UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA ELÉTRICA

ÉDERSON MAGNUS LAZUTA

DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA INSTRUMENTADO PARA MONITORAMENTO E AJUSTE DO pH

Porto Alegre
2015

ÉDERSON MAGNUS LAZUTA

DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA INSTRUMENTADO PARA MONITORAMENTO E AJUSTE DO pH

Trabalho de conclusão apresentado como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Elétrica na Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Balbinot

Porto Alegre

2015

ÉDERSON MAGNUS LAZUTA

DESENVOLVIMENTO DE UM SISTEMA INSTRUMENTADO PARA MONITORAMENTO E AJUSTE DO pH

Este Trabalho de conclusão foi analisado e julgado adequado para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Elétrica e aprovado em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Departamento de Engenharia Elétrica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

_____

Prof. Dr. Alexandre Balbinot, UFRGS

_____

Prof. Dr. Ály Flores Ferreira Filho

Aprovador em:___/___/___

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Alexandre Balbinot - Universidade Federal do Rio Grande do Sul _____

Prof. Dr. Hamilton Duarte Klimach - Universidade Federal do Rio Grande do Sul _____

Prof. Dr. Jeferson Vieira Flores - Universidade Federal do Rio Grande do Sul _____

Porto Alegre, Dezembro de 2015.

RESUMO

A determinação do pH, grau de acidez ou de alcalinidade, é uma das técnicas analíticas mais realizadas em laboratórios de controle de qualidade de indústrias químicas, de alimentos, bebidas, cosméticas, farmacêuticas, em laboratórios de pesquisa, de análises clínicas, na biotecnologia e no controle da preservação do meio ambiente. O objetivo deste trabalho é desenvolver um sistema capaz de monitorar o pH de soluções aquosas e ajustá-lo por meio da injeção de soluções ácidas ou básicas. Esse sistema é composto por um eletrodo de pH de modelo SC-09 da Sensorglass para monitoramento acoplado a um medidor de pH desenvolvido e um circuito para compensação do pH pela variação da temperatura. O processamento do sinal condicionado é realizado utilizando-se o microprocessador ATMEGA 328P-PU. A calibração do instrumento é realizada nos pontos de 4,00, 7,00 e 10,00 pH por meio de soluções tampão. Após ter calibrado o medidor, passadas 17 horas, verificou-se uma variação de apenas $-0{,}2\ pH$ na medição efetuada, o que garante a robustez do sistema de calibração. Por meio dos resultados obtidos, verificou-se que o circuito de compensação do pH pela variação da temperatura é desprezível, devido à baixa resolução do equipamento.

Palavras-Chaves: pH. Medição de pH. Eletrodo de Vidro.

ABSTRACT

The determination of pH , acidity or alkalinity , is one of the analytical techniques most commonly performed in quality control laboratories in the chemical, food, beverage, cosmetic, pharmaceutical, in research laboratories, clinical analysis, biotechnology and in controlling of the preservation of the environment. The objective of this work is to develop a system to monitor the pH of aqueous solutions and adjust it by injecting acidic or basic solutions. This system consists of a pH electrode SC- 09 Sensorglass coupled model for monitoring a pH meter developed and a pH compensating circuit for the temperature variation. The conditioned signal processing is performed using the microprocessor ATMEGA 328P-PU. The instrument calibration is performed at the points of 4.00, 7.00 and 10.00 pH with buffer solutions. After calibrating the meter, passed 17 hours, there was only a $-0.2\ pH$ variation in the measurement performed, which ensures the robustness of the calibration system. Through the obtained results, it was found that the pH of the compensation circuit by the temperature variation is negligible due to the low resolution of the equipment.

Keywords: pH. pH Meter. Glass Electrode.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Curvas de absorção para uma solução de p-nitrofenol em solução tampão. 18
Figura 2 - Eletrodo Indicador. 19
Figura 3 - Potenciais Elétricos. 21
Figura 4 – Sistema de Medição de pH. 22
Figura 5 – Típica Função de Transferência de um Eletrodo de Vidro. 24
Figura 6 - Projeto do Instrumento para o Monitoramento e Ajuste do pH. 26
Figura 7 - Etapas do Condicionamento do Sinal. 28
Figura 8 – Esquemático do Circuito de Amplificação do Sinal do Eletrodo de pH. 29
Figura 9 – Esquemático do Circuito Completo para Ajuste do Nível de Tensão Elétrico. 31
Figura 10 – Esquemático do Filtro Passa-Baixa Butterworth de 4ª Ordem. 32
Figura 11 - Fonte do Condicionamento do Sinal. 33
Figura 12 – Cadeia de Medida Proposta para a Medição de pH. 34
Figura 13 – Gráfico do Erro de Auto Aquecimento. 37
Figura 14 - Cadeia de Medidas Proposta para Medição de Temperatura. 39
Figura 15 - Circuito compensador de pH pela temperatura. 39
Figura 16 - Circuito do Processamento do Sinal. 41
Figura 17 - Fluxograma da Sessão de Calibração. 42
Figura 18 – Foto da Placa do Circuito de Condicionamento do Sinal. 44
Figura 19 – Função de Transferência do Filtro. 46
Figura 20 – Função de Transferência Experimental do RTD. 50
Figura 21 - Função de Transferência Experimental da Tensão do Amplificador. 50
Figura 22 - Função de Transferência Experimental da Saída da Conversor. 51
Figura 23 - Placa do Processamento do Sinal e da IHM. 52

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação entre o pH, a concentração de íons de Hidrogênio e a concentração de íons de Hidróxido. 14
Tabela 2 - Influência do efeito do sal sobre o coeficiente da atividade e sobre o pH 16
Tabela 3 - Relações entre os potenciais elétricos do eletrodo de pH. 21
Tabela 4 – Variação Típica Sensibilidade para um Eletrodo de Vidro. 24
Tabela 5 - Relação entre o valor medido de pH e a tensão elétrica de saída do eletrodo a 25ºC. 27
Tabela 6 - Medições em tensão elétrica para cada valor de pH. 45
Tabela 7 – Medições em Tensão Elétrica na saída do somador para cada solução tampão. 46
Tabela 8 - Medições em Tensão Elétrica na saída do filtro para cada Solução Tampão. 47
Tabela 9 – Verificações da Saída do Conversor. 48
Tabela 10 - Variação da Resistência do RTD, da Tensão Elétrica da Ponte, da Tensão Elétrica do Amplificador e da Saída do Conversor em Relação a Temperatura. 49
Tabela 12 – Resultado da Capacidade do Instrumento não Variar o pH com o Tempo. 53
Tabela 13 - Medições Obtidas com a Solução Tampão de pH 4. 54
Tabela 14 – Medições Obtidas com a Solução Tampão de pH 7. 54
Tabela 15 - Medições Obtidas com a Solução Tampão de pH 7. 55
Tabela 16 - Variação do pH em Relação a Temperatura. 55

LISTA DE SIGLAS

pH	Potencial Hidrogeniônico
PID	Proporcional-Integral-Derivativo
MLP	Modulação por Largura de Pulso
IHM	Interface Homem-Máquina
LCD	Display de Cristal Líquido

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 11
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 13
2.1. Definição de pH 13
2.2. A Atividade de Íons de Hidrogênio e a sua Concentração 15
2.3. Medições de pH com indicadores 17
2.3.1. Fotometria e Colorimetria. 17
2.4 Medição por Eletrodo de pH 19
3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL 26
3.1. Transdução do Sinal 26
3.2. Condicionamento do Sinal 27
3.2.1. Casamento de Impedância 28
3.2.2. Circuito Amplificador 28
3.2.3. Circuito Somador 30
3.2.4. Circuito para Filtragem 32
3.2.5. Fonte do Condicionamento do Sinal e Blindagem 33
3.2.6. Cadeia de Medida Proposta e Aquisição de dados 34
3.3. Circuito para Compensar a Medida de pH em Relação a Variação de Temperatura 36
3.3.1 Interface Homem-Máquina 41
3.3.2 Programa do Microprocessador 41
3.4. Soluções Utilizadas para Calibração e Metodologia de Calibração 43
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES 44
4.1. Resultados da Transdução do Sinal e do Condicionamento do Sinal 44
4.2.1. Resultados do Circuito Amplificador e do Casamento de Impedância 45
4.2.2. Resultado do Circuito Somador 45
4.2.3. Resultado do Circuito para Filtragem 46
4.2.4. Resultado da Fonte do Condicionamento do Sinal 47
4.2.5. Análise da Cadeia de Medida Proposta e Aquisição de dados 47
4.3. Resultado do Circuito para compensar medida de pH em relação a variação de Temperatura 48
4.4. Funcionamento da Interface Homem-Máquina 52
4.5. Resultado do Medidor de pH com Compensação pela Temperatura 53
5. CONCLUSÕES 56
6. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS 57
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 58

8. APÊNDICE 60
8.1. Especificações do Eletrodo de pH SC09 60
8.2. Código do Programa 61
8.3. Certificado da Solução Tampão de pH 7,00 65
8.4. Certificado da Solução Tampão de pH 4,00 66
8.5. Certificado da Solução Tampão de pH 10,00 67
8.6. Especificações do RTD Pt100 KN 1515. 68

1. INTRODUÇÃO

O pH (Potencial Hidrogeniônico) é um índice que expressa a intensidade da acidez ou basicidade de uma substância, ou seja, é a concentração de íons H^+ em determinada solução. O pH pode variar de acordo com sua composição, concentração de sais, metais, ácidos, bases, substâncias orgânicas e da temperatura. A escala de pH varia de 0 a 14. Uma solução com pH 7 é considerada neutra; quando menor do que 7, ela será ácida; e quando maior do que 7, ela será considerada básica. Sua determinação é de extrema importância em diversas áreas do conhecimento (APHA, 1995). Algumas de suas aplicações serão citadas a seguir.

Nas estações de tratamento de água, são várias as unidades cujo controle envolve as determinações de pH. O pH é padrão de potabilidade, devendo as águas para abastecimento público apresentar valores entre 6,0 e 9,5, de acordo com a Portaria 518 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2004). Este é um dos indicativos mais importantes de monitoramento de recursos hídricos superficiais ou subterrâneos. A acidez exagerada pode ser um indicativo de contaminações, enquanto o excesso de solubilização de sais também pode tornar a água imprópria para consumo devido à elevada dureza (SCURACCHIO, 2010).

É imprescindível o cuidado com a qualidade da água das piscinas, pois a falta dele afeta a durabilidade dos equipamentos e a saúde dos banhistas. Uma forma de mensurar a qualidade da água é por meio da medição do pH. O valor do pH do líquido do globo ocular é 7,4, sendo assim, este também seria o valor ideal para a água de uma piscina, por isso o intervalo ótimo corresponde a valores entre 7,4 e 7,6. Caso o pH esteja muito baixo, os banhistas terão irritação nos olhos, na pele e nas mucosas, além das partes metálicas dos equipamentos da piscina serem danificados pelo processo de Corrosão. Além disso, quando os produtos químicos utilizados na limpeza das piscinas em uma água muito ácida, os resultados apresentados serão ineficientes, pois eles foram feitos para serem utilizados em água com pH entre 7,2 e 7,6. Ainda, se o pH da piscina estiver muito alcalino, a água da piscina se tornará turva e será iniciado o processo de formação de calcário nas tubulações e equipamentos. Segundo a Resolução nº 5 de 1996, que estabelece as regras de proteção aos usuários e trabalhadores de piscinas de uso coletivo, no município de Porto Alegre, determina que, entre outros fatores, o pH da água deverá estar contido no intervalo de 7,2 a 7,8 e a concentração de Cloro na água será de 1,0 a 1,5mg/l de Cloro livre (PEDROSO,2009).

A partir desse contexto, verifica-se a importância da medição do pH de várias substâncias, pois ele está entre as propriedades físico-químicas mais frequentemente medidas em áreas de aplicação, como saúde, no monitoramento e na segurança ambiental e na bioquímica. O objetivo deste trabalho, então, é de projetar e criar um dispositivo para monitoramento do pH a partir de um eletrodo de vidro, cuja a característica principal é fornecer um potencial elétrico proporcional ao índice de pH da solução aquosa.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Definição de pH

Segundo WESTCOTT (1978), a variável de processo pH é o logarítmico negativo da atividade de íons de Hidrogênio (ver Equação (1)) que é definida pelo produto da concentração de íons de Hidrogênio e do coeficiente da atividade de íons de Hidrogênio (ver Equação (2)):

$$pH = -\log \mathrm{a}_{\mathrm{H+}} \tag{1}$$

$$a_{H+} = f_{H+} C_{H+} \tag{2}$$

onde pH é o potencial hidrogeniônico, $\mathrm{a}_{\mathrm{H+}}$ é a atividade dos íons de Hidrogênio, $\mathrm{f}_{\mathrm{H+}}$ é o coeficiente da atividade dos íons de Hidrogênio e $\mathrm{C}_{\mathrm{H+}}$ é a concentração dos íons de Hidrogênio.

Conforme CAMÕES (1988), a atividade dos íons de Hidrogênio pode ser calculada utilizando a concentração molar e molal, porém para a concentração molar (quantidade de mol/volume) deve-se levar em conta a variação da densidade em relação à temperatura. Para a concentração molal (quantidade de mol/massa), entretanto, não é necessário relacionar com a variação da densidade, tornando o cálculo de obtenção do pH mais simples.

Segundo MCMILLAN (1994), a letra *p* de *pH* significa a relação matemática entre o íon e a variável como uma função potencial, o *H* designa o íon como Hidrogênio. Os íons de Hidrogênio existem em todas as substâncias que contenham água ou ácido e podem ser visualizados separadamente, ou seja, como um núcleo de Hidrogênio carregado positivamente (H^+).

A Equação (3) descreve matematicamente a definição de pH considerando o coeficiente da atividade de íons de Hidrogênio igual a um. Quando ambos os lados da equação são multiplicados por menos um e é aplicada a definição de antilogaritmo, resulta na Equação (4). Para a Equação (3), o valor positivo de pH corresponde a uma molalidade menor do que um, e os valores negativos de pH correspondem a uma molalidade maior do que um. A Tabela 1 lista as molalidades de íons de Hidrogênio para cada unidade de pH numa escala de 0 a 14. Note que a molalidade de íons de Hidrogênio decai por um fator de 10 vezes para cada unidade incrementada de pH (MCMILLAN, 1994; WEBSTER, 1999):

$$\mathrm{pH} = -\log \mathrm{C_{H+}} \tag{3}$$

$$\mathrm{C_{H+}} = 10^{-\mathrm{pH}} \tag{4}$$

onde $\mathrm{C_{H+}}$ é a concentração de íons de Hidrogênio (mol/kg) e o pH é o potencial Hidrogeniônico.

Tabela 1 - Relação entre o pH, a concentração de íons de Hidrogênio e a concentração de íons de Hidróxido.

pH	$\mathrm{C_{H+}}$	C_{OH-}
0	10^{0}	10^{-14}
1	10^{-1}	10^{-13}
2	10^{-2}	10^{-12}
3	10^{-3}	10^{-11}
4	10^{-4}	10^{-10}
5	10^{-5}	10^{-9}
6	10^{-6}	10^{-8}
7	10^{-7}	10^{-7}
8	10^{-8}	10^{-6}
9	10^{-9}	10^{-5}
10	10^{-10}	10^{-4}
11	10^{-11}	10^{-3}
12	10^{-12}	10^{-2}
13	10^{-13}	10^{-1}
14	10^{-14}	10^{0}

Adaptado de: MCMILLAN (1998).

Segundo MCMILLAN (1994), a Equação (5) apresenta o produto da molalidade de íons de Hidrogênio pela molalidade de íons de Hidróxido. O íon de Hidróxido consiste de um íon de Hidrogênio ligado a um Oxigênio carregado negativamente. Deste modo, a carga do íon de Hidróxido é igual em magnitude e oposta ao sinal do íon de Hidrogênio. Quando o pH de uma solução é igual a 7, a molalidade de íons de Hidrogênio é igual a de íons de Hidróxido de modo que a carga líquida seja zero. O valor 7 de pH é denominado ponto neutro. A Tabela 1 apresenta o aumento da molalidade de íons de Hidróxido em 10 vezes para cada aumento em uma unidade de pH. Portanto, a Equação (5) é dada por:

$$C_{H+}C_{OH-} = 10^{-14} \tag{5}$$

onde C_{H+} é a molalidade de íons de Hidrogênio (mol/kg) e C_{OH-} a molalidade de íons de Hidróxido (mol/kg).

2.2. A Atividade de Íons de Hidrogênio e a sua Concentração

Segundo WESTCOTT (1978), a atividade de Hidrogênio pode ser definida pelo produto da concentração pelo coeficiente da atividade, ver Equação (2). Como o eletrodo de pH é sensível à atividade de íons de Hidrogênio (a_{H+}), o fator que influencia a atividade e a sua definição são de importância primordial.

Conforme WESTCOTT (1978), se o coeficiente da atividade dos íons de Hidrogênio é unitário, então a atividade é igual à concentração. Em soluções diluídas, onde a força iônica é baixa, o coeficiente da atividade pode ser considerado como unitário. Como o objetivo da maioria dos medidores de pH é encontrar uma leitura estável e reproduzível que possa ser relacionada a algum processo, torna-se importante conhecer quais são as influências do coeficiente da atividade nos medidores de pH.

De acordo com WESTCOTT (1978), os fatores que afetam o coeficiente da atividade são a temperatura, a força iônica, a constante dielétrica, a carga do íon, o tamanho do íon em angstrom e a densidade do solvente. Todos esses fatores são características da solução que relaciona a atividade à concentração por dois efeitos principais. O primeiro é o efeito do sal na constante da atividade, indicado como ${f^x}_{H^+}$ e que pode ser aproximada para o íon de Hidrogênio pela Equação (6):

$$\log {f^x}_{H^+} = \frac{-0{,}5u^{1/2}}{1 + 3u^{1/2}} \tag{6}$$

onde u é a força iônica que é definida conforme a Equação (7):

$$u = \frac{1}{2}\sum C_m {Z_i}^2 \tag{7}$$

onde C_m é a molalidade e Z_i é a carga iônica.

Exemplos do efeito do sal podem ser encontrados usando as Equações (6) e (7) para diferentes molalidades do íon de Hidrogênio. Assumindo um ânion monovalente e um íon de Hidrogênio, a carga do fator Z_i é reduzida para um, assim a molalidade torna-se o principal fator do cálculo da força iônica. A influência aproximada do efeito do sal sobre o coeficiente da atividade para diferentes molalidades pode ser vista na Tabela 2.

Tabela 2 - Influência do efeito do sal sobre o coeficiente da atividade e sobre o pH

Molalidade	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
Coeficiente da Atividade	0,964	0,935	0,915	0,857	0,829
pH	3,16	2,33	2,04	1,36	1,08

Adaptado de: WESTCOTT (1978).

O segundo efeito é sobre a relação que um solvente tem sobre a atividade de íon de Hidrogênio. Isso reflete a interação eletrostática e química entre os íons do solvente. Esse efeito pode ser relacionado pela comparação da livre energia de um solvente não aquoso para com um aquoso. Por exemplo, a atividade de íons de Hidrogênio no etanol é muito maior do que na água, em torno de 200 vezes (WESTCOTT, 1978).

Conforme WESTCOTT (1978), geralmente, uma solução aquosa é usada para caracterizar um sistema de medição de pH. Se a medição for feita em uma amostra não aquosa, a relação entre a atividade do íon de Hidrogênio na solução de caracterização e a atividade na amostra não aquosa não é válida. No entanto, se o valor de pH obtido é estável e pode ser relacionado a algum resultado, a atividade de íons de Hidrogênio não precisa ser conhecida. O valor relativo de pH pode ser usado como um indicador para alterar o processo ou para proceder como corrigir se o valor de pH mudar drasticamente. Em outras palavras, quando é definido o pH, normalmente amostras aquosas são implícitas e a atividade exata do Hidrogênio na solução aquosa não é conhecida. Assim, tanto a atividade quanto o sistema de medição de pH, pelo eletrodo de vidro, são relacionados à concentração por meio do efeito do sal e do solvente. A Equação (8) descreve esse resultado:

$$a_H = f^x{}_{H+} f^m{}_{H+} C_m \tag{8}$$

onde $f^{x}{}_{H+}$ é o coeficiente da atividade afetado pelo sal, $f^{m}{}_{H+}$ é o coeficiente da atividade afetado pelo solvente e C_m é a molalidade (WESTCOTT, 1978).

2.3. Medições de pH com indicadores

O eletrodo de vidro é o padrão fundamental para referências de valores de pH. Consequentemente, a constante dissociação de muitos indicadores ácido-base e o tom da cor dos indicadores de solução são uma forma discreta de relacionar a saída do sinal elétrico de um eletrodo. Portanto, a colorimetria com indicadores ácido-base deve ser considerada como uma segunda alternativa para determinar o pH (BATES, 1973).

As propriedades do indicador de corantes foram reconhecidas há muitos séculos atrás. Apesar disso, a determinação ótica da acidez continua sendo um método muito utilizado atualmente. Medições desse tipo podem ser realizadas rapidamente e a técnica pode ser tão simples que qualquer pessoa, mesmo sem treinamento, possa realizar. Com as avançadas técnicas da ótica e da eletrônica foram criados aparelhos portáteis como o fotométrico, para realizar medições por colorimetria, os quais possuem um preço acessível. Existem ainda, aparelhos mais sofisticados como o espectrofotométrico, que provê uma detecção mais precisa. Através desses aparelhos, podem ser realizados controles de processos industriais (BATES, 1973).

2.3.1. Fotometria e Colorimetria.

Segundo BATES (1973), a determinação da concentração c de um composto colorido em uma solução por meio óptico é baseado na Lei de Bourguer-Lambert-Beer, que está representada na Equação (9):

$$\mathrm{A} = \log\frac{\mathrm{I_i}}{\mathrm{I_e}} = \mathrm{cl}\varepsilon_\lambda \tag{9}$$

onde l é o comprimento do caminho percorrido na solução pela luz, $\mathrm{I_i}$ é a intensidade inicial de penetração da luz, $\mathrm{I_e}$ é a intensidade emergida da luz, A é absorção e ε_λ é o coeficiente de absorção molar em um dado comprimento de onda λ.

A Equação (9) usualmente conhecida como Lei de Beer, é geralmente válida para luz monocromática. A absorção A pode ser medida diretamente por um fotômetro; o coeficiente de absorção molar ε_λ é uma medida da capacidade da solução de absorver energia de forma luminosa de comprimento de onda λ. Visto que uma certa quantidade de luz possa ser absorvida por um solvente e outro composto além da substância de cor predominante, é habitual aplicar uma certa correção (BATES, 1973).

Com a ajuda de um espectrofotômetro, a curva de absorção, que é um gráfico de ε ou A em função do comprimento de onda, λ, a curva pode ser construída para cada forma do indicador, quando ambas formas absorvem luz na região do espectro estudado. Para essa solução proposta de indicadores idêntica concentração são preparadas em meio suficiente ácido ou alcalino par assegurar que todos os indicadores estão na forma de ácido colorido (a) ou na forma básica colorida (b), respectivamente. As concentrações dessas formas são conhecidas, como o tamanho l da célula. Um gráfico de absorção A para duas formas de p-nitrofenol são apresentadas como curvas a e b na Figura 1.

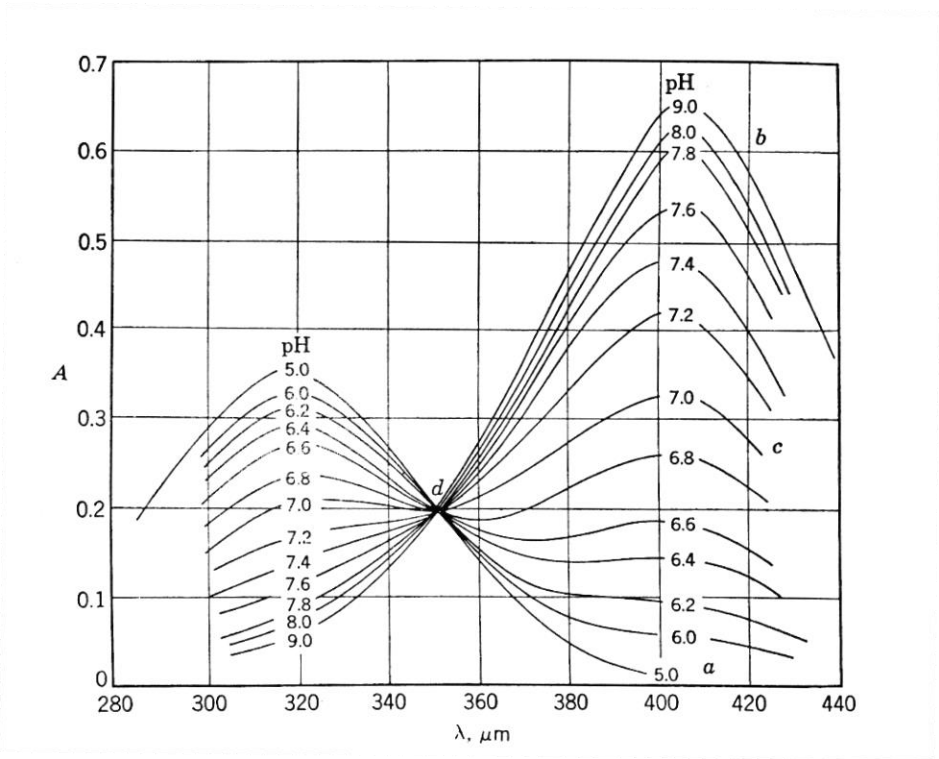

Figura 1 – Curvas de absorção para uma solução de p-nitrofenol em solução tampão.

Fonte: BATES, 1973.

2.4 Medição por Eletrodo de pH

Segundo WEBSTER (1999), a atividade de íons de Hidrogênio em soluções é medida também por um sistema de medição de pH consistindo de um eletrodo de vidro, um eletrodo de referência e um medidor de pH.

Quando o bulbo de vidro sensível ao pH é imerso em uma solução, uma troca de equilíbrio é estabelecida entre os íons de Hidrogênio e os íons do vidro. Esse equilíbrio é uma fonte de potencial medida. O potencial medido varia com a atividade de íons de Hidrogênio de maneira conhecida. Só o eletrodo indicador de vidro, no entanto, não é suficiente para medir o potencial, sendo necessário um eletrodo de referência para realizar a medição (WEBSTER, 1999).

Segundo WEBSTER (1999), a construção típica de um eletrodo de pH é ilustrada na Figura 2. A membrana de vidro de um eletrodo de pH, que atua como transdutor de pH tem aproximadamente 0,1mm de espessura. O lado externo da membrana entra em contato com a amostra enquanto o lado interno entra em contato com a solução preenchida dentro do eletrodo. Geralmente a solução preenchida dentro do eletrodo é de Cloreto de Potássio com concentração de 3 mol/l saturada com Cloreto de Prata. Um elemento de referência (fio de prata revestido por um Cloreto de Prata) imerso na solução de preenchimento torna possível a medição em tensão elétrica do eletrodo de pH.

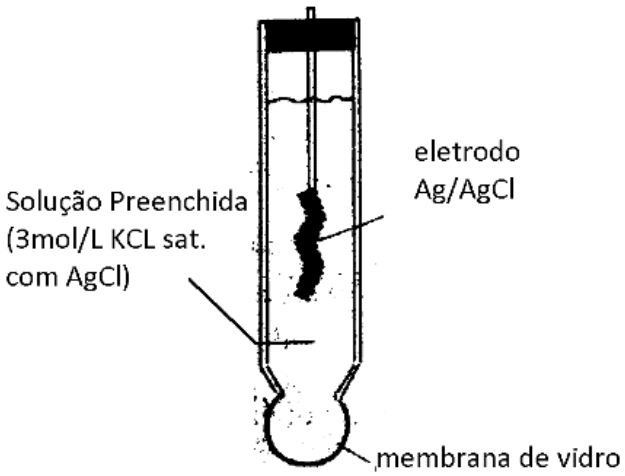

Figura 2 - Eletrodo Indicador.
Adaptado de: WEBSTER (1999, p.71-3)

O eletrodo de referência serve como um potencial de referência para que o potencial do eletrodo de vidro possa ser comparado. O eletrodo de referência possui um potencial estável em torno do elemento interno com uma solução conhecida. Assim, o potencial do eletrodo de vidro E_g é proporcional à atividade de íons de Hidrogênio a_{H+} e o potencial de referência E_r é proporcional ao potencial padrão E^0 que depende do tipo de líquido interno. Isso pode ser representado pelas Equações (10), (11) e (12) (WESTCOTT, 1978):

$$E_g \propto a_{H+}\ (pH) \tag{10}$$

$$E_r \propto E^0 \tag{11}$$

$$E_r - E_g \propto E^0 - a_{H+} \tag{12}$$

Segundo WEBSTER (1999), no sistema de medição, o potencial do vidro é comparado ao potencial de referência, e a diferença de potencial entre elas é o potencial observado. Isso simplifica a forma do potencial observado, pois existem, de fato, vários potenciais envolvidos como mostra na Figura 3.

O fio interno do eletrodo de vidro estabelece um potencial com a solução dentro do bulbo do vidro (E_1). Existe um potencial estabelecido entre a solução interna e a superfície do vidro (E_2). O potencial representado como E_5 na Figura 3 é o potencial estabelecido pela atividade de íons de Hidrogênio. O potencial interno do eletrodo de referência é representado como E_9, e o potencial de referência da junção é representado como E_7. Todos os potenciais são estáveis e reproduzíveis, exceto o E_5, que é utilizado para estabelecer a atividade de íons de Hidrogênio. A Tabela 3 relaciona a diferença de potencial de cada potencial envolvido entres os eletrodos (WESTCOTT, 1978).

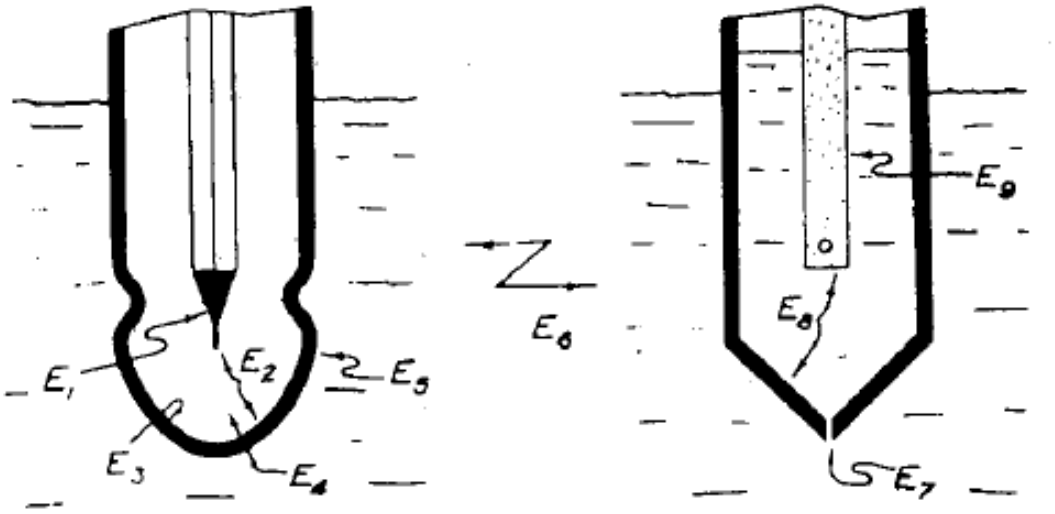

Figura 3 - Potenciais Elétricos.
Fonte: WESTCOTT, 1978.

Tabela 3 - Relações entre os potenciais elétricos do eletrodo de pH.

Potencial	Relação
E_1	Fio interno e a solução de preenchimento
E_2	Fio interno e o lado de dentro da membrana de vidro
E_3	Solução de preenchimento e o lado de dentro da membrana de vidro
E_4	Lado de dentro e lado de fora da membrana de vidro
E_5	Solução aquosa e lado de fora da membrana de vidro
E_6	Vidro e eletrodo de referência
E_7	Junção líquida e solução aquosa
E_8	Interno e solução interna
E_9	Elementos Internos

Adaptado de: WESTCOTT (1978).

Quando imerso em uma solução tampão de pH 7, a maioria dos eletrodos indicadores de pH de vidro é projetada para prover um potencial igual ao eletrodo de referência. Assim, em uma solução de pH 7, a diferença de potencial é aproximadamente zero. À medida que a solução se torna mais ácida, o potencial do vidro torna-se maior (alguns mV) que o potencial do eletrodo de referência, e à medida que a solução se torna mais alcalina, o potencial do eletrodo de vidro torna-se menor (alguns mV) que o potencial do eletrodo de referência (WEBSTER, 1999; WESTCOTT, 1978).

O outro componente do sistema de medição de pH é o medidor de pH. O bulbo do eletrodo de vidro tem uma alta impedância de aproximadamente $100\,M\Omega$. Esse fato impossibilita o uso de um voltímetro para a leitura do potencial de saída do eletrodo. Um medidor com alta impedância de entrada e baixa corrente de operação é requerido. A Figura 4 apresenta um típico sistema de medição de pH (WESTCOTT, 1978).

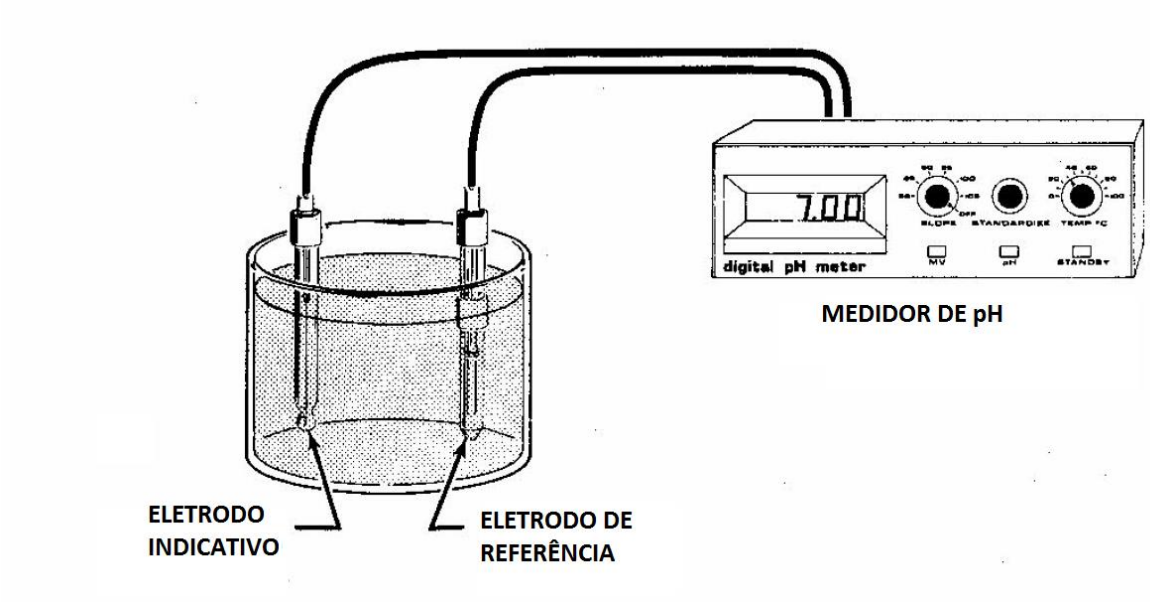

Figura 4 – Sistema de Medição de pH.
Adaptado de: WESTCOTT (1978, p.13).

Segundo WESTCOTT (1978), o potencial observado do eletrodo de vidro varia de maneira conhecida, conforme a Equação de Nernst. Essa equação mostra o relacionamento entre a sensibilidade potenciométrica do eletrodo e a sensibilidade do eletrodo quanto aos íons. Quando aplicada para um eletrodo de pH de vidro, ela pode ser representada pela Equação (13) de uma forma simplificada:

$$E_{obs} = E^{0\prime} + S\log(a_{H+}) \tag{13}$$

onde E_{obs} é o potencial observado,$E^{0\prime}$ é o potencial fixo e estável incluindo o potencial de referência interno e S o fator de inclinação.

Conhecendo a definição de pH, conforme a Equação (3), ao inseri-la na Equação (13), obtém-se um relacionamento entre o potencial observado e o pH que é apresentado na Equação (14) (WESTCOTT, 1978):

$$\mathrm{E_{obs}} = \mathrm{E^{0\prime}} - \mathrm{S\ pH} \tag{14}$$

Segundo WEBSTER (1999), a forma mais completa da equação de Nernst é apresentada na Equação (15):

$$E = E_x + \frac{2{,}3RT}{nF} \log a_i \tag{15}$$

onde E é o potencial total, em milivolts, obtido entre os eletrodos, E_x é a constante que varia conforme a característica do eletrodo, da temperatura e da pressão, $\frac{2{,}3RT}{nF}$ o fator de Nernst (R é a constante dos gases, F é a constante de Faraday, n é carga do íon e T é a temperatura em Kelvin) e a_i a atividade do íon para qual o eletrodo é correspondente.

A Equação (15) pode ser escrita de uma forma mais simplificada, conforme a Equação (16):

$$E = E^{0\prime} - 0{,}198T\ (pH - 7) \tag{16}$$

onde E é o potencial total, em milivolts, obtido entre os eletrodos, $E^{0\prime}$ é a constante isopotencial que varia conforme a característica do eletrodo, da temperatura e da pressão e T é a temperatura em K (WESTCOTT, 1978).

Segundo WESTCOTT, a Equação (16) mostra que se o potencial é alterado conforme a alteração da temperatura, requerendo que haja um equilíbrio térmico entre os eletrodos antes de obter o valor do pH. Os valores da função de transferência são detalhadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Variação Típica Sensibilidade para um Eletrodo de Vidro.

T(ºC)	sensibilidade (mV/pH)	T(ºC)	sensibilidade (mV/pH)
0	54,197	50	64,118
5	55,189	55	65,110
10	56,181	60	66,102
15	57,173	65	65,102
20	58,165	70	68,086
25	59,165	75	69,078
30	60,149	80	70,070
35	61,141	85	71,062
38	61,737	90	72,054
40	62,133	95	73,046
45	63,126	100	74,038

Adaptado de: WESTCOTT (1978, p.13).

Como mencionado anteriormente, um eletrodo indicador de vidro e um eletrodo de referência imersos em uma solução tampão de pH 7 gera aproximadamente 0 mV. O processo de calibração de um medidor de pH permite qualquer diferença de 0 mV na tensão de isopotencial entre os eletrodos, pois essa diferença é corrigida via software. Essa diferença é compensada por meio do procedimento de calibração. Isso fornece o ponto inicial para uma função linear que representa o potencial em relação ao pH, com a sensibilidade dessa função conhecida, ela pode ser representada como na Figura 5 (WESTCOTT, 1978).

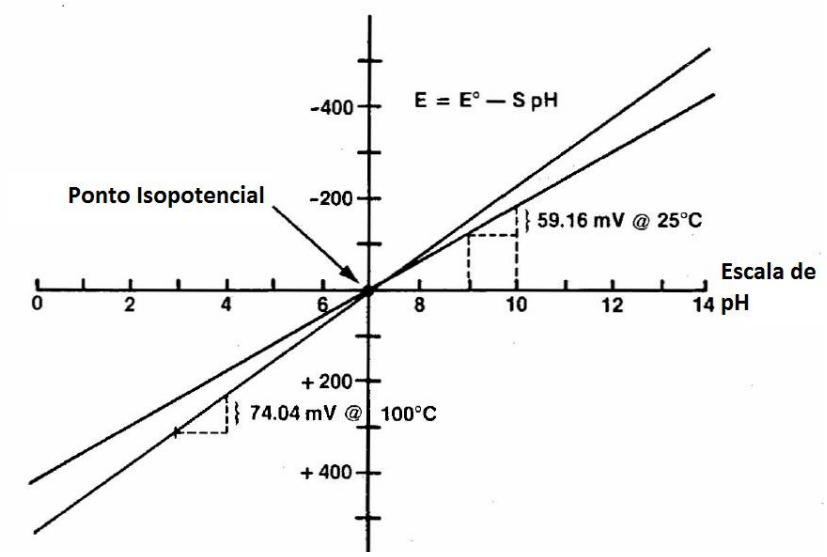

Figura 5 – Típica Função de Transferência de um Eletrodo de Vidro.
Adaptado de: WESTCOTT (1978, p.15)

Em 25ºC, cada unidade de pH representa 59,16mV, e a 100ºC, representa 74,04mV. Isso fornece um pequeno potencial de medição entre 0 a 14 pH. Quanto mais o pH é incrementado a partir de 7, a diferença de potencial entre os eletrodos cai.

A Figura 5 também mostra que próximo de pH 7, a influência da mudança da temperatura causa somente uma leve alteração no pH, já nos extremos da escala, a influência é muito maior. De fato, com um par de eletrodos que produzem 0 mV em uma solução tampão de pH 7, não há alteração no pH quando o compensador de temperatura atua. Assim, se uma medição está sendo feita em uma solução que é neutra, a precisão do compensador de temperatura é muito menos importante do que a de uma solução tampão não próxima de um pH neutro (WESTCOTT, 1978).

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O projeto do instrumento para o monitoramento do pH envolve três blocos principais: a transdução do sinal, o condicionamento do sinal e o processamento do sinal com a Interface Homem-Máquina (IHM). Esses três blocos estão apresentados na Figura 6.

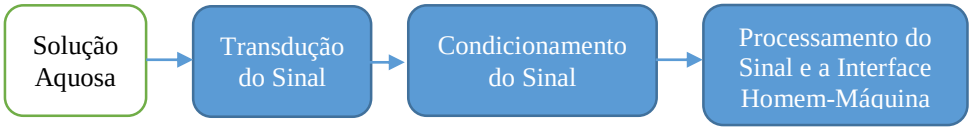

Figura 6 - Projeto do Instrumento para o Monitoramento e Ajuste do pH.

O bloco de transdução do sinal consiste de um eletrodo de pH que converte o pH da solução aquosa em sinal elétrico. O condicionamento do sinal envolve as etapas de casamento de impedância, amplificação do sinal, ajuste de *offset* e a filtragem do sinal, que disponibiliza o sinal tratado para a correspondente entrada do microprocessador. O bloco de processamento do sinal com a Interface Homem-Máquina é o bloco responsável pela conversão do sinal analógico em sinal digital, e após interpretado esse valor em pH na Interface-Homem Máquina, esse bloco é responsável por armazenar os dados de calibração, assim como, apresentar ao usário os dados medidos. A seguir são apresentados detalhes de cada etapa principal do sistema proposto.

3.1. Transdução do Sinal

A transdução do sinal da solução aquosa é realizada por um eletrodo combinado de vidro de modelo SC09 da marca Sensorglass. Este eletrodo possui uma faixa de medição de 0 a 14 pH, temperatura de operação de 0 a 70ºC e como eletrólito de referência utiliza uma solução de 3 mol/l de KCl.

Segundo as especificações que constam no manual do fabricante deste eletrodo de pH (localizado no Apêndice 8.1), as características elétricas desse eletrodo são: um isopotencial de $0 \pm 15mV$, uma sensibilidade de $-59{,}16mV/ph \pm 3mV$ a 25ºC, uma estabilidade de 1mV entre 1 a 2 minutos e uma impedância abaixo de $300M\Omega$ a 25ºC. Foi

construída a Tabela 5 conforme a característica de sensibilidade do eletrodo de pH sem contar com a variação isopotencial do eletrodo.

Tabela 5 - Relação entre o valor medido de pH e a tensão elétrica de saída do eletrodo a 25ºC.

pH	V(mV)
0,0	414,1
1,0	355,0
2,0	295,8
3,0	236,6
4,0	177,5
5,0	118,3
6,0	59,16
7,0	0,00
8,0	-59,16
9,0	-118,3
10,0	-177,5
11,0	-236,6
12,0	-295,8
13,0	-355,0
14,0	-414,1

Fonte: *Datasheet* do Eletrodo de pH SC09 da Sensorglass, (2015).

3.2. Condicionamento do Sinal

O condicionamento do sinal é dividido em quatro etapas principais: casamento de impedância, amplificação do sinal, ajuste de *offset* e filtragem do sinal. As quatro etapas principais estão apresentadas na Figura 7 e são discutidos de forma completa nos subcapítulos que seguem.

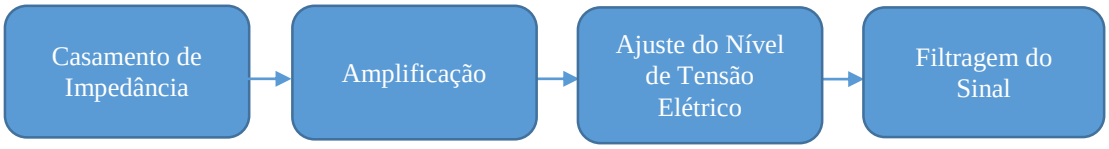

Figura 7 - Etapas do Condicionamento do Sinal.

3.2.1. Casamento de Impedância

Como foi discutido no Capítulo 2, a alta impedância de saída do eletrodo de pH torna impossível realizar uma medição adequada diretamente às suas ponteiras. Em função disso, foi utilizado um amplificador operacional com alta impedância de entrada e baixa impedância de saída. O amplificador operacional utilizado (ver Figura 8) é o *LMC6001 Ultra-Low Input Current Amplifier* da Texas Instruments. Esse amplificador possui as características de uma corrente mínima de entrada 25fA (o que o torna um amplificador de alta impedância de entrada), um baixo ruído de $22nV/\sqrt{Hz}$, além de uma recomendação do fabricante para uso de obtenção de sinais de eletrodos de pH.

3.2.2. Circuito Amplificador

O circuito planejado para o projeto é um circuito de amplificação de sinal de configuração não-inversor. O esquemático pode ser analisado na Figura 8. O ganho de amplificação deste circuito está descrito conforme a Equação (17):

$$G_{amp} = \frac{V_{out}}{V_{in}} = \left(\frac{R_1}{R_2} + 1\right) \tag{17}$$

onde G_{amp} é o ganho do circuito do amplificador, V_{out} é a tensão de saída do amplificador, V_{in} é a tensão de entrada do amplificador, R_1 é o resistor da malha de retorno e R_2 é o resistor da entrada negativa do amplificador operacional.

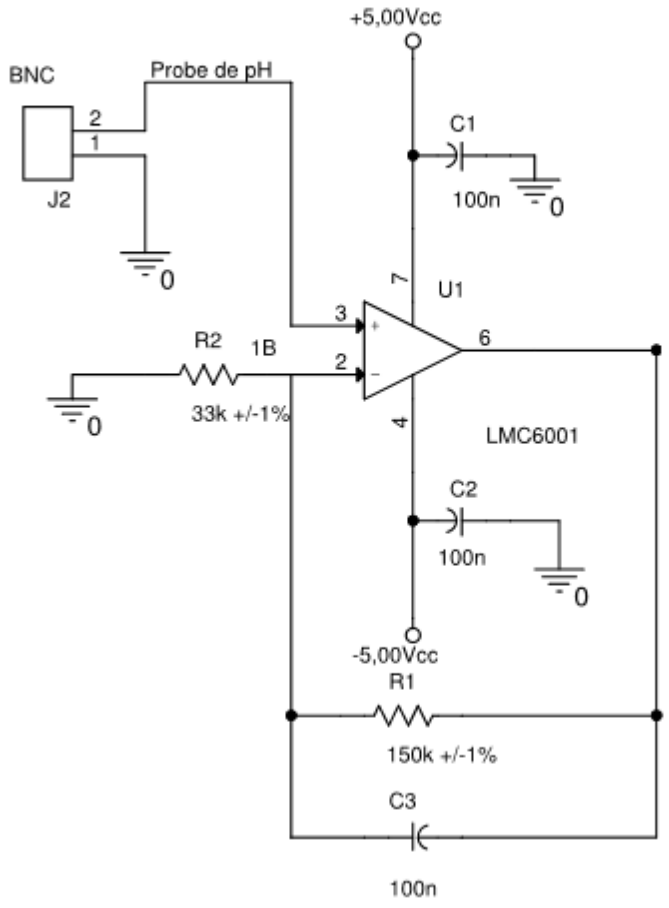

Figura 8 – Esquemático do Circuito de Amplificação do Sinal do Eletrodo de pH.

A entrada analógica do microprocessador utilizado, que será apresentado com mais detalhes no Subcapítulo 3.5, possui um *range* de 0 a 5 V. Com isso, para o cálculo do ganho de tensão do amplificador operacional foi utilizado o valor de 828,2mV que é o *span* de tensão do eletrodo de pH, cuja faixa é de -414,1mV à 414,1mV (para uma solução aquosa com pH de 0,0 a 14,0).

Com isso o ganho do amplificador foi calculado para não exceder o limite de $5\ V$ conforme a Equação (18):

$$\mathrm{G_{amp}} \leq \frac{\mathrm{AI0}}{\mathrm{Vin}} = \frac{5}{0{,}8282} = 6{,}04 \qquad (18)$$

onde $\mathrm{G_{amp}}$ é o ganho do circuito do amplificador, AI0 é a entrada analógica do microprocessador e Vin é o *span* de tensão de entrada.

Conforme a Equação (17), o ganho do amplificador operacional depende somente dos resistores R_1 e R_2, com isso optou-se por não realizar a associação de resistores, adotando um ganho ligeiramente menor que 6,04. Como os valores de R_1 e R_2 são limitados dentro dos valores de uso comercial, foi escolhido para R_1 o valor de $150k\Omega \pm 1\%$ e para R_2 o valor de $33k\Omega \pm 1\%$. O ganho do amplificador operacional com esses valores de R_1 e R_2 está descrito na Equação (19):

$$G_{amp} = \left(\frac{150}{33} + 1\right) = 5{,}55 \tag{19}$$

onde G_{amp} é o ganho do circuito do amplificador.

O limite da tensão de saída do amplificador operacional está descrito na Equação (20) que pode ser calculada a partir da Equação (17):

$$V_{out} = V_{in} G_{amp} = 4{,}59 \tag{20}$$

onde G_{amp} é o ganho do circuito do amplificador, V_{out} é a tensão de saída do amplificador e V_{in} é a tensão de entrada do amplificador.

3.2.3. Circuito Somador

Como o *range* de tensão do eletrodo de pH é de $-414mV$ a $414mV$, variando a tensão de saída do amplificador de $-2{,}30V$ a $2{,}30V$, é necessário utilizar um circuito somador para elevar a faixa de tensão para 0 a $4{,}59V$. A relação entre a tensão de saída do circuito somador não-inversor e as tensões de saída pode ser verificada na Equação (21):

$$V_{out} = \left(1 + \frac{R_5}{R_4}\right)\left(\frac{\frac{V_1}{R_3} + \frac{V_2}{R_6}}{\frac{1}{R_3} + \frac{1}{R_6}}\right) \tag{21}$$

onde V_{out} é a tensão de saída do somador, R_4 e R_5 são os resistores de ganho do somador, V_1 é a tensão de saída do referenciador de tensão, V_2 é a tensão de saída do amplificador e R_3 e R_6 são as resistências referentes a tensão de saída do amplificador e do referenciador de tensão respectivamente.

Como não é necessário ganho de tensão entre a saída e a entrada, foi adotado $10k\Omega \pm 1\%$ para todos os valores de R. A equação reescrita pode ser verificada na Equação (22):

$$V_{out} = V_1 + V_2 \tag{22}$$

onde V_{out} é a tensão de saída do somador, V_1 é a tensão de saída do referenciador de tensão e V_2 é a tensão de saída do amplificador.

Para V_{out} nunca ser negativo, foi adotado $+2{,}5V$ para o valor de V_1. Para atingir esse valor foi utilizado um circuito de referência de tensão LM4140, que tem como saída o valor de $2{,}5V \pm 0{,}1\%$. Com isso o *range* de tensão da saída do somador é de 0,202 a 4,79. O esquemático do circuito completo pode ser verificado na Figura 9.

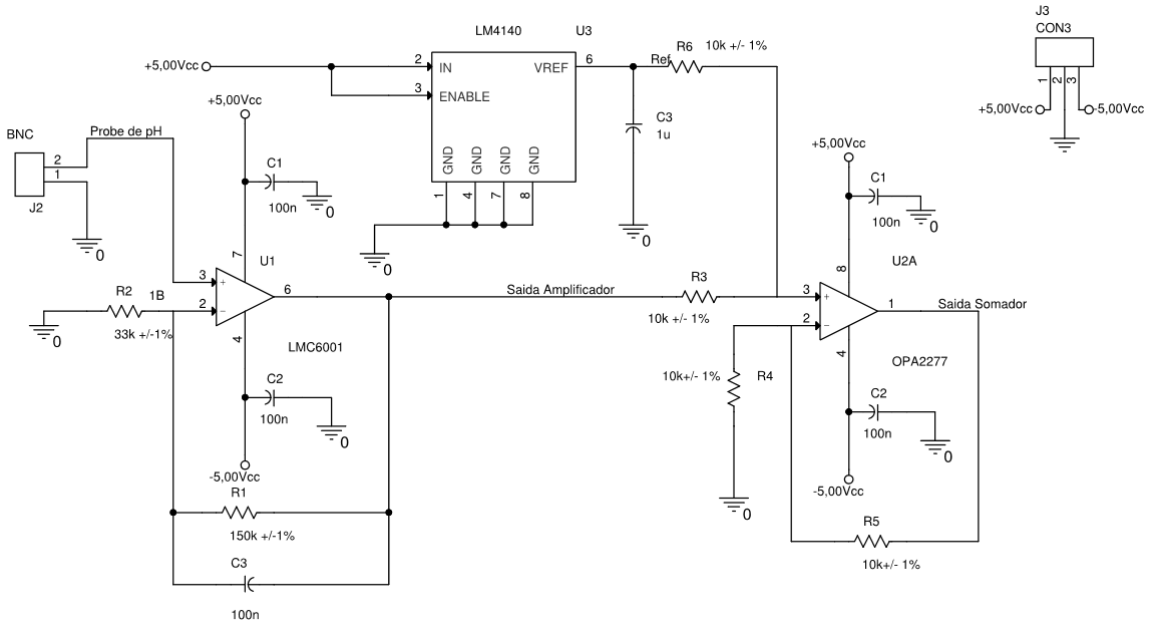

Figura 9 – Esquemático do Circuito Completo para Ajuste do Nível de Tensão Elétrico.

3.2.4. Circuito para Filtragem

Para minimizar o ruído devido ao eletrodo de pH foi utilizado um cabo coaxial da saída do eletrodo até a entrada do circuito amplificador de sinal e um filtro passa-baixa *Butterworth* de 4ª ordem de topologia *Sallen Key*. O filtro escolhido possui frequência de corte de 19 Hz com fator de qualidade de 0,74. O diagrama de montagem do filtro está apresentado na Figura 10.

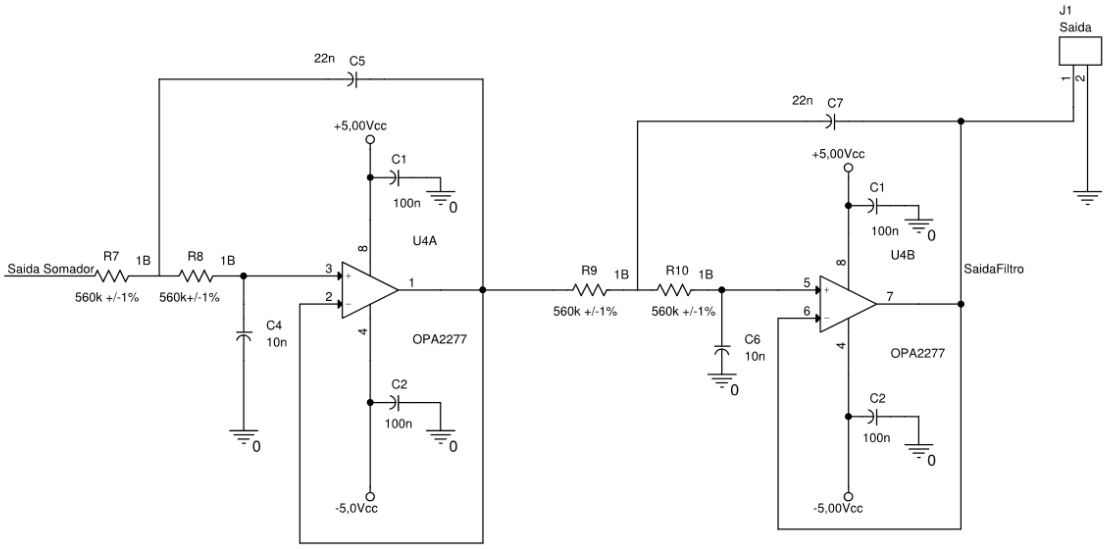

Figura 10 – Esquemático do Filtro Passa-Baixa Butterworth de 4ª Ordem.

A função de transferência do filtro utilizado está descrita na Equação (23) em função dos componentes e na Equação (24):

$$H(s) = \frac{1}{1 + C_5(R_7 + R_8)s + C_4C_5R_7R_8s^2} \cdot \frac{1}{1 + C_7(R_9 + R_{10})s + C_6C_7R_9R_{10}s^2} \qquad (23)$$

$$H(s) = \frac{210.10^6}{s^4 + 714s^3 + 157.10^3s^2 + 10{,}4.10^6s + 210.10^6} \qquad (24)$$

onde $\mathrm{H(s)}$ é a função transferência do filtro, $\mathrm{R_7}$, $\mathrm{R_8}$, $\mathrm{R_9}$ e $\mathrm{R_{10}}$ são os resistores associados ao filtro e $\mathrm{C_4}$, $\mathrm{C_5}$, $\mathrm{C_6}$ e $\mathrm{C_7}$, os capacitores associados ao filtro.

Para o filtro *Butterworth* de 4ª ordem e para o circuito somador, foram utilizados o amplificador operacional *OPA2277 High Precision OPERATIONAL AMPLIFIERS* para ambos, que apresenta uma tensão de *offset* de $10\mu V$ e uma sensibilidade de $\pm 0{,}1\mu V/ºC$ que não prejudica a medição de pH que está próximo da faixa de 0 V a +4,6 V e próximo de 0,33

V/pH. O *OPA2277* apresenta também uma alta rejeição de modo comum de 140dB e alta rejeição dos ruídos da fonte de 130dB.

3.2.5. Fonte do Condicionamento do Sinal e Blindagem

Para o sinal tratado pelo condicionador não se alterar devido a flutuações da alimentação dos amplificadores operacionais, foi projetado uma fonte utilizando um REF02 e um OPA177 para o circuito de condicionamento do sinal que possui duas saída, uma de $5 \pm 0{,}01$V e outra de $-5 \pm 0{,}01$V. O REF02 é uma referência de tensão com saída de +5V ±0,2%, ruído de 10µVpp, linha de regulação de 0,01%/V e regulação de carga de 0,008%/mA. O OPA177 é um amplificador operacional de precisão, com tensão de *offset* de $25\mu V$. O circuito da fonte do condicionamento do sinal é apresentado na Figura 11.

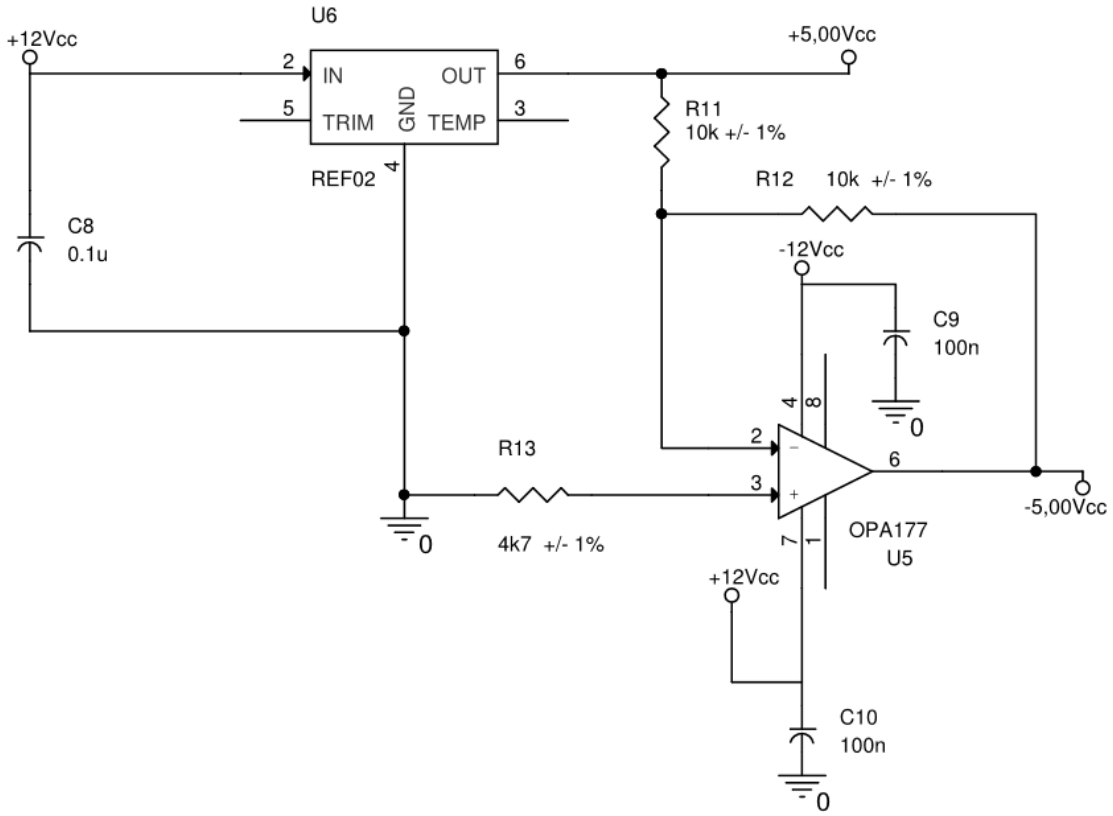

Figura 11 - Fonte do Condicionamento do Sinal.

Para minimizar efeitos devido ao EMI e ao RFI, foi utilizado um cabo coaxial blindado que conecta o eletrodo à placa de aquisição de dados e uma caixa metálica que envolve os circuitos de transdução e condicionamento do sinal.

3.2.6. Cadeia de Medida Proposta e Aquisição de dados

Foi escolhido um microprocessador ATMEGA 328P-PU da ATMEL para adquirir os dados com um conversor A/D de 10 bits. Com esse conversor o microprocessador possui um *range* de 1024 valores, com valores extremos utilizados nas Equações (25) e (26):

$$N_{pH=0,0} = \frac{V_{pb_{ph=0,0}}}{V_{max}} 2^n = \frac{4,80}{5} 1024 = 1111010111 \quad (25)$$

$$N_{pH=14,0} = \frac{V_{pb_{ph=14,0}}}{V_{max}} 2^n = \frac{0,200}{5} 1024 = 0000101001 \quad (26)$$

onde $N_{pH=0,0}$ e $N_{pH=14,0}$ são os valores convertidos da saída do filtro passa-baixa para medições de pH em 0,0 e pH em 14,0 respectivamente, $V_{pb_{ph=0,0}}$ e $V_{pb_{ph=14,0}}$ são os valores de tensão elétrico de saída do filtro passa-baixa para medições de pH em 0,0 e pH em 14,0 respectivamente, V_{max} é a tensão máxima interpretável pelo microprocessador e n é o número de bits do conversor. Com todos os dados anteriores foi proposta uma cadeia de medidas para a medição de pH que está apresentada na Figura 12.

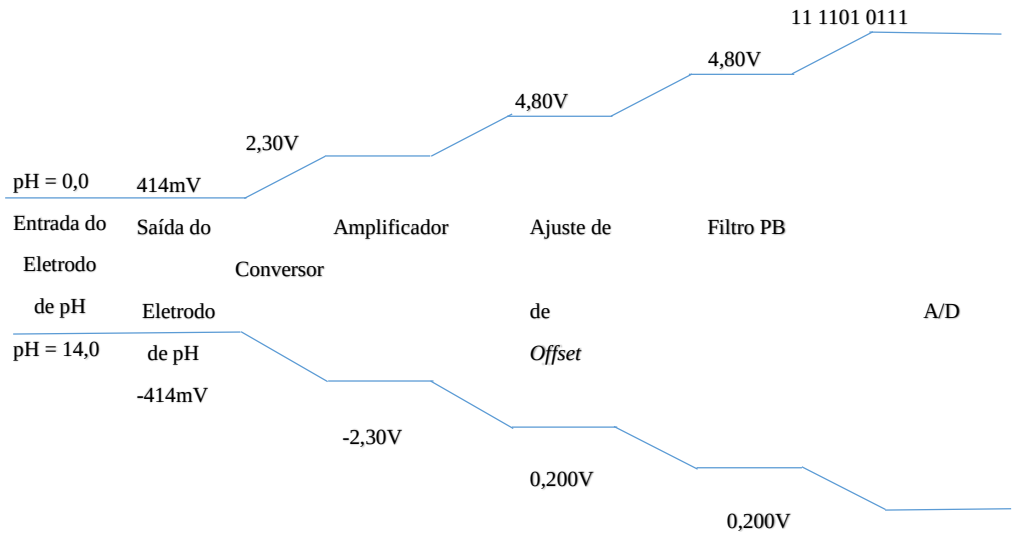

Figura 12 – Cadeia de Medida Proposta para a Medição de pH.

A resolução de entrada do eletrodo de pH foi definida no projeto que é de 0,1 unidades de pH. A resolução de saída é definida conforme a Equação (27):

$$resolpH = S.resolent = 59{,}16.0{,}1 = 5{,}92mV \quad (27)$$

onde $resolpH$ é a resolução de saída do eletrodo de pH, S é a sensibilidade do eletrodo de pH e $resolent$ é a resolução de entrada definida no projeto.

A resolução da etapa de amplificação, da etapa do ajuste de *offset* e da etapa do filtro PB são iguais e essa resolução envolve apenas a etapa de ganho do amplificador multiplicado pela resolução do eletrodo de pH que está determinada pela Equação (28):

$$resolcond = G_{amp}.resolpH = 5{,}55.5{,}92 = 32{,}9mV \quad (28)$$

onde $resolcond$ é a resolução do circuito de condicionamento e G_{amp} é o ganho do amplificador.

A resolução do conversor A/D está determinada pela Equação (29):

$$resolconv = \frac{resolcond}{V_{max}}.2^n = \frac{32{,}9.10^{-3}}{5}.1024 = 0111 \quad (29)$$

onde $resolconv$ é a resolução do conversor, V_{max} é a tensão máxima permitida pelo conversor e n é a quantidade de bits do conversor.

A sensibilidade do eletrodo de pH é determinado pelo *datasheet* do eletrodo de pH que é de $(59{,}16 \pm 3)\ mV/pH$, a sensibilidade da etapa de amplificação, da etapa de ajuste de *offset* e da etapa do filtro PB são iguais e está definida como a sensibilidade da etapa de condicionamento do sinal que pode ser verificada pela Equação (30):

$$s_{cond} = s.G_{amp} = (59{,}16 \pm 3).5{,}55 = (328 \pm 16{,}6)mV/pH \quad (30)$$

onde s_{cond} é a sensibilidade da etapa de condicionamento, G_{amp} é o ganho do amplificador e s é a sensibilidade do eletrodo de pH determinado pelo fabricante.

A sensibilidade do conversor A/D está determinada pela Equação (31):

$$s_{conv} = \frac{s_{cond}.10^{-3}}{V_{max}}.2^n = \frac{(328 \pm 16{,}6)}{5000}.1024 = (0100\ 0011 \pm 0011)/pH \quad (31)$$

onde s_{conv} é a sensibilidade do conversor.

3.3. Circuito para Compensar a Medida de pH em Relação a Variação de Temperatura

Para corrigir as variações nas medidas do circuito em função da variação da temperatura quando a mesma for diferente de 20,0ºC, foi projetado um circuito chamado de compensador. O compensador tem como função incrementar ou decrementar décimos de pH para um certo valor de temperatura. O sensor de temperatura utilizado foi um RTD Pt100, modelo KN-1515 da Heraeus que tem como faixa de utilização de-196ºC a 660ºC (ver Anexo 8.5). No entanto, o eletrodo de pH é utilizado somente na faixa de 0ºC a 70ºC para não ser danificado (ver Anexo 8.1). Com isso o *range* de temperatura de 0ºC a 70ºC foi definido como a faixa de interesse. O RTD possui uma sensibilidade de 0,385 $\Omega/ºC$. Na tabela de tolerância pela norma IEC 60751 está classificado como W0.3 que significa uma tolerância em ºC de $\pm(0{,}30 + 0{,}005.T)$, onde T é a temperatura do RTD. A função simplificada de transferência do RTD pode ser verificada pela Equação (32):

$$R_{17}(\Delta T) = R_0(1 + \alpha\Delta\mathrm{T}) = 100 + 0{,}385\Delta T \tag{32}$$

onde o R_{17} é a resistência do RTD, R_0 é a resistência do RTD a temperatura de 0ºC, α é a sensibilidade do RTD e ΔT é a diferença temperatura do RTD em relação a 0ºC.

A constante de dissipação do RTD KN-1515 é de $0{,}08\ K/mW$ a 0ºC. O cálculo do erro de auto aquecimento do RTD depende da corrente que circula pelo RTD. A corrente que circula no RTD está representado na Equação (33):

$$i_{RTD}(\Delta T) = \frac{V_{alim}}{R_{15} + R_{17}(\Delta T)} = \frac{5}{33100 + 0{,}385\Delta T} \simeq \frac{5}{33100} = 0{,}151mA \tag{33}$$

onde $i_{RTD}(\Delta T)$ é a corrente que circula pelo RTD, V_{alim} é a tensão de alimentação da ponte e o R_{15} é a resistência do braço superior da ponte de Wheatstone em série com o RTD. O cálculo do erro de auto aquecimento está representado pela Equação (34):

$$\begin{aligned} \mathrm{e}\Delta T = k.R_{17}(\Delta T).{i_{RTD}}^2 &= 80.(100 + 0{,}385\Delta T).(0{,}151.10^{-3})^2 \\ &= (0{,}702.\Delta T + 180).10^{-6} \end{aligned} \tag{34}$$

onde $e\Delta T$ é o erro de auto aquecimento e k é a constante de dissipação.

O gráfico do erro de auto aquecimento está representado na Figura 13. Verifica-se por meio dele que o erro de auto aquecimento varia de 0,18mºC a 0,23mºC, o que torna irrelevante para medição de temperatura.

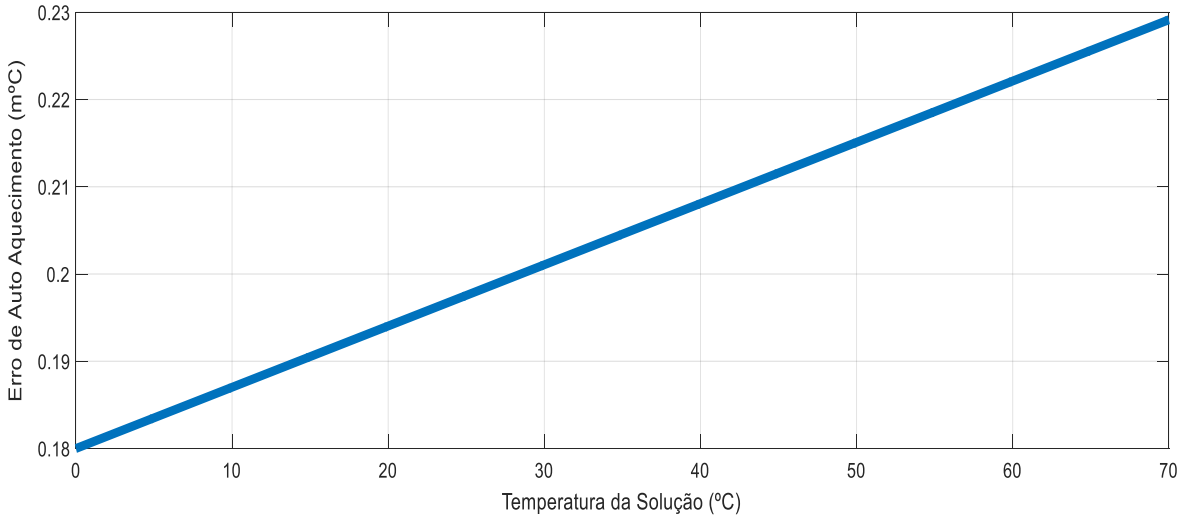

Figura 13 – Gráfico do Erro de Auto Aquecimento.

O circuito compensador possui uma Ponte de Wheatstone acompanhado de um estágio de ganho. Foi adotado o valor de $100\Omega \pm 1\%$ para o resistor R_{16} com a intenção de a tensão de saída ser igual a 0 V quando a temperatura está em 0ºC. Foi definido o valor de $33k\Omega \pm 1\%$ para os resistores R_{14} e R_{15}. A razão característica da ponte pode ser verificada pela Equação (35) para 0ºC:

$$R_{14} = R_{15} = R = rR_0 \rightarrow r = \frac{R}{R_0} = \frac{33000}{100} = 330 \tag{35}$$

onde R_{14} e R_{15} são as resistência da parte superior da malha, R_{17} é a resistência do RTD, r é a razão característica da ponte e R_0 a resistência inicial do RTD.

A tensão de saída da ponte de Wheatstone é verificado pela Equação (36):

$$Vs_{ponte}(\Delta T) = \frac{V_{alim}.r.\alpha.\Delta T}{(r+1)(r+1+\alpha.\Delta \mathrm{T})} \tag{36}$$

como $r \gg \alpha\Delta T$, então aproximamos Equação (36) para a Equação (37):

$$VsL_{ponte}(\Delta T) = \frac{V_{alim}.r.\alpha.\Delta T}{(r+1)^2} = \frac{5.330.0{,}00385.\Delta T}{331^2} = 5{,}80.10^{-5}.\Delta T\ mV/ºC \qquad (37)$$

onde $VsL_{ponte}(\Delta T)$ é a tensão de saída da ponte de Wheatstone, V_{alim} é a tensão de alimentação da ponte, r é a razão característica da ponte, α é a sensibilidade do RTD e ΔT é a diferença de temperatura da solução em relação a 0ºC.

O estágio de amplificação utiliza um amplificador INA126 com um resistor de $100\Omega \pm 1\%$ entre os terminais RG para amplificar em 805 vezes o sinal de saída da ponte. A equação do sinal de saída do estágio de amplificação pode ser verificada pela Equação (38).

$$VsL_{amp}(\Delta T) = G.VsL_{ponte}(\Delta T) = 46{,}7.10^{-3}.\Delta T\ mV/ºC \qquad (38)$$

onde $Vs_{amp}(T)$ é a tensão de saída do amplificador INA126, G é o ganho do amplificador, Vs_{Lponte} é a tensão de saída da ponte de Wheatstone e T é a temperatura da solução.

O erro de linearidade da aproximação da Equação (36) para a Equação (37) está determinado pela Equação (39):

$$\%_{LV} = \frac{-\alpha.\Delta T}{r+1}.100\% = \frac{-0{,}00385.70}{331}.100\% = 0{,}081\% \qquad (39)$$

onde $\%_{LV}$ é o erro de linearidade.

A sensibilidade da Ponte de Wheatstone está determinada pela Equação (37), que é o coeficiente que relaciona a saída da ponte com temperatura. A sensibilidade da ponte é de $58\mu V/ºC$. A sensibilidade do amplificador está determinada pela Equação (38) que é de 46,7mV/ºC.

O conversor A/D utilizado é de 10 bits, ou seja, um conversor contendo 1024 valores. A cadeia de medida sugerida para o circuito compensador está apresentada nas Figura 14 e o correspondente circuito na Figura 15.

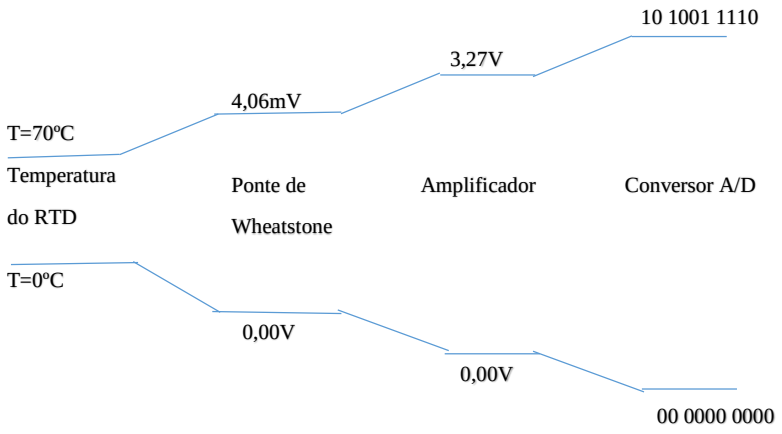

Figura 14 - Cadeia de Medidas Proposta para Medição de Temperatura.

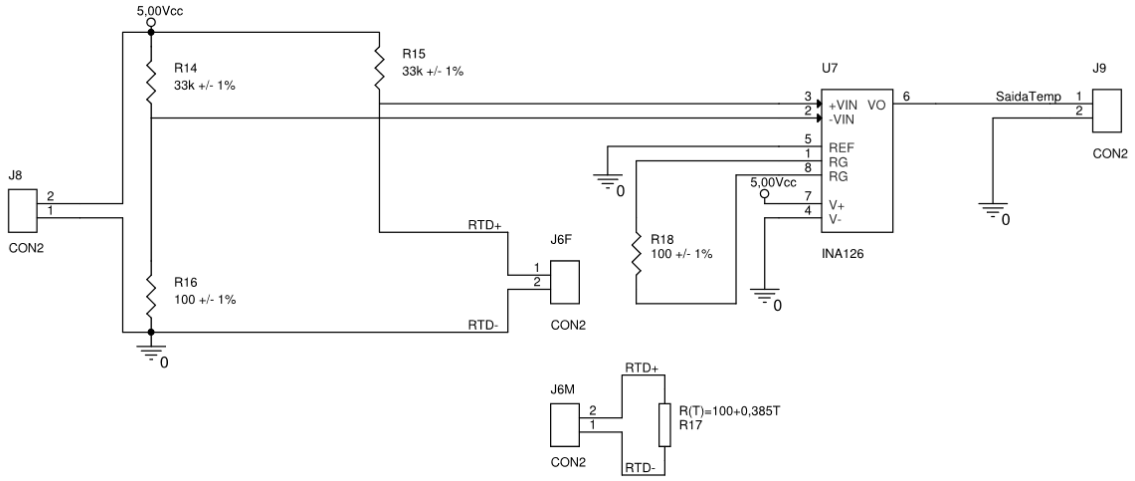

Figura 15 - Circuito compensador de pH pela temperatura.

A resolução de entrada do RTD foi definida no projeto que é de 1ºC, a resolução da Ponte de Wheatstone é extraída a partir da Equação (37) e pode ser verificada na Equação (40):

$$resolWheat = V_{sL}(1ºC) = 58\mu V \tag{40}$$

onde $resolWheat$ é a resolução da ponte de Wheatstone. A resolução do amplificador é extraída a partir da Equação (38) e pode ser verificada na Equação (41):

$$resolAmp = VsL_{amp}(1ºC) = 46{,}7mV \tag{41}$$

onde $resolAmp$ é a resolução do amplificador. A resolução do conversor A/D é verificada na Equação (42):

$$resolconv = \frac{VsL_{amp}(1ºC)}{V_{max}}.2^n = \frac{46{,}7.10^{-3}.1024}{5} = 1010 \qquad (42)$$

onde $resolconv$ é a resolução do conversor, V_{max} é a tensão máxima permitida pelo conversor e n é a quantidade de bits do conversor. A sensibilidade do conversor é verificação

$$s_{conv} = \frac{VsL_{amp}(1ºC)}{V_{max}}.2^n = \frac{46{,}7.10^{-3}.1024}{5} = 1010/ºC \qquad (43)$$

onde s_{conv} é a sensibilidade do conversor.

A calibração do medidor de temperatura será realizada somente uma vez na construção do projeto com os dados experimentais da saída do conversor.

3.4. Processamento do Sinal e Interface Homem-Máquina

Conforme discutido no Subcapítulo 3.2.6, foi utilizado um microprocessador ATMEGA 328P-PU da ATMEL. Esse sinal utiliza a entrada analógica A0 convertida por um conversor A/D de 10 bits. O processamento do sinal é requerido para realizar a conversão de tensão (mV) para pH, apresentar o valor medido em um *display* e calibrar o eletrodo de pH. O circuito completo do processamento do sinal pode ser visualizado na Figura 16.

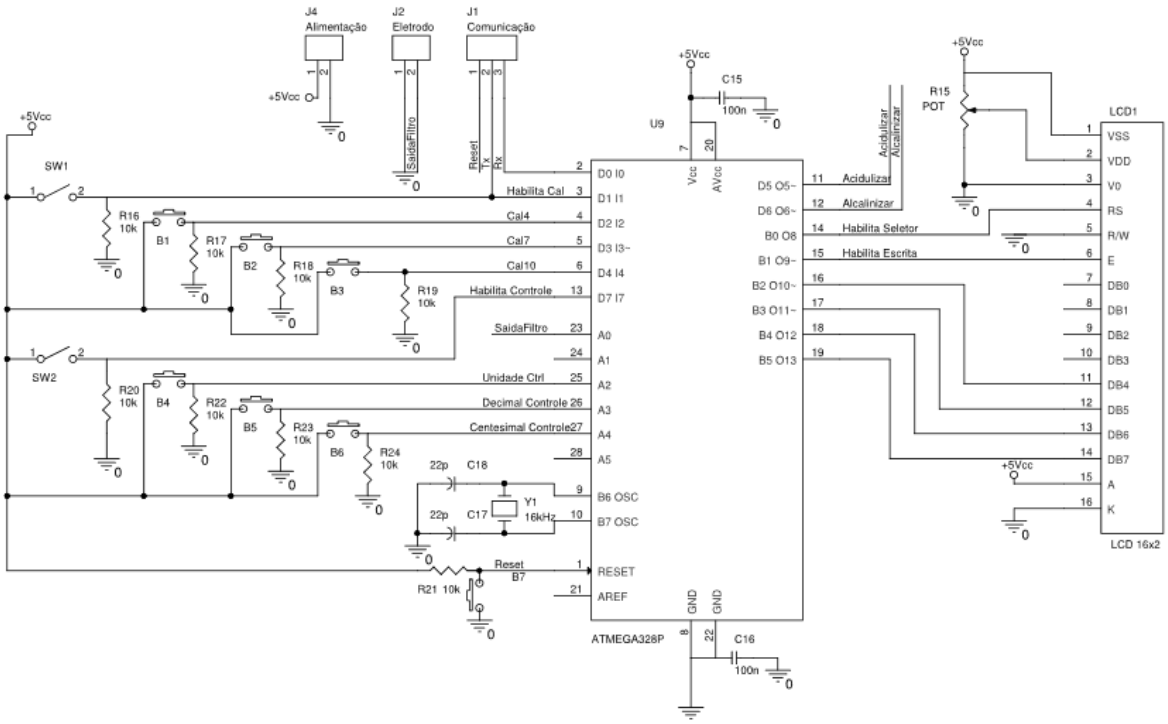

Figura 16 - Circuito do Processamento do Sinal.

3.3.1 Interface Homem-Máquina

A interface é composta por nove botões de impulso, três chaves liga/desliga e um visor de LCD. A chave SW1 tem a função de habilitar a calibração, sendo assim habilitando os botões B1, B2 e B3 para calibrar o medidor de pH nos pontos 4,00, 7,00 e 10,00 respectivamente. O botão B7 tem a função de reinicializar o sistema. Foi utilizado um visor de LCD de duas linhas por dezesseis colunas, na primeira linha é apresentado o valor do pH medido. Todas as chaves, os botões e o visor mencionados estão apresentados no circuito da Figura 16.

3.3.2 Programa do Microprocessador

O código do programa (ver Apêndice 8.2) do microprocessador foi escrito no *Arduino Software 1.6.3*. A Figura 17 apresenta o fluxogramas da parte de calibração do programa desenvolvido.

.

Na sessão de calibração do programa, a chave de “Calibração Habilitada” se estiver acionada, habilita o funcionamento dos botões de calibração de pH 4,00, 7,00 e 10,00. Cada botão assim que for acionada salva o valor de tensão em mV para uma memória no microprocessador. A sessão de calibração pode ser verificada no fluxograma da Figura 17.

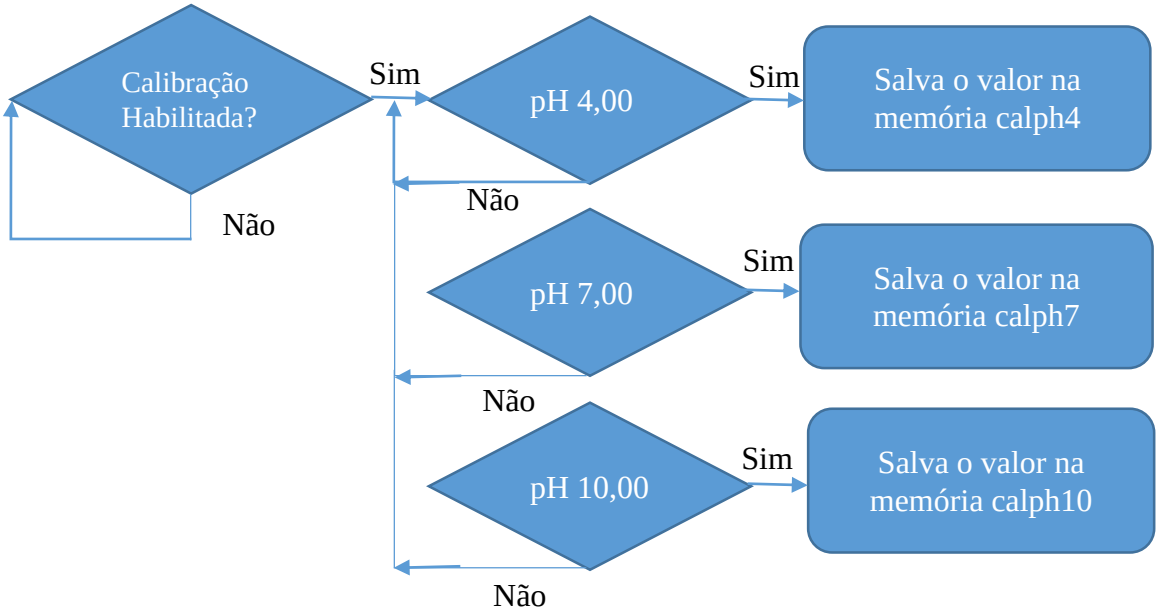

Figura 17 - Fluxograma da Sessão de Calibração.

Na sessão de conversão de tensão em mV para pH é utilizado os valores salvos da calibração para construção da correspondente função transferência experimental. Foi construída duas funções, uma para pH menor que 7 (ver Equação (44)) e outra para pH maior ou igual a 7 (ver Equação (45)):

$$pH = \frac{3}{calph7 - calph4} A0 + \frac{(-3\ calph7)}{calph7 - calph4} + 7 \tag{44}$$

$$pH = \frac{-3}{calph7 - calph10} A0 + \frac{(3\ calph7)}{calph7 - calph4} + 7 \tag{45}$$

onde $A0$ é a entrada analógica referente a medição do eletrodo, $calph4$ é a memória utilizada para guardar o valor de tensão para solução tampão de pH 4,00, $calph7$ é a memória utilizada para guardar o valor de tensão para solução tampão de pH 7,00 e o $calph10$ é a memória utilizada para guardar o valor de tensão para solução tampão de pH 10,00. (Nos Apêndices 8.3 a 8.5 encontram-se os certificados das soluções usadas).

3.4. Soluções Utilizadas para Calibração e Metodologia de Calibração

A metodologia de calibração utiliza três soluções tampão, de 4,00, de 7,00 e de 10,00. Cada solução tampão possui uma tolerância de 0,02 pH à 20ºC. Os certificados de cada solução tampão encontram-se no Apêndice 8.3 a 8.5. Com esses três pontos são determinadas duas funções de transferência experimentais, uma para pH menor a 7 (ver Equação (44)) e outra para pH maior ou igual que 7 (ver Equação (45)). A função de transferência da Equação (44) é utilizada toda vez que o pH da solução aquosa for menor que 7, diferente da função de transferência da Equação (45) que é utilizada toda vez que o pH da solução aquosa for maior que 7.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo foram medidos três vezes a tensão elétrica para cada solução tampão utilizada com intuito de verificar o funcionamento do medidor de pH e do circuito compensador. Todas essas medições foram realizadas por um Multímetro da marca Fluke de referência 87V, calibrado na data de 24/03/2015 pela empresa Sigtron. As soluções tampão utilizadas são de 4,00 pH, 7,00 pH e 10,00 pH e apresentam uma incerteza de 0,05 pH certificada pela Labsynth (ver Anexo 8.3 a 8.5). Para verificação do sensor de temperatura, também foi utilizado o termopar do Multímetro da marca Fluke de referência 87V, calibrado na data de 24/03/2015.

4.1. Resultados da Transdução do Sinal e do Condicionamento do Sinal

Para o circuito de condicionamento do sinal e do circuito compensador, foi projetado uma placa que incluísse as etapas do casamento de impedância, do circuito de amplificação, do circuito somador, do circuito de filtragem, da fonte e do circuito compensador. Uma foto da placa desenvolvida pode ser verificada na Figura 18.

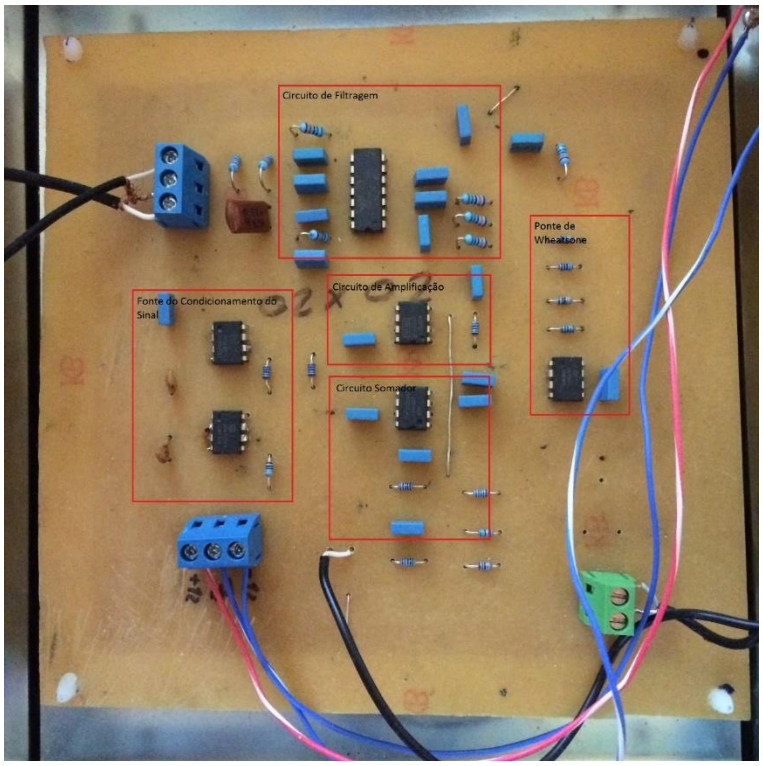

Figura 18 – Foto da Placa do Circuito de Condicionamento do Sinal.

4.2.1. Resultados do Circuito Amplificador e do Casamento de Impedância

Para verificar o funcionamento do circuito amplificador, foram realizadas três medições de tensão elétrica para os valores de pH 4, 7 e 10 na saída do amplificador operacional LMC6001 e construída a Tabela 6. Os valores $V_{[1]}$, $V_{[2]}$ e $V_{[3]}$, se refere para as amostras 1, 2 e 3, respectivamente.

Tabela 6 - Medições em tensão elétrica para cada valor de pH.

pH	$V_{[1]}$(V)	$V_{[2]}$(V)	$V_{[3]}$(V)	Média Aritmética (V)	Desvio Padrão (mV)
4,00	1,46	1,45	1,48	1,46	15,3
7,00	0,610	0,596	0,561	0,589	25,2
10,00	-0,348	-0,319	-0,321	-0,329	16,2

Pela Tabela 6 pode-se verificar a saída das três amostras no valor de pH 7 que não está de acordo com o *datasheet* do eletrodo de pH. A tensão de saída do eletrodo quando imerso em uma solução de pH 7 deve estar entre -15mV e +15mV, refletindo esses valores para a saída do amplificador, verifica-se que quando medido em pH 7 os limites deveriam estar aproximadamente entre -83,2mV e 83,2mV. A sensibilidade experimental é de $298{,}17mV/pH$ na saída do amplificador, uma diferença de -9,09% com relação a sensibilidade projetada de 328 mV/pH. A variação na faixa de pH 4 – 7 é de $290mV/pH$ e a variação na faixa de pH 7 – 10 é de $306mV/pH$.

É possível que a diferença do isopotencial foi causada devido à alguma contaminação do diafragma do eletrodo ou do eletrólito de referência, limpar a membrana e o diafragma com soluções de limpeza e a substituição do eletrólito de referência poderiam resolver o problema. O tipo de limpeza realizado na membrana ou no diafragma depende do tipo de contaminação. Já a diferença da sensibilidade pode ter sido causada pela própria incerteza combinada do eletrodo, da solução tampão e do medidor.

O casamento da impedância da saída do eletrodo de pH com entrada de um LMC6001 é satisfatório, visto que as medições são realizáveis.

4.2.2. Resultado do Circuito Somador

Para verificar o funcionamento do circuito somador, também foram realizadas três medições de tensão elétrica para os valores de pH 4, 7 e 10 na saída do amplificador

operacional OPA2277 e construído a Tabela 7. Os valores $V_{[1]}$, $V_{[2]}$ e $V_{[3]}$, se refere para as amostras 1, 2 e 3, respectivamente.

Tabela 7 – Medições em Tensão Elétrica na saída do somador para cada solução tampão.

pH	$V_{[1]}$(V)	$V_{[2]}$(V)	$V_{[3]}$(V)	Média Aritmética (V)	Desvio Padrão (mV)
4,00	3,96	3,93	3,96	3,95	17,3
7,00	3,09	3,08	3,04	3,07	26,5
10,00	2,13	2,17	2,16	2,15	20,8

Os valores medidos da Tabela 7 condiz com os valores calculados, visto que é a soma da Tabela 6 com $2{,}5V \pm 0{,}1\%$. A sensibilidade experimental é de $-300mV/pH$ na saída do somador, uma diferença de -8,53% da sensibilidade projetada. A variação na faixa de pH 4 – 7 foi de $293mV/pH$ e a variação na faixa de pH 7 – 10 foi de $307mV/pH$.

4.2.3. Resultado do Circuito para Filtragem

A característica do ganho e da fase do filtro de Butterworth passa-baixa de quarta ordem utilizado está apresentado na Figura 19.

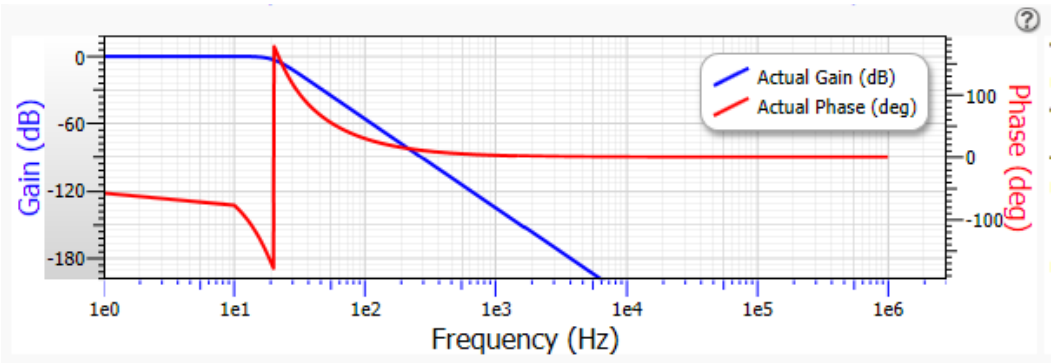

Figura 19 – Função de Transferência do Filtro.

Para verificar o funcionamento do circuito para filtragem, também foram realizadas três medições de tensão elétrica para os valores de pH 4, 7 e 10 na saída do amplificador operacional OPA2277 e construído a Tabela 8. Os valores $V_{[1]}$, $V_{[2]}$ e $V_{[3]}$, se refere para as amostras 1, 2 e 3, respectivamente.

Tabela 8 - Medições em Tensão Elétrica na saída do filtro para cada Solução Tampão.

pH	$V_{[1]}$(V)	$V_{[2]}$(V)	$V_{[3]}$(V)	Média Aritmética (V)	Desvio Padrão (mV)
4,00	3,94	3,93	3,94	3,94	5,77
7,00	3,09	3,08	3,03	3,07	32,1
10,00	2,13	2,17	2,16	2,15	20,8

Os resultados são muito próximos do resultado do circuito somador, visto que na etapa de filtro o ganho considerado é igual a um.

4.2.4. Resultado da Fonte do Condicionamento do Sinal

Para verificar o funcionamento da fonte de condicionamento do sinal, foi medido a saída positiva e negativa da fonte. A saída positiva apresentou um valor de 4,998V e a saída negativa apresentou um valor de -4,982V. A saída positiva está dentro da tolerância que é de $5{,}00V \pm 0{,}01V$. A saída negativa deveria ser de mesmo valor, porém de sinal contrário do que a saída positiva. No entanto a incerteza combinada dos resistores R_{11} e R_{12} e do amplificador operacional OPA177 pode causar essa diferença.

4.2.5. Análise da Cadeia de Medida Proposta e Aquisição de dados

A análise da cadeia de medida proposta, constitui na verificação da sensibilidade e do erro de linearidade da etapa de conversão. Não foi possível validar a resolução do medidor de pH, visto que no projeto foram usadas somente três soluções tampão.

Para verificar o funcionamento do conversor foram realizadas três verificações no *display* LCD do projeto para os valores de pH 4, 7 e 10 e construído a Tabela 9. As verificações foram realizadas pelo *display* LCD pois a saída do conversor está internamente ligada ao microcontrolador. Os valores $D_{[1]}$, $D_{[2]}$ e $D_{[3]}$, são referentes aos valores binários porém estão apresentados em valor decimal na Tabela 9.

Tabela 9 – Verificações da Saída do Conversor.

pH	$D_{[1]}(dec.)$	$D_{[2]}(dec.)$	$D_{[3]}(dec.)$	Média Aritmética (dec.)	Desvio Padrão (dec.)
4,00	807	805	806	806	1
7,00	633	631	622	629	5,86
10,00	436	444	441	440	4,04

Os valores medidos da Tabela 9 condiz com os valores calculados, visto que é a resultado da Tabela 8 convertido. A sensibilidade experimental do conversor foi de $0011\ 1101/pH$ (61/pH em decimal) uma diferença de 9,83% do valor projetado de $0100\ 0011/pH$ (67/pH em decimal).

4.3. Resultado do Circuito para compensar medida de pH em relação a variação de Temperatura

Para validar o circuito de compensação, foi medido a resistência do RTD, a tensão de saída do amplificador e a saída do conversor no *display* LCD para cada variação de 5ºC de 0 a 70ºC. A medição de temperatura foi feita por um termopar pelo multímetro Fluke 87V. Essas medições são encontradam-se na Tabela 10. Não foi possível validar o resultado de tensão da saída do Ponte de Wheatstone, pois a variação de tensão da ponte vai de 0 a 4,06mV de 0 a 70ºC, e o equipamento de medição utilizado para validar o experimento não atinge essa escala com precisão.

A função transferência calculada pelo método de mínimos quadráticos da resistência do RTD, da tensão do amplificador e da saída do conversor podem ser verificadas na Figura 20, na Figura 21 e na Figura 22, respectivamente.

Tabela 10 - Variação da Resistência do RTD, da Tensão Elétrica da Ponte, da Tensão Elétrica do Amplificador e da Saída do Conversor em Relação a Temperatura.

Temp[ºC]	$R_{RTD}[\Omega]$	$V_{ampl}[V]$	$D_{conv}[]$
0,7	100,6	0,02	$00\ 0000\ 0100_2 = 4_{10}$
5	102,1	0,26	$00\ 0011\ 0101_2 = 53_{10}$
10	104,2	0,51	$00\ 0110\ 1001_2 = 105_{10}$
15	105,9	0,74	$00\ 1001\ 0111_2 = 151_{10}$
20	108,1	0,98	$00\ 1100\ 1010_2 = 202_{10}$
25	110,1	1,19	$00\ 1111\ 0100_2 = 244_{10}$
30	112,1	1,43	$01\ 0010\ 0110_2 = 294_{10}$
35	114,0	1,70	$01\ 0101\ 1100_2 = 348_{10}$
40	116,1	1,96	$01\ 1001\ 0010_2 = 402_{10}$
45	118,1	2,14	$01\ 1011\ 0110_2 = 438_{10}$
50	120,4	2,38	$01\ 1110\ 0110_2 = 486_{10}$
55	122,1	2,61	$10\ 0001\ 0110_2 = 534_{10}$
60	124,1	2,84	$10\ 0100\ 0100_2 = 580_{10}$
65	126,1	3,08	$10\ 0111\ 0110_2 = 630_{10}$
70	128,4	3,33	$10\ 1010\ 1011_2 = 683_{10}$

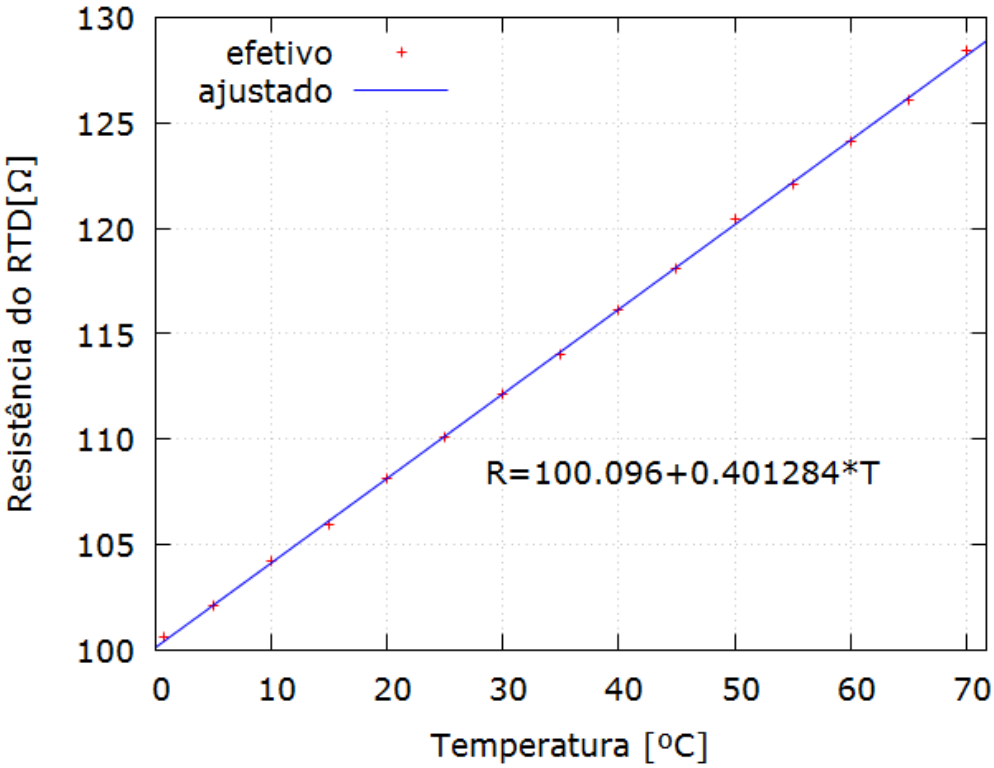

Figura 20 – Função de Transferência Experimental do RTD.

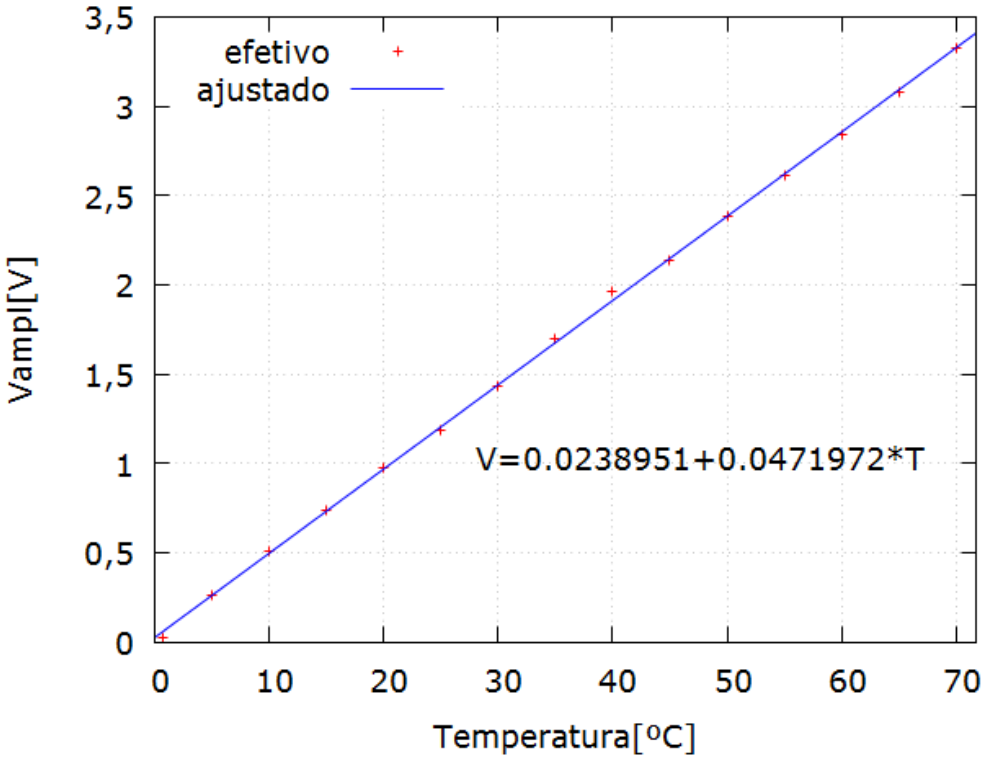

Figura 21 - Função de Transferência Experimental da Tensão do Amplificador.

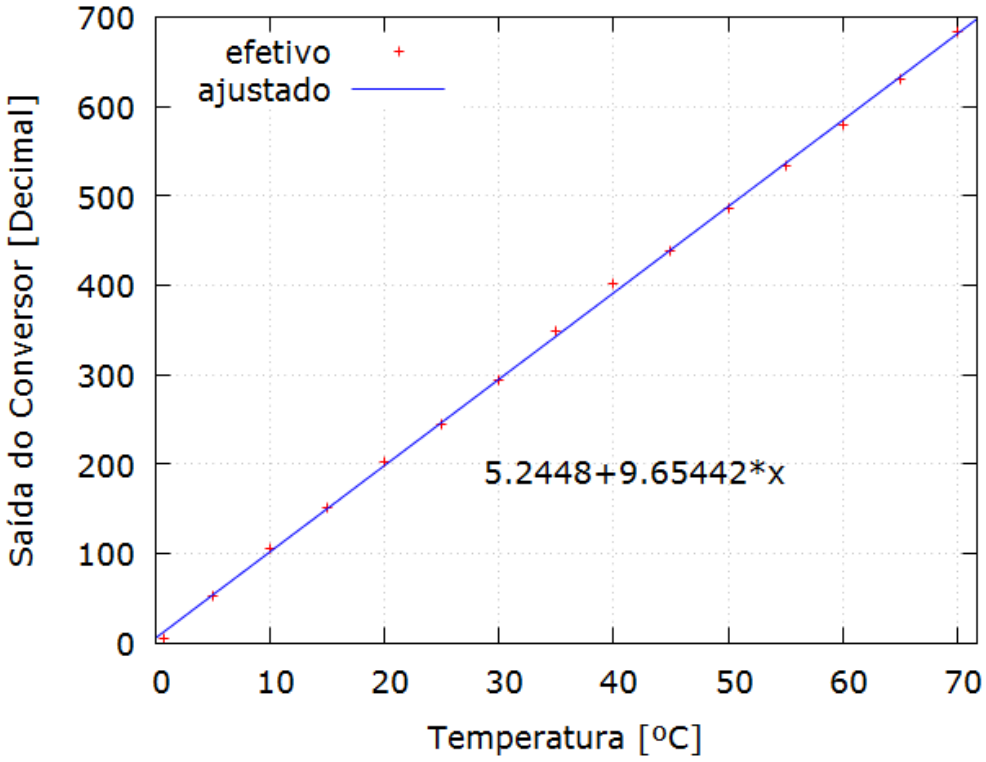

Figura 22 - Função de Transferência Experimental da Saída da Conversor.

A sensibilidade experimental da resistência do RTD foi de $0{,}401\Omega/ºC$, resultando em uma diferença de 4,2% em relação à sensibilidade projetada de $0{,}385\Omega/ºC$. A sensibilidade experimental da tensão de saída do amplificador foi de $47{,}2mV/ºC$, resultado em uma diferença de 1,1% em relação à sensibilidade projetada de $46{,}7mV/ºC$. A sensibilidade experimental da saída do conversor em decimal foi de 9,65/pH, resultando em uma diferença de 3,5% em relação a sensibilidade projetada de 1010/pH, ou 10/pH em decimal. Os resultados da resolução experimental são iguais ao da sensibilidade experimental, visto que foi utilizado a resolução do compensador de temperatura igual a 1ºC.

O erro de linearidade da resistência do RTD não ultrapassou o valor de $0{,}2\Omega$ que equivale a 0,74% com relação ao fundo de escala de $26{,}95\Omega$ que é a variação da resistência do RTD de 0 a 70ºC. O erro de linearidade da tensão do amplificador não ultrapassou o valor de $40mV$ que equivale a 1,2% com relação ao fundo de escala de 3,27V. O erro de linearidade do conversor não ultrapassou o valor de 10,58 em decimal que equivale a 1,6% com relação ao fundo de escala de 10 1001 1110 em binário ou de 670 em decimal.

Para calibração do medidor foi utilizado a função de transferência de saída do conversor e alterada a para tornar a temperatura a variável dependente da saída do conversor. A função transferência inserida no programa do microcontrolador para efeito de calibração pode ser verificada na Equação (46):

$$D_{conv} = 5{,}2448 + 9{,}65442T \ \rightarrow T = \frac{D_{conv} - 5{,}2448}{9{,}65442} \qquad (46)$$

onde D_{conv} é saída decimal do conversor e T é a temperatura do RTD.

Essas diferenças experimentais com relação ao valor projetado, se devem provavelmente a incerteza combinada do RTD, dos resistores da Ponte de Wheatstone, do amplificador INA126, do conversor A/D e da própria calibração utilizando o termopar do multímetro Fluke 87V.

4.4. Funcionamento da Interface Homem-Máquina

A placa projetada que contém o display LCD, o microprocessador, os botões e as chaves de calibração e controle do pH pode ser verificada na Figura 23.

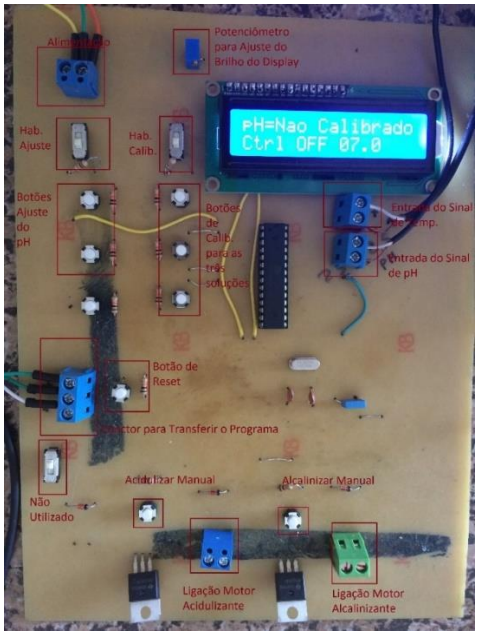

Figura 23 - Placa do Processamento do Sinal e da IHM.

Essa placa funciona exatamente como a projetada, ou seja, ela possui uma entrada para o sinal de temperatura que é conectada com a saída do INA126 do circuito compensador e a entrada do sinal do eletrodo de pH que é conectada com a saída do filtro do circuito de condicionamento. Essa placa possui também uma entrada de alimentação de $5V$ que e não é a mesma alimentação da fonte projetada para o circuito de condicionamento do sinal.

A chave que habilita o ajuste do pH funciona como uma liberação para os botões de incremento de unidades e décimos de pH. A chave que habilita a calibração também funciona como uma liberação para os botões de calibração. O botão de *reset* funciona para reiniciar o sistema quando ele travar. O conector para transferir o programa funciona como uma facilidade para transferir o código do programa criado no computador para o microprocessador.

Os botões de acidificar e alcalinizar manual serve para ligarem manualmente os motores para ajuste do pH. Os conectores dos motores de acidificar e alcalinizar foram ligados nos respectivos motores.

4.5. Resultado do Medidor de pH com Compensação pela Temperatura

Para verificar a capacidade de o instrumento não variar o pH com o tempo após a primeira calibração, foram realizadas sete medições após uma única calibração. Os resultados podem ser verificados na Tabela 11.

Tabela 11 – Resultado da Capacidade do Instrumento não Variar o pH com o Tempo.

pH	0 min	20 min	40 min	1 hora	2 horas	10 horas	17 horas
4,00	4,0	3,9	3,9	3,9	3,9	3,8	3,8
7,00	7,0	6,9	6,9	6,9	6,9	6,8	6,8
10,00	10,0	9,9	9,9	9,9	9,9	9,8	9,8

Foi verificado que apesar das mudanças características do isopotencial do eletrodo que ocorre com o tempo, a variação do pH medido foi de apenas $-0{,}2\ pH$ após 17 horas depois de calibrado. Isso conclui que o isopotencial do eletrodo é suficientemente estável para que o medidor possa ser calibrado pelo menos uma única vez ao dia.

Para verificar o funcionamento do sistema de medição de pH do projeto foram obtidas 30 medidas de pH. Os valores medidos com a solução tampão de pH 4 estão apresentados na Tabela 12, os valores com a solução tampão de pH 7 estão apresentados na Tabela 13 e os valores com a solução tampão de pH 10 na Tabela 14. Todas as medições foram realizadas utilizando o sistema fatorial completo aleatorizado.

Tabela 12 - Medições Obtidas com a Solução Tampão de pH 4.

Solução (pH)	Saída Filtro (V)	Medida (pH)
4,00	3,96	4,0
4,00	3,93	4,0
4,00	3,95	4,0
4,00	3,96	4,0
4,00	3,96	4,0
4,00	3,97	4,0
4,00	3,92	4,0
4,00	3,94	4,0
4,00	3,96	4,0
4,00	3,96	4,0

As medições obtidas com a solução tampão de pH 4, foi encontrado uma média de 3,95V e um desvio padrão de $16{,}0mV$. A média para o resultado em pH foi de 4,0 e desvio padrão 0,0.

Solução (pH)	Saída Filtro (V)	Medida (pH)
7,00	3,09	7,0
7,00	3,08	7,0
7,00	3,05	7,0
7,00	3,06	7,0
7,00	3,03	7,0
7,00	3,05	7,0
7,00	3,06	7,0
7,00	3,08	7,0
7,00	3,08	7,0
7,00	3,09	7,0

Tabela 13 – Medições Obtidas com a Solução Tampão de pH 7.

As medições obtidas com a solução de pH 7 obtiveram uma média de 3,07V e um desvio padrão de $\pm$20mV. A média para o resultado em pH foi de 7,0 e desvio padrão 0,0.

Tabela 14 - Medições Obtidas com a Solução Tampão de pH 7.

Solução (pH)	Saída Filtro (V)	Medida (pH)
10,00	2,13	10,0
10,00	2,14	10,0
10,00	2,14	10,0
10,00	2,15	10,0
10,00	2,13	10,0
10,00	2,17	10,0
10,00	2,16	10,0
10,00	2,17	10,0
10,00	2,17	10,0
10,00	2,15	10,0

A leitura da tensão elétrica de saída do filtro do sistema quando utilizado a solução de pH 10 obteve uma média de $2{,}15V$ e um desvio padrão de 16,0mV. A média para o resultado em pH foi de 10,0 e desvio padrão 0,0.

Para verificar a variação do pH do medidor em relação à temperatura foi realizado um experimento utilizando uma solução aquosa de pH 2,5 a 25ºC, essa solução foi adquirida de um suco de limão diluído em água. Foi utilizado um micro-ondas para elevar a temperatura dessa solução até 65ºC, após foi deixada em repouso a temperatura ambiente. Dessa maneira foram adquiridas amostras de pH com variação de temperatura de 5 em 5ºC até atingir a temperatura de 25ºC. Para resfriar a solução foi utilizado um refrigerador até atingir a temperatura de 5ºC e adquirido amostras de pH de 5 em 5ºC até atingir a temperatura de 25ºC novamente. O resultado do experimento pode ser verificado na Tabela 15.

Tabela 15 - Variação do pH em Relação a Temperatura.

T	5ºC	10ºC	15ºC	20ºC	25ºC	30ºC	35ºC	40ºC	45ºC	50ºC	55ºC	60ºC	65ºC
pH	2,6	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4

Por meio desse resultado foi constatado uma variação de $\pm 0{,}1pH$ em torno do valor da temperatura ambiente, considerando o circuito de compensação de temperatura para esse projeto desprezível.

5. CONCLUSÕES

Nesse trabalho foram projetados um sistema de medição de pH por meio de um eletrodo de vidro e um sistema de compensação do pH pela variação da temperatura. O equipamento de medição de pH possui uma etapa de transdução, condicionamento e processamento do sinal. O medidor foi calibrado por meio de três soluções tampão de pH 4,00, 7,00 e 10,00. O compensador de temperatura foi calibrado uma única vez pelo método dos mínimos quadrados ordinários através de dados experimentais.

O eletrodo de pH experimentalmente apresentou um isopotencial muito diferente do valor do *datasheet*, essa diferença pode ter sido causada por algum tipo de contaminação no eletrólito de referência, ou no diafragma ou na membrana do eletrodo de pH. Os resultados do somador, do filtro e do conversor A/D foram semelhantes. As diferenças encontradas na sensibilidade experimental e na resolução do compensador se devem provavelmente as incertezas combinadas do RTD, dos resistores da Ponte de Wheatstone, do amplificador INA126, do conversor A/D e do próprio termopar utilizado na calibração. A calibração do instrumento de monitoramento de pH se apresentou robusta devido a uma variação de apenas $-0{,}2pH$ depois de passadas 17 horas. As medições de tensão elétrica obtidas na saída do filtro com as soluções tampão 4,00, 7,00 e 10,00 tiveram variações em torno de 40 a 50 mV. Os testes com realizados com o suco de limão apresentaram uma variação de 0,1pH para uma diferença de 0 a 70ºC o que tornou o circuito de compensação desprezível.

Espera-se que a concepção desse projeto possa contribuir para o desenvolvimento científico na área química e ambiental. Como evolução do trabalho, pode-se focar no cálculo e na validação da incerteza, na validação da resolução, do *range* de medição, atingindo pontos de 0 a 14 unidades de pH. Com esse trabalho ficou demonstrado que é possível utilizar eletrodos de vidro para a obtenção do grau de acidez ou basicidade de soluções aquosas.

6. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

A seguir são apresentadas algumas sugestões com o objetivo de aperfeiçoar o sistema desenvolvido:

1) Comparar o medidor de pH desenvolvido com outro medidor de resolução mais baixa e de melhor qualidade para verificar a resolução, a precisão e a exatidão do sistema;

2) Desenvolver e implementar um sistema de controle Proporcional-Integral-Derivativo;

3) Implementar um sistema de controle com influente e efluente conforme visto no Capítulo 2.5;

4) Avaliar as incertezas do medidor de pH desenvolvido;

5) Utilizar método de calibração com cinco pontos de acordo com DIN19268;

6) Implementar um sistema de medição de condutibilidade;

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

WESTCOTT, C. C. pH Measurement. New York: Academic Press, 1978.

BATES, R. G. Determination of pH: Theory and Practice. 2nd. ed. New York: John Wiley & Sons, 1973.

MCMILLAN, G. K. pH Measurement and Control. 2nd. ed. Research Triangle Park: Instrument Society of America, 1994.

KORDATZKI, W. Manual para la medida práctica del pH: em los laboratórios científicos e indutriales. Barcelona: M. Marin, 1942.

BALBINOT, A., & BRUSAMARELLO, J. M. Instrumentação e Fundamentos de Medida. 2nd. ed. v. 1. Rio de Janeiro: LTC. 2013.

BALBINOT, A., & BRUSAMARELLO, J. M. Instrumentação e Fundamentos de Medida. 2nd. ed. v. 2. Rio de Janeiro: LTC. 2013

MCROBERTS, M. Arduino Básico. São Paulo: Novatec Editora, 2011.

TI Inc. Datasheet of LMC6001: Ultra Ultra-Low Input Current Amplifier. Disponível em: <http://www.ti.com/lit/ds/symlink/lmc6001.pdf>. Acesso em: 07 abr. 2015.

TI Inc. Datasheet of OPA2277: High Precision Operational Amplifiers. Disponível em: <http://www.ti.com/lit/ds/sbos079b/sbos079b.pdf>. Acesso em: 07 abr. 2015.

TI Inc. Datasheet of LM4140: High Precision Low Noise Low Dropout Voltage Reference. Disponível em: <http://www.ti.com/lit/ds/symlink/lm4140.pdf>. Acesso em: 07 abr. 2015.

TI Inc. Datasheet of REF02: +5V Precision Voltage Reference. Disponível em: <http://www.ti.com/lit/ds/symlink/ref02.pdf>. Acesso em: 22 abr. 2015.

TI Inc. Datasheet of OPA177: Precision Operational Amplifier. Disponível em: <http://www.ti.com/lit/ds/symlink/opa177.pdf>. Acesso em 22 abr. 2015.

Atmel Inc. Datasheet of Atmega 328P-PU: Atmel 8-bit Microcontroller with 4/8/16/32Kbytes In-System Programmable Flash. Disponível em: <http://www.atmel.com/images/8161s.pdf>. Acesso em 07 abr. 2015.

ARDUINO. Arduino – Home. Disponível em: <http:// http://www.arduino.cc>. Acesso em 10/05/2015.

CAMÕES, M. F; ABRANTES, L. M. pH – Significado e Utilização, Lisboa, Boletim SPQ, 1988.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). Standart Methods for the Examination of Water and Wastewater. 19th Edition. Washington, D. C., 1995. 1155p.

SCURACCHIO, Paola Andressa. Qualidade da água utilizada para consumo em escolas no munícipio de São Carlos - SP. 2010. 59 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2010.

PEDROSO, Maria João Silva Leite Carvalho. Exposição Ocupacional em Piscinas Cobertas do tipo I e II. 2009. 119 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade do Porto, Porto, 2009.

8. APÊNDICE

8.1. Especificações do Eletrodo de pH SC09

SC09

Parameter	Specification
Type Combination Sealed/Refillable	RECARREGAVEL
End Type Bulb	CIRCULAR
pH Range	0-14
Temperature Range	0-70°C
Reference Type	Ag/ AgCl
Junction Type	CERAMICA PONTUAL
Body Material	VIDRO
Dimensions	105x12mm
Cable Length	1 metro
Termination	BNC
Isopotential	0±15mV
Slope	59.16mV±3mV @ 25°C
Response Time	>97% of final reading in 10 seconds
Stability	<1mV(between 1 & 2 minutes)
Impedance	<300MΩ @25°C

Sensoglass®
Sensores Analíticos & Vidraria Química
www.sensoglass.com.br
Nancy Bondi - Vendas Técnicas
(11) 2952.7828, Ramal 22 - nancy@sensoglass.com.br

8.2. Código do Programa

```
#include <LiquidCrystal.h> //Inclui a biblioteca do LCD

LiquidCrystal lcd(8, 9, 10, 11, 12, 13); //Configura os pinos do Arduino para se
comunicar com o LCD

int habcal = 1;
int ph4 = 2;
int ph7 = 3;
int ph10 = 4;
int ctrl = 7;
int acid = 5;
int alca = 6;
int sensorPin = A0;
int sensortemp = A1;
int mudarphdec = A2;
int mudarphdem = A3;
int mudarphcent = A4;
float phctrl = 7.0;
float calph7 = 00.0;
float calph4 = 00.0;
float calph10 = 00.0;
float sensorValue = 00.0;
float ph = 00.0;
float Temp = 00;
float phtemp = 00.0;
float CompsensorValue = 00.0;

void setup()
{
  pinMode(habcal, INPUT);
  pinMode(ph4, INPUT);
  pinMode(ph7, INPUT);
  pinMode(ph10, INPUT);
  pinMode(ctrl, INPUT);
  pinMode(acid, OUTPUT);
  pinMode(alca, OUTPUT);
  lcd.begin(16, 2); //Inicia o LCD com dimensões 16x2(Colunas x Linhas)//
  lcd.setCursor(0, 0);
  lcd.print("pH=");
  lcd.setCursor(0, 1);
  lcd.print("Ctrl OFF");
}
```

```
void loop()
{
  //Leitura do Eletrodo de pH
  //De bits para mV
  sensorValue = analogRead(sensorPin) / 204.8; // altera a escala de 0-1023 bits para 0-
5V

  //Correçao do ph pela temperatura
  Temp = (analogRead(sensortemp) - 5.2448) / 9.65442; // Calibração por método de
mínimos quadráticos
  phtemp = ph + (7 - ph) * (0.0879121 + 0.00296703 * (Temp - 25)) / 4.5; //
Compensação pela temperatura

  //funcao de serviço para verificar a temperatura
  if (digitalRead(ctrl) == 1 && digitalRead(habcal) == 1)
  {
    lcd.setCursor(0, 0);
    lcd.print("Temp=");
    lcd.setCursor(5, 0);
    lcd.print(Temp);
    lcd.setCursor(7, 0);
    lcd.print("        ");
    delay(500);
  }
//Seleciona o pH Desejado
  if (analogRead(mudarphdec) >= 2.5) //Seleciona de 0 a 14
  {
    phctrl = phctrl + 1;
    if (phctrl > 14 & phctrl < 15)
    {
      phctrl = 14;
    }
    if (phctrl >= 15)
    {
      phctrl = 0;
    }
    delay(150);
  }
  if (analogRead(mudarphdem) >= 2.5) //Seleciona de .0 a .9
  {
    phctrl = phctrl + 0.1;
    if (phctrl > 14)
    {
      phctrl = 0;
    }
    delay(150);
  }
```

```
if (phctrl < 10)
  {
    lcd.setCursor(9, 1);
    lcd.print(0);
    lcd.setCursor(10, 1);
    lcd.print(phctrl);
    lcd.setCursor(13, 1);
    lcd.print("   ");
  }
  if (phctrl >= 10)
  {
    lcd.setCursor(9, 1);
    lcd.print(phctrl);
    lcd.setCursor(13, 1);
    lcd.print("   ");
  }

  //Habilita Controle
  if (digitalRead(ctrl) == 1 && digitalRead(habcal) == 0 )
  {
    lcd.setCursor(0, 1);
    lcd.print("Ctrl ON ");
    if (phctrl - 0.1 < ph)
    {
      digitalWrite(alca, LOW);
      digitalWrite(acid, HIGH);
    }
    if (phctrl + 0.1 > ph)
    {
      digitalWrite(alca, HIGH);
      digitalWrite(acid, LOW);
    }
  }
  if (digitalRead(ctrl) == 0 && digitalRead(habcal) == 0)
  {
    digitalWrite(alca, LOW);
    digitalWrite(acid, LOW);
    lcd.setCursor(0, 1);
    lcd.print("Ctrl OFF");
  }
```

```
// Habilita a Calibração
  if (digitalRead(habcal) == 1 && digitalRead(ctrl) == 0)
  {
    lcd.setCursor(0, 0);
    lcd.print("pH=Em Calibracao");
    if (digitalRead(ph4) == 1)
    {
      calph4 = sensorValue;
    }
    if (digitalRead(ph7) == 1) //
    {
      calph7 = sensorValue;
    }
    if (digitalRead(ph10) == 1)
    {
      calph10 = sensorValue;
    }
  }
// Função de mV para pH
  if (sensorValue >= calph7)
  {
    ph = (3 / (calph7 - calph4)) * (sensorValue) + ((calph7) / ((calph7 - calph4) / (-3)) +
7);
  } else {
    ph = (-3 / (calph7 - calph10)) * (sensorValue) + ((calph7) / ((calph7 - calph10) / (3))
+ 7);
  }
  // Habilita Mostrar Valor de pH no Display depois de Calibrado
  if (calph4 != 0 && calph10 != 0 && calph7 != 0 && digitalRead(ctrl) == 0 &&
digitalRead(habcal) == 0) {
    if (ph < 10) {
      lcd.setCursor(3, 0);
      lcd.print(0);
      lcd.setCursor(4, 0);
      lcd.print(phtemp);
      lcd.setCursor(7, 0);
      lcd.print("        ");
    } else {
      lcd.setCursor(3, 0);
      lcd.print(phtemp);
      lcd.setCursor(7, 0);
      lcd.print("        ");
    }
  } else
  { if (digitalRead(ctrl) == 0 && digitalRead(habcal) == 0)
    {
      lcd.setCursor(3, 0);
      lcd.print("Nao Calibrado");
    }
```

8.3. Certificado da Solução Tampão de pH 7,00

Labsynth Empresa Certificada ISO 14001

DEPARTAMENTO DE CONTROLE DE QUALIDADE BOLETIM TÉCNICO			FAB.: 04/09/2015 VAL.: 04/09/2016 Origem : ------
PRODUTO SOLUÇÃO TAMPAO pH 7,0 ± 0,05			Lote Fabricante : -------
LOTE 192008	FÓRMULA - - - - - -	P.M. ---------	CHAVE AUTENTICIDADE WNMTT-LXSZI-FTKRZ-JLEFC

Informações Adicionais :

Incerteza da Medição: ± 0,05

TESTES	LIMITES	RESULTADOS
01 ASPECTO	Solução límpida, incolor	de acordo
02 pH (25°C ± 1,0)	6,95 - 7,05	7,02

DATA EMISSÃO	ANALISTA	RESPONSÁVEL	RESULTADO
10/09/2015	AMANDA	IZILDA MORELLI	APROVADO

CERTIFICADO EMITIDO VIA SISTEMA INTEGRADO COM APROVAÇÃO ELETRÔNICA

Página 01 de 01

Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda.

Av. Dr. Ulysses Guimarães, 3857 - Vila Mary - Diadema - SP - CEP 09990-080 - Tel. (11) 4072-6100 - Fax (11) 4072-6122 - C.N.P.J. 51.462.471/0001-52 - I.E. 286.056.465.111

www.synth.com.br

E-mail : synth@synth.com.br

8.4. Certificado da Solução Tampão de pH 4,00

Labsynth Empresa Certificada 89001 ISO 14001

DEPARTAMENTO DE CONTROLE DE QUALIDADE BOLETIM TÉCNICO			FAB.: 21/08/2015 VAL.: 21/08/2016 Origem : ------
PRODUTO SOLUÇÃO TAMPAO pH 4,0 ± 0,05			Lote Fabricante : -------
LOTE 191593	FÓRMULA - - - - - - -	P.M. ---------	CHAVE AUTENTICIDADE AFPFL-EIIHB-MVLTS-QBQAS

Informações Adicionais :

Incerteza da Medição: ± 0,05

TESTES	LIMITES	RESULTADOS
01 ASPECTO	Solução límpida, incolor	de acordo
02 pH (25°C ± 1,0)	3,95 - 4,05	3,98

DATA EMISSÃO	ANALISTA	RESPONSÁVEL	RESULTADO
27/08/2015	PATRICIA R	IZILDA MORELLI	APROVADO

CERTIFICADO EMITIDO VIA SISTEMA INTEGRADO COM APROVAÇÃO ELETRÔNICA

Página 01 de 01

Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda.

Av. Dr. Ulysses Guimarães, 3857 - Vila Mary - Diadema - SP - CEP 09990-080 - Tel. (11) 4072-6100 - Fax (11) 4072-6122 - C.N.P.J. 51.462.471/0001-52 - I.E. 286.050.465.111

www.synth.com.br E-mail : synth@synth.com.br

8.5. Certificado da Solução Tampão de pH 10,00

Labsynth

DEPARTAMENTO DE CONTROLE DE QUALIDADE BOLETIM TÉCNICO			FAB.: 27/08/2015 VAL.: 27/08/2016 Origem : ------
PRODUTO SOLUÇÃO TAMPAO pH 10,0 ± 0,05			Lote Fabricante : -------
LOTE 191769	FÓRMULA - - - - - -	P.M. ---------	CHAVE AUTENTICIDADE YPZLF-UNHED-OQPTY-WZRAE

Informações Adicionais :

Incerteza da Medição: ± 0,05

TESTES	LIMITES	RESULTADOS
01 ASPECTO	Solução límpida, incolor	de acordo
02 pH (25°C ± 1,0)	9,95 - 10,05	10,03

DATA EMISSÃO	ANALISTA	RESPONSÁVEL	RESULTADO
01/09/2015	AMANDA	IZILDA MORELLI	APROVADO

CERTIFICADO EMITIDO VIA SISTEMA INTEGRADO COM APROVAÇÃO ELETRÔNICA

Página 01 de 01

Labsynth Produtos para Laboratórios Ltda.

Av. Dr. Ulysses Guimarães, 3857 - Vila Mary - Diadema - SP - CEP 09990-000 - Tel. (11) 4072-6100 - Fax (11) 4072-6122 - C.N.P.J. 51.462.471/0001-52 - I.E. 336.056.469.111

www.synth.com.br E-mail : synth@synth.com.br

8.6. Especificações do RTD Pt100 KN 1515.

1 Pt100 KN 1515

The KN Series Ceramic Wire Wound PRTDs are suitable for general applications requiring temperature stability.

Applications: Industrial resistance thermometers, especially in chemical, power generation plants and analytical equipment.

Construction: A platinum coil is sealed inside a high purity aluminum oxide ceramic body. Lead wires are shear force resistant and assure proper connection to extension leads and cables.

Models

Description	Tolerance IEC 60751	Order No.	Dimensions mm L	D	d	l	Self Heating 0°C (K/mW)	Response time Water current V=0.4m/s $t_{0.5}$	$t_{0.9}$	Air stream V=3m/s $t_{0.5}$	$t_{0.9}$
1Pt100 KN 1515	W0.3 W0.15 W0.1 W0.03	32.206.455 32.206.456 32.206.457 32.206.112	15^{+2}_{-0}	1.5±0.15	0.20±0.01	10.0±0.5	0.08	0.2	0.4	5.0	15.7
1Pt100 KN 1515 G	W0.3 W0.15 W0.1	32.206.901 32.206.902 32.206.903	15^{+2}_{-0}	1.5±0.15	0.27±0.01	10.0±0.5	0.08	0.2	0.4	5.0	15.7

Technical Specification

Nominal resistance: 100 Ohm @ 0 °C

Temperature range: W0.3 (Class B) = -196 to +660 °C

W0.15 (Class A) = -196 to +600 °C
(Heraeus exceeds IEC 60751: -100 to +450 °C)

W0.1 (Class 1/3 B) = -100 to +350 °C

W0.03 (Class 1/10 B) = -50 to +300 °C
(Special HST Class proportional to W0.3)

Temperature coefficient: Tc = 3850 ppm/K

Leads: Palladium-gold alloy

The measuring point is located at 8 mm from the end of the sensor body

Insulation resistance after assembly: > 100 MOhm @ 25 °C

Measuring current: 1 mA

Tolerance class:
- According to IEC 60751:2008
- Other standards and narrower tolerances are available on request

Temperature stability: Excellent long-term stability

Also available:
- Platinum-gold alloy
- Different temperature coefficients (3916 ppm/K - old JIS)
- Extension leads
- Two separated coils can be embedded in one ceramic body

Heraeus Sensor Technology USA
1901 Route 130
North Brunswick, NJ 08902
Phone 732-940-4400 Fax 732-940-4445
Email info.hst-us@heraeus.com
www.hst-us.com