

V_{ext}	volume da fase móvel externo a coluna; volume nas conexões, etc.
V_g	volume da matriz (fase sólida)
V_i	volume intrasticial; volume da fase móvel dentro dos poros da matriz
V_o	volume intersticial; volume da fase móvel na coluna fora dos poros da matriz; volume de retenção de um componente completamente excluído
V_R	volume de retenção do soluto
V_t	volume total da fase móvel = $V_o + V_i + V_{ext}$
w_b	largura do pico na linha de base (entre as tangentes)
β	razão de volume das fases = V_o/V_i

Obs.: Os parâmetros de retenção, etc., da cromatografia de exclusão são normalmente indicados pelos volumes correspondentes: porém poder-se-ia também utilizar os tempos, definidos: $V = tF_c$ ou $t = V/F_c$

REFERÊNCIAS

- 1 Anon.; *Pure Appl. Chem.* (1974) 37, 447.
- 2 Ettre, L.S.; *J. Chromatogr.* (1979) 165, 235.
- 3 Ettre, L.S.; *J. Chromatogr.* (1981) 220, 29.
- 4 Ettre, L.S.; *J. Chromatogr.* (1981) 220, 65.

NOTA TÉCNICA

CONSTRUÇÃO DE UM COULÔMETRO DIGITAL DE BAIXO CUSTO

Carlos Alberto Pela*; José Luiz Bruçó*; Nelson Ramos Stradiotto**

*Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – USP;
Av. Bandeirantes, nº 3900; 14049 – Ribeirão Preto (SP)*

** Centro de Instrumentação, Dosimetria e Radioproteção (CIDRA)
** Departamento de Química*

(Recebido em 8/6/88; cópia revisada em 15/9/88)

INTRODUÇÃO

Em eletroquímica, constantemente se necessita conhecer a quantidade de carga consumida por uma reação. Existem várias formas de se medir a quantidade de carga, entre elas podemos citar a integração computadorizada, o método gráfico, coulômetros químicos e integração eletrônica, sendo esta última a preferida devido a alta confiabilidade, precisão, simplicidade e baixo custo.

As figuras 1A e 1B mostram os diagramas em blocos das duas técnicas de integração eletrônica, o tipo analógico e o tipo conversor voltagem-frequência "V.C.O." (voltage controlled oscillator).

O tipo analógico, apresenta uma série de inconvenientes. Devido ao longo tempo de integração e a alta precisão necessária, este tipo de integrador apresenta uma série de exigências na montagem, como o uso de amplificadores "chopper" estabilizados, capacitores com baixa fuga e alto ganho em malha fechada, dificultando a utilização deste tipo de configuração, uma vez que muitos componentes requeridos não são encontrados no mercado nacional. Este

tipo de integrador requer ainda uma corrente de ajuste baixa e estável, e na prática ocorrem variações com a temperatura, com flutuações da fonte de alimentação, e principalmente com o tempo, tomando necessário frequentes reajustes.

O conversor voltagem-frequência (V.C.O.) também incorpora um integrador analógico, mas este opera com tempos de integração muito curtos, e toda vez que atinge um valor específico, o mesmo é zerado. A seguir gera-se um pulso que incrementa um contador, cuja contagem expressa o resultado da integração. Problemas como ajustes e fuga no capacitor de integração são reduzidos consideravelmente.

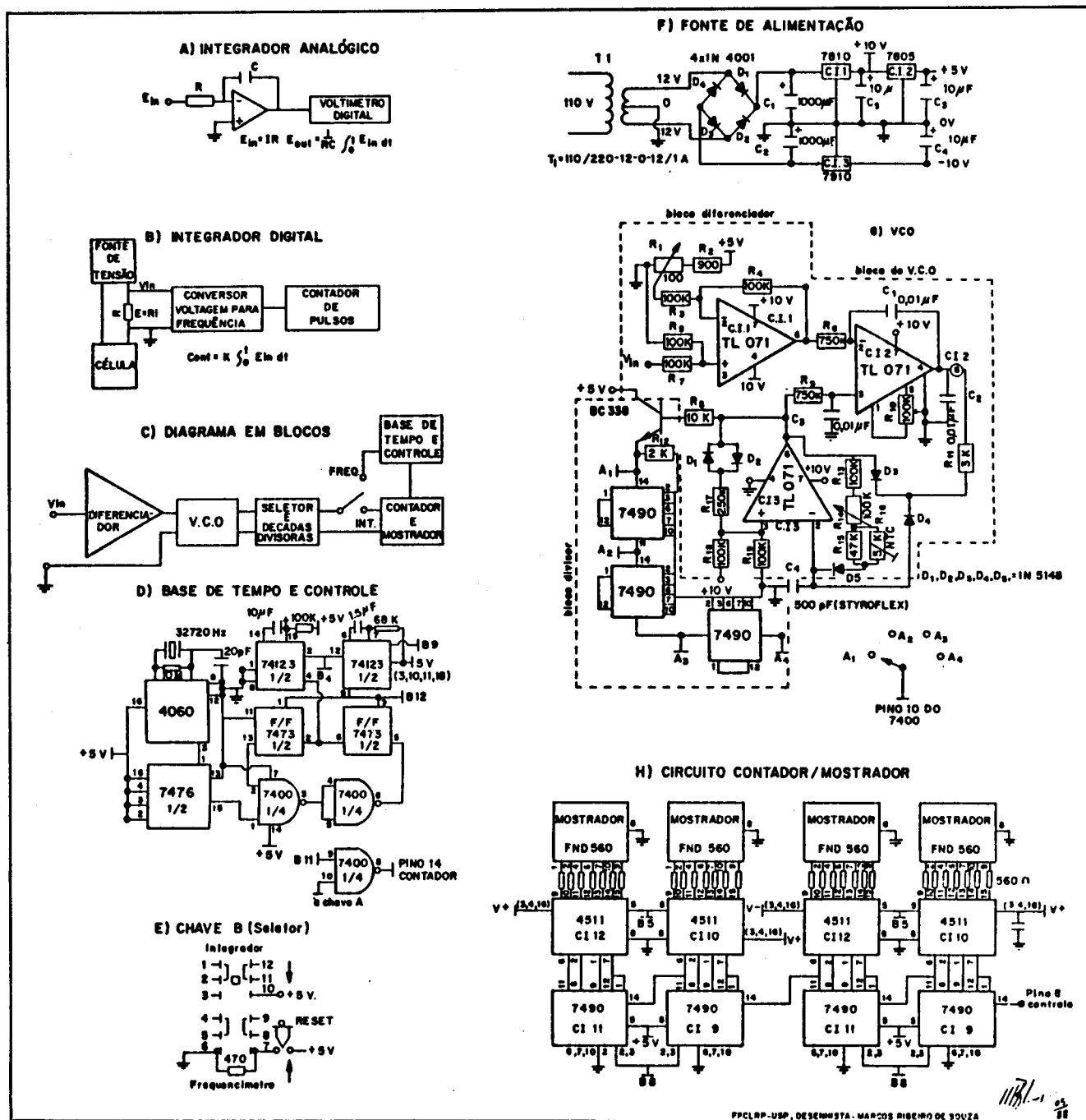
O objetivo deste trabalho foi desenvolver um sistema, baseado no conversor voltagem-frequência, que acoplado a um potenciostato, indique diretamente ou com uma fácil conversão, o número de coulombs que atravessa a célula eletrolítica. O integrador dispõe também de um dispositivo que permite a correção da corrente residual, e apresenta estabilidade em relação à variação de temperatura, resposta linear e zero estável, sendo reproduzível ao longo de dias sem a necessidade de reajustes.

DESCRIÇÃO DO CIRCUITO

A figura 1C mostra o diagrama em bloco do coulômetro, enquanto que as figuras 1D até a figura 1H representam o esquema eletrônico do protótipo como um todo, divididos em partes para facilitar o entendimento e onde podemos identificar cada setor com funções específicas àquelas mencionadas no diagrama em blocos.

O sistema conforme está sendo proposto destina-se a medidas de voltagem e portanto para medidas de corrente deve-se utilizar um resistor externo, de valor conhecido, colocado em série com o circuito da célula eletrolítica, tal como esquematizado na fig. 1B onde a corrente será dada

por $I = E/R$. Como grande parte dos potenciostatos tem saída para registrador calibrada em volts, será desnecessário se preocupar com o resistor R acima referido, bastando acoplar direto esta saída ao integrador. Nas explicações que se seguem nos referiremos então ao sistema de maneira geral como um medidor de voltagens. Esta é uma função do sistema que se baseia na medida da frequência na saída do V.C.O. e que será usada principalmente para calibração do coulômetro. A outra função, a principal do sistema, consiste na integração da voltagem transformada em pulsos na saída do V.C.O. que está conectado diretamente ao contador de pulsos, permitindo a integração da corrente utilizada no potenciostato.



Para que se possa entender como se processa cada função do sistema daremos uma breve noção sobre cada uma das partes do circuito eletrônico. A fonte de alimentação regulada (figura 1F) utiliza reguladores convencionais do tipo 7810 e 7805 para a parte positiva e 7910 para a parte negativa, sendo que o 7805 fornece 5 volts para a alimentação da parte lógica (TTL) e os outros dois (CI1 e CI3) alimentam os amplificadores operacionais. O circuito do V.C.O. (figura 1G) contém o diferenciador (CI1) para correção da corrente residual, através do resistor variável R1. A voltagem de entrada para o coulômetro é feita através do resistor R7. A saída do diferenciador é conectada através do resistor R6 à entrada do V.C.O., propriamente dito (CI2 e CI3) responsável pela conversão voltagem-freqüência. A saída deste por sua vez está conectada aos divisores decimais de freqüência (CIs. 7490), que através da chave A permitem a mudança de escala do coulômetro.

A chave B (fig. 1E) efetua a seleção das funções do aparelho. No modo de integração a saída do V.C.O. depois de passar pelas décadas divisoras, conforme a seleção da escala, vai diretamente para o circuito contador. Na outra opção de seleção, o modo freqüencímetro, a saída do V.C.O., também após passar pelas décadas divisoras, é conectada a uma porta NAND, que faz parte do circuito de controle (fig. 1D). Este circuito possibilita gerar os controles que permitem a contagem dos pulsos de saída do V.C.O. a cada segundo para depois exibí-los no mostrador digital.

A base de tempo de 1Hz necessária na operação de controle é obtida através da oscilação de um cristal de quartzo de 32768 Hz (utilizado em módulos de relógio de pulso), depois de 15 divisões binárias sucessivas conseguidas com os circuitos integrados 4060 e 7476.

Os circuitos integrados 7400, 7473 e 74132 fazem parte do controle propriamente dito, habilitando durante 1 segundo as décadas do circuito contador (7490) e transferindo posteriormente este valor para ser armazenado no circuito integrado 4511 que cumpre funções de memória e decodificador de sete segmentos para o mostrador FND 560. Depois de zeradas, as décadas contadoras, os ciclos de amostragem voltam a se repetir em intervalos, cerca de 1,5 segundos, tempo este controlado pelo monoestável 74123 e "flip flop" 7473.

CONSIDERAÇÕES GERAIS

Os componentes utilizados no coulômetro são todos de fácil obtenção e algumas observações, embora de caráter geral, serão feitas de modo a assegurar o bom desempenho do sistema.

Os resistores utilizados são todos de 1/8 de watt e aqueles que fazem parte de funções críticas, onde a estabilidade com a temperatura é importante, devem ser de metal-filme, com precisão de 1%. Isto se aplica aos resistores do circuito V.C.O. e aqueles utilizados como referência na conversão corrente-voltagem na célula eletroquímica e ainda para estes últimos a potência de dissipação deve ser calculada para cada caso, dependendo do valor do resistor e da corrente utilizada.

O capacitor C4 deve ser de stiroflex que também possui uma menor dependência com a temperatura.

Os capacitores da fonte de alimentação C3, C4, C5 são de tântalo para melhorar o efeito da filtragem em freqüências altas.

Embora procurando-se usar componentes de melhor qualidade, variações em ganho com temperatura devem ocorrer e podem ser minimizadas pelo ajuste do conjunto de resistores R14, R15 e R16 onde este último é um NTC (negative temperature coefficient).

UTILIZAÇÃO

Para um perfeito funcionamento do sistema são necessários alguns ajustes antes da realização do experimento.

Liga-se a entrada do diferenciador (R7) em um potencial conhecido (no máximo 8 volts) e com a chave B na posição freqüencímetro ajusta-se R14 para que a indicação no mostrador digital corresponda ao valor da tensão aplicada, pois a razão de conversão tensão-freqüência para V.C.O. é de 1000 Hz por volt. Deve-se tomar cuidado para que o potenciômetro R1, que faz a correção da corrente residual, esteja colocado na posição que corresponda ao zero de corrente residual, posição em que se obterá a máxima freqüência quando atua-se em R1.

Devido ao fato deste conversor ser monopolar, o potencial aplicado ao R7 deve ser positivo em relação à massa. Feito estes ajustes, o aparelho estará pronto para o uso, podendo a saída deste ser conectada diretamente ao registrador gráfico do potenciostato ou ao resistor conversor corrente-tensão (figura 1B) no caso de um aparelho mais simples.

Para a correção da corrente residual da célula eletrolítica atua-se sobre R1 fazendo com que a indicação de voltagem ou freqüência correspondente a corrente residual caia a zero. O fato de se continuar girando o potenciômetro R1, fará com que uma corrente maior do que a residual seja subtraída e o sistema não dispõe de indicação negativa. Este ajuste poderá ser feito também com a chave B na posição integrador, e atuando-se em R1 faz-se com que a contagem cesse.

RESULTADOS

Com os componentes utilizados obteve-se um coeficiente de temperatura de 0,05%/°C, valor este que foi otimizado baseando-se no ajuste de relação R15/R16 (NTC-5K Ω) que estão colocados na realimentação negativa do operacional. Em períodos de integração de 3 horas para o potencial de uma pilha padrão, não houve variação perceptível na contagem em relação ao tempo.

A eletrólise de cobre II sobre eletrodo de platina, com a técnica do potencial do cátodo controlado com -0,14V em relação ao eletrodo de calomelano saturado durante 3 horas, fornece uma massa de cobre eletrodepositada e que comparada com o total de coulombs indicado, resulta em um erro < 1%.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ Goldsworthy, W.W.; Clen, R.G.; *Anal. Chem.* (1971), *43*, 1718.
- ² Goldsworthy, W.W.; Clen, R.G.; *Anal. Chem.* (1972), *44*, 1360.
- ³ Ammann, R.; Desbarres, J.; *J. Electroanal. Chem.* (1962), *4*, 121.
- ⁴ Kendall, D.R.; *Anal. Chem.* (1972), *44*, 610.
- ⁵ Linear Integrated Circuits – RCA Solid State (1982).

NOTA TÉCNICA

O USO DA MESA DIGITALIZADORA EM PESQUISA

Julien Françoise Coleta Boodts e Otávio Luiz Bottecchia

*Departamento de Química – F.F.C.L. Ribeirão Preto – USP;
Av. Bandeirantes, 3900; 14049 – Ribeirão Preto (SP).*

(Recebido em 1/9/88)

ABSTRACT

The use of a digitizing device to extract numerical values from a graph already recorded is examined and several applications are suggested. Data extracted from experimental polarograms and cyclic voltammograms by means of the digitizing device as well as by classical means (ruler, mechanical integrating device e.g. planimeter) were compared. It is shown that the results obtained by the digitizing device are as good as, or of better quality than, the ones obtained through the use of a classical measuring device, and this with much less physical effort.

1. INTRODUÇÃO

A utilização de computadores como ferramenta auxiliar na confecção de desenhos e projetos vem se tornando cada vez mais popular na medida em que avançam os progressos na área da computação gráfica. Os programas, também conhecidas como os "softwares", destinados a este tipo de aplicação são os chamados CAD's (Computer Aided Design). Eles foram concebidos para serem usados principalmente por engenheiros, projetistas e arquitetos, ou seja, profissionais que fazem uso intenso de desenhos. Como consequência de uma produção em escala crescente, estes recursos se tornaram cada vez mais acessíveis, apesar do seu preço ainda continuar num patamar relativamente alto (~150 OTN's).

O propósito deste trabalho é demonstrar como um destes recursos gráficos pode ser utilizado no cotidiano do pesquisador. É muito comum na pesquisa a obtenção de valores numéricos de uma determinada propriedade por meio de registros gráficos experimentais, p.ex. cromatogramas,

polarogramas, espectros u.v. -visível, etc., onde um sinal de interesse (p.ex. a corrente vindo de um detector) é função de um outro parâmetro qualquer (p.ex. tempo, potencial, comprimento de onda, etc.). Normalmente, os valores numéricos dos parâmetros de interesse são lidos com uma régua e isto com uma precisão de $\pm 0,2$ mm vezes o fator de escala correspondente. Esta operação, entretanto, é extremamente tediosa quando se necessita extrair, com precisão, um número elevado de pontos de um ou de vários destes gráficos. Uma solução para este problema seria o uso de um conversor analógico/digital o qual, além de tirar o tédio da obtenção dos dados, aumentaria a precisão dos mesmos. No entanto, além do seu elevado custo, estes conversores só podem ser adaptados a equipamentos bastante específicos. Muitos equipamentos modernos já vem de fábrica com estes conversores incorporados (ou então os oferecem como um acessório opcional), permitindo o seu interfaceamento direto com o micro-computador. Nesta transferência direta de dados o número de pontos bem como a precisão são bastante elevados, com a vantagem adicional do tempo gasto para a transferência e armazenamento ser extramente reduzido.

No entanto, é comum existir nos laboratórios equipamentos, de excelente qualidade, desprovidos de interfaceamento com o micro-computador. Neste caso o "output" do equipamento é uma representação gráfica cuja interpretação exige a extração de pares de dados experimentais (x, y). Uma outra situação frequentemente encontrada pelo pesquisador é quando o mesmo necessita extrair informações numéricas de gráficos publicados na literatura. Neste caso, a extração dos dados experimentais a partir de um registro gráfico existente, por meio da mesa digitalizadora, se constitui num alternativo bastante simples e cômodo.