencial OP_6 , que controla dinamicamente tanto o eletrodo de trabalho quanto o contra-eletrodo. A tensão da célula, V_{cell} , é comparada com uma tensão diferencial, V_{src} , e essa diferença é aplicada à célula através de OP_6 . O resistor R_3 é responsável pela conversão da corrente do eletrodo de trabalho em tensão, que é mensurada diferencialmente através dos amplificadores operacionais OP_7 e OP_8 . O trabalho concluiu que essa topologia apresenta algumas vantagens em relação à topologia clássica, como melhor rejeição de ruído comum, devido a sua natureza diferencial, embora implique na utilização de um número maior de amplificadores operacionais.

Figura 21 – Topologia totalmente diferencial



Fonte: Adaptado de (MARTIN *et al.*, 2004).

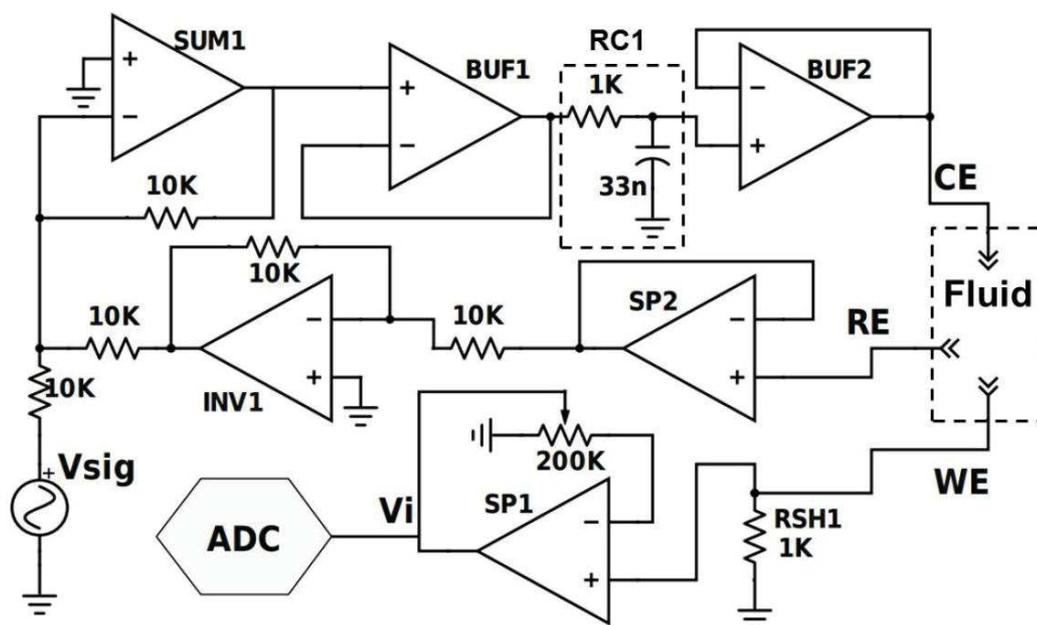
A função de transferência do circuito, apresentada na equação a seguir, mostra que, para um valor elevado de ganho do amplificador OP_6 , a tensão V_{cell} segue a tensão V_{src} . (MARTIN *et al.*, 2004).

$$\frac{V_{cell}}{V_{src}} = \frac{A_6 Z_2}{A_6 Z_2 + 2(Z_1 + Z_2 + R_3)} \quad (5)$$

2.4.2.2.3 Topologia Baseada em Controle Proporcional Integral

Mathault, Grenier e Miled (2017) apresentaram uma topologia inspirada em um laço de controle proporcional integral (PI), conforme mostra a Figura 22. Nesse circuito, os amplificadores operacionais SP_1 e SP_2 possuem alta impedância de entrada, objetivando que flua uma corrente desprezível da célula para o circuito. O amplificador subtrator $SUBS_1$ realiza o cálculo da diferença entre as tensões dos eletrodos de trabalho e de referência, denominada V_{cell} . O subtrator $SUBS_2$, por sua vez, calcula o erro de tensão, representado pela diferença entre a tensão aplicada, V_{sig} , e a tensão V_{cell} . Esse erro é então conectado ao amplificador PI_1 , configurado como um integrador. A correta sintonia dos valores de RI_1 , RF_1 e CF_1 garantem que a tensão da célula seguirá a tensão aplicada. Essa topologia, diferentemente da apresentada na seção anterior, utiliza um resistor *shunt*, RSH_1 , para mensurar a corrente que flui pelo eletrodo de trabalho.

Figura 23 – Topologia de controle da tensão entre contra-eletrodo e eletrodo de referência



Fonte: Mathault, Grenier e Miled (2017).

2.4.3 Estado da Arte

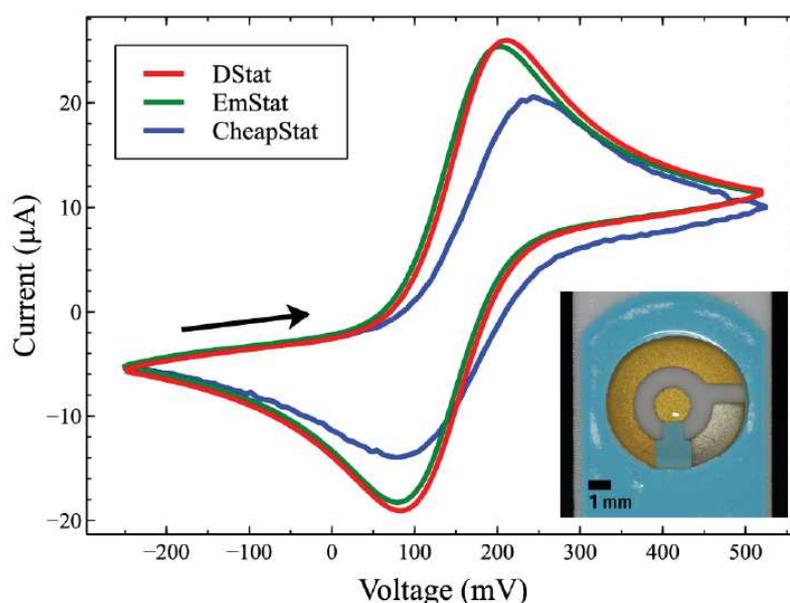
Atualmente, existem dois tipos de potenciostatos: os instrumentos comerciais, desenvolvidos para pesquisa em laboratório, os quais são sofisticados e possuem custo elevado; e outros, desenvolvidos para aplicações específicas, que se caracterizam pelo seu baixo custo, portabilidade e simplicidade. (LIANG; HUANG; LIU, 2011). Este subcapítulo apresenta uma revisão de alguns estudos recentes, envolvendo o desenvolvimento de potenciostatos, e algumas alternativas comerciais.

2.4.3.1 Breve Revisão de Estudos Recentes

Os trabalhos de Rowe *et al.* (2011) e de Dryden e Wheeler (2015) possuem abordagens semelhantes, com o objetivo de desenvolvimento de potenciostatos de uso geral, de baixo custo e de código aberto, nomeados pelos autores respectivamente de CheapStat e DStat. Ambos os trabalhos fazem uso da topologia *single ended* para controle potenciostático e de um amplificador de transimpedância para medição de corrente, e baseiam-se em microcontroladores para interface com o *software* de controle, sendo que o primeiro utiliza os conversores A/D e D/A do próprio

microcontrolador e o segundo utiliza conversores dedicados com melhor resolução. O segundo trabalho, segundo os autores, apresenta resultados de medições mais sensíveis que o primeiro, comparando-se a pequenos potenciostatos portáteis comerciais, conforme mostra a Figura 24, que apresenta as curvas obtidas pelos dois trabalhos em voltametrias cíclicas realizadas em uma solução de ferricianeto de potássio, comparando-as com os resultados do potenciostato comercial EmStat, do fabricante PalmSens. Os estudos de Muid, Djamal e Wirawan (2014) e de Meloni (2016), embora menos disseminados no meio acadêmico, apresentam propostas similares, utilizando também microcontroladores para desenvolver instrumentos de baixo custo.

Figura 24 – Comparação dos resultados dos trabalhos CheapStat e DStat com potenciostato comercial EmStat



Fonte: Dryden e Wheeler (2015).

Santos (2013) desenvolveu um potenciostato/galvanostato, aplicado em campo, para determinação de íons metálicos eletroativos em amostras de águas naturais. O protótipo contava com módulos de comunicação sem fio Bluetooth®, Wi-Fi® e 3G para transmissão remota dos dados. O trabalho utilizou a topologia tradicional para circuito potenciostático.

O estudo de Silva e Batista (2017) trouxe uma proposta semelhante ao presente trabalho, no sentido de desenvolvimento de um potenciostato para eletrodeposição. Os autores construíram um instrumento especificamente para a deposição de óxido de zinco em um substrato de um sensor de pH.

Nos últimos anos, vários trabalhos propuseram potenciostatos miniaturizados em tecnologia CMOS, sendo muitos deles especialmente dedicados para análise de biossensores eletroquímicos. É o caso, por exemplo, do estudo de Al Mamun *et al.* (2016), que aborda o desenvolvimento de um potenciostato, fabricado em tecnologia CMOS de 0,18 μm , para análise amperométrica de um biossensor de glicose baseado em nanofibras de carbono verticalmente alinhadas. Outro exemplo é o trabalho de Massicotte *et al.* (2016), que desenvolveram um potenciostato multicanal CMOS, em nó tecnológico de 0,13 μm , para um sistema de detecção de neurotransmissores. O dispositivo trabalha somente com dois eletrodos e com correntes do eletrodo de trabalho que variam entre 20 pA e 600 nA.

O estudo de Li *et al.* (2016) traz uma ampla revisão acerca de circuitos de instrumentação CMOS para eletroquímica, referenciando uma série de outros estudos relacionados a biossensores, além de apresentar as topologias normalmente utilizadas nesse tipo de potenciostato, as quais não diferem muito das topologias mais tradicionais apresentadas anteriormente no presente trabalho.

2.4.3.2 Instrumentos Comerciais

Existem diversos tipos de potenciostatos disponíveis no mercado. As suas especificações dependem da finalidade para a qual serão utilizados. Existem potenciostatos que podem fornecer uma elevada potência, outros que possuem multicanais, que trabalham com faixas de medição de corrente e aplicação de tensão distintas. Há alguns que são destinados para ficarem estacionários e outros que são portáteis. (GAMRY INSTRUMENTS, 2018).

O Apêndice A apresenta um quadro comparativo com as principais características de alguns potenciostatos comerciais. Como as especificações desejadas para o instrumento a ser desenvolvido se assemelham às dos equipamentos portáteis, foram incluídos cinco diferentes potenciostatos portáteis na lista, e adicionado um potenciostato de bancada para efeito de comparação.

A Figura 25 mostra dois potenciostatos comerciais. O primeiro (a) trata-se de um instrumento portátil, modelo EmStat 3, do fabricante PalmSens. Já o segundo é um potenciostato de bancada, modelo *Reference* 3000, do fabricante Gamry Instruments.

Figura 25 – Potenciostatos comerciais



Fonte: (PALMSENS, 2016; GAMRY INSTRUMENTS, 2017).

2.5 INSTRUMENTOS DE MEDIÇÃO

De acordo com Albertazzi e Sousa (2008), “Medir é o procedimento experimental pelo qual o valor momentâneo de uma grandeza física (mensurando) é determinado como um múltiplo e/ou uma fração de uma unidade, estabelecida por um padrão e reconhecida internacionalmente.”

O instrumento de medição, conforme definido pelo Vocabulário Internacional de Medição (VIM), é o dispositivo utilizado para realização de medições, individualmente ou associado a outros dispositivos suplementares. (INMETRO, 2012).

2.5.1 Características de Instrumentos de Medição

Quando se utiliza um instrumento para realizar medições, sempre existe um erro associado ao resultado da medição, que pode decorrer de imperfeições no próprio instrumento, limitações do operador, variáveis ambientais não controladas, entre outros fatores. (BALBINOT; BRUSAMARELLO, 2010).

O erro de medição é definido como a diferença entre o valor medido pelo instrumento e o valor real, sendo constituído de dois componentes: o erro sistemático, que consiste no erro que, para medições repetidas, permanece constante ou varia de

forma previsível, indicando uma tendência; e o erro aleatório, que varia de forma imprevisível. (INMETRO, 2012).

Uma vez que não é possível anular completamente os erros de medição, sempre estará associada a uma medida uma parcela de dúvida, a qual se denomina incerteza de medição. A incerteza de medição não é sinônimo de erro de medição, tampouco é um aspecto negativo, mas sim é o parâmetro, relacionado ao resultado da medição, que caracteriza a dispersão de valores que podem ser atribuídos ao mensurando. (ALBERTAZZI; SOUSA, 2008).

Existe uma série de outros termos que caracterizam um instrumento. A seguir, serão apresentadas sucintamente as definições de alguns deles: (INMETRO, 2012)

- **Exatidão:** Grau de concordância entre um valor medido e um valor verdadeiro de um mensurando.
- **Precisão:** Grau de concordância entre indicações ou valores medidos, obtidos por medições repetidas, no mesmo objeto ou em objetos similares, sob condições especificadas.
- **Resolução:** Menor variação da grandeza medida que causa uma variação perceptível na indicação correspondente.
- **Sensibilidade:** Quociente entre a variação de uma indicação de um sistema de medição e a variação correspondente do valor da grandeza medida.
- **Intervalo de medição:** Conjunto de valores de grandezas da mesma natureza que pode ser medido por um instrumento de medição.

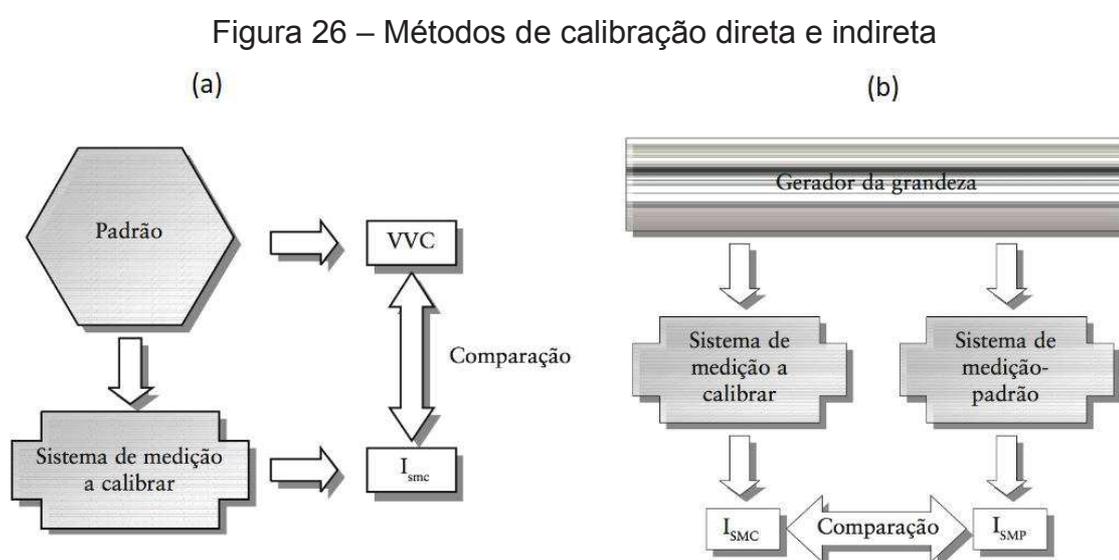
2.5.2 Calibração

O procedimento de calibração consiste no método para caracterização do desempenho metrológico de um sistema de medição. Baseia-se em submeter o sistema de medição sob calibração a valores conhecidos do mensurando, usualmente padrões de calibração, e avaliar a sua resposta. O valor do mensurando deve ser conhecido e com incertezas melhores que as esperadas pelo sistema a ser calibrado. (ALBERTAZZI; SOUSA, 2008).

A calibração de um instrumento pode ser realizada basicamente através de dois métodos: a calibração direta e a indireta. No método da calibração direta, o sistema de medição a calibrar (SMC) é avaliado com relação a uma medida materializada, cujo

valor verdadeiro convencional é bem conhecido. Já o método de calibração indireta é utilizado para medidas que não podem ser materializadas através de um padrão. Dessa forma, é utilizado um dispositivo auxiliar para gerar a grandeza, a qual é medida simultaneamente pelo SMC e por um sistema de medição padrão (SMP), o qual deve possuir incertezas de medição, no mínimo, dez vezes menores que o SMC. As indicações de ambos instrumentos são então comparadas, como forma de verificar os erros de medição atribuídos ao SMC. (ALBERTAZZI; SOUSA, 2008).

A Figura 26 mostra uma representação dos métodos de calibração (a) direta e (b) indireta.



Fonte: Albertazzi e Sousa (2008).

2.5.2.1 Determinação da Incerteza de Medição

As incertezas de medição podem ser classificadas em dois tipos:

- **Incertezas do tipo A:** São aquelas baseadas em análise estatística a partir de uma série de medições, podendo ser caracterizadas por desvio padrão.
- **Incertezas do tipo B:** Podem também ser avaliadas a partir de desvios padrões calculados a partir de funções de densidade de probabilidade, a partir de dados como especificações do fabricante, experiência ou outras informações. (INMETRO, 2012).

2.5.2.1.1 Incerteza-Padrão de cada Fonte de Incerteza

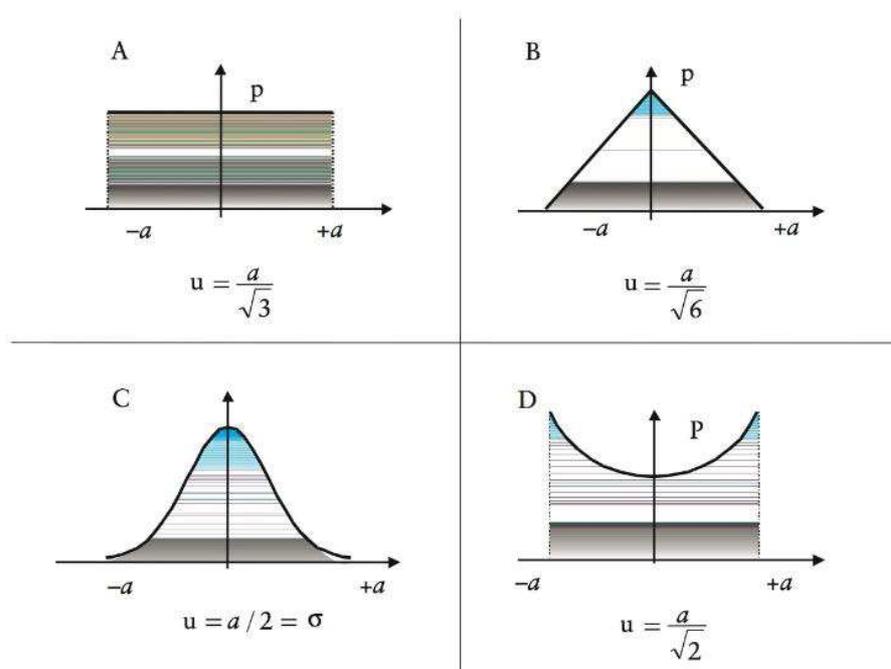
Frequentemente, as incertezas de uma ou mais fontes são avaliadas a partir de repetidas medições do mesmo mensurando, tratando-se, assim, de um procedimento estatístico e, portanto, de uma incerteza do tipo A. (ALBERTAZZI; SOUSA, 2008). Nesse caso, por conveniência, a incerteza-padrão é dada pelo próprio desvio padrão, de acordo com a equação: (INMETRO, 2008)

$$u(I) = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (I_k - \bar{I})^2}{n - 1}} \quad (6)$$

onde $u(I)$ é a incerteza padrão das indicações calculadas a partir de n medidas repetidas, I_k é a k -ésima indicação, \bar{I} é a média de n indicações, e n é o número de medição repetidas efetuadas. A equação é válida para distribuição normal.

Para determinar a incerteza-padrão de fontes de incerteza do tipo B, deve-se conhecer os limites de maior probabilidade de ocorrência e o tipo de distribuição associado a ela. Dessa forma, é aplicado um fator de divisão adequado para o cálculo da incerteza padrão. A Figura 27 mostra a incerteza-padrão u para as distribuições (A) retangular, (B) triangular, (C) normal e (D) e em “U”.

Figura 27 – Determinação da incerteza-padrão para diversos tipos de distribuição probabilística



Fonte: Albertazzi e Sousa (2008).

2.5.2.1.2 Incerteza-Padrão Combinada

A incerteza-padrão combinada de uma medição é resultado das contribuições individuais de cada uma das fontes de incerteza. (INMETRO, 2008).

Para grandezas de entrada não correlacionadas, que é o caso do presente trabalho, a incerteza-padrão combinada é dada pela seguinte equação: (ALBERTAZZI; SOUSA, 2008)

$$u_c^2 = u_1^2 + u_2^2 + u_3^2 + \dots + u_n^2 \quad (7)$$

, onde u_c é a incerteza-padrão combinada e u_i é a incerteza-padrão da i -ésima fonte de incerteza.

2.5.2.1.3 Número de Graus de Liberdade Efetivos

As incertezas do tipo A possuem graus de liberdade igual ao número de amostras utilizadas menos um. Já as incertezas do tipo B, quando possuem o tipo de distribuição de probabilidades conhecido, apresentam número de graus de liberdade infinito. (ALBERTAZZI; SOUSA, 2008).

O cálculo do número de graus de liberdade efetivos da medição representa a combinação dos graus de liberdade de cada incerteza, através da equação de Welch-Satterthwaite: (INMETRO, 2008)

$$V_{eff} = \frac{u_c^4}{\sum_{i=1}^n \left(\frac{u_i^4}{v_i} \right)} \quad (8)$$

, onde V_{eff} é o número de graus de liberdade efetivos, u_c é a incerteza-padrão combinada, u_i é a incerteza-padrão da i -ésima fonte de incerteza e v_i é o número de graus de liberdade da i -ésima fonte de incerteza.

2.5.2.1.4 Incerteza Expandida

A incerteza expandida (U) é a medida de incerteza que apresenta um intervalo em torno do resultado da medição, o qual espera-se abranger uma extensa porção da distribuição de valores que podem ser atribuídos, de forma razoável, ao mensurando. Ela é resultado da multiplicação da incerteza-padrão combinada (u_c) por um fator de abrangência, k , conforme equação a seguir. (INMETRO, 2008).

$$U = ku_c \quad (9)$$

Albertazzi e Sousa (2008) apresentam uma metodologia de determinação do fator de abrangência, na qual seu valor é estipulado como o coeficiente t de Student correspondente ao número de graus de liberdade efetivos para a confiança desejada.