

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE FÍSICA

BACHARELADO DE ENGENHARIA FÍSICA

PAOLA DORNEL DA SILVA

PROJETO DE MEDIDOR DE CONDUTIVIDADE PARA SOLUÇÕES
ELETROLÍTICAS UTILIZANDO O MÉTODO DE QUATRO PONTAS DE VAN DER
PAUW

Porto Alegre

Abril 2017

PAOLA DORNEL DA SILVA

**PROJETO DE MEDIDOR DE CONDUTIVIDADE PARA SOLUÇÕES
ELETROLÍTICAS UTILIZANDO O MÉTODO DE QUATRO PONTAS DE VAN DER
PAUW**

Trabalho de Diplomação Submetido ao
Curso de Engenharia Física da
Universidade Federal do Rio Grande do
Sul, como requisito parcial a obtenção do
Título de Bacharel em Engenharia Física.

Orientador Prof. Dr. Henri Ivanov Boudinov

Porto Alegre

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitor: Rui Vicente Oppermann

Vice-Reitora: Ane Fraga Tutikian

INSTITUTO DE FÍSICA

Diretora: Naira Maria Balzaretto

Vice-Diretor: Cristiano Krug

PROGRAMA DE GRADUAÇÃO

Coordenador: Marcelo Barbalho Ferreira

Vice-Coordenadora: Vanessa Pasa Dutra

PAOLA DORNEL DA SILVA

**PROJETO DE MEDIDOR DE CONDUTIVIDADE PARA SOLUÇÕES
ELETROLÍTICAS UTILIZANDO O MÉTODO DE QUATRO PONTAS DE VAN DER
PAUW**

Este Trabalho de Diplomação Foi Analisado e julgado adequado para a obtenção do título de bacharel em Engenharia Física e aprovado em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Curso de Engenharia Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Prof. Dr. Henri Ivanov Boudinov

Prof. Dr. Marcelo Barbalho Pereira

Aprovado em: ___/___/___

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Henri Boudinov – UFRGS _____

Prof. Dr. Carlo Requião – UFRGS _____

Prof. Dr. Rafael Pezzi – UFRGS _____

AGRADECIMENTOS

À empresa Epcos do Brasil, pela disponibilização do laboratório, equipamentos e todo o suporte que permitiu a construção desse trabalho.

Ao professor orientador Henri Boudinov, pelo conhecimento compartilhado.

Aos professores da banca, Rafael Pezzi e Carlo Requião, pelas sugestões que enriqueceram o trabalho.

À minha família e aos meus amigos, que sempre estiveram presentes, dando o suporte que tanto precisei.

RESUMO

O presente trabalho consiste na construção de um medidor de condutividade para líquidos, baseado no método de quatro pontas de Van der Pauw, com o objetivo de viabilizar a caracterização do comportamento da condutividade em função da temperatura de eletrólitos usados em capacitores eletrolíticos de alumínio para aplicações automotivas. Foi construída uma célula de medida de condutividade com constante de célula de $0,22 \text{ cm}^{-1}$. Apresentamos medidas de condutividades de aproximadamente 5 mS/cm a 50 mS/cm em temperatura ambiente e medidas em temperatura até aproximadamente $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Palavras-chave: Capacitores eletrolíticos, condutividade de eletrólitos, medidor de condutividade de líquidos.

ABSTRACT

This work consists on a construction of a conductivity meter for liquids based on the four probe Van der Pauw's method, with the objective of enabling the characterization of the conductivity in function of temperature of electrolytes used in aluminum electrolytic capacitors for automotive applications. A conductivity cell was constructed with a cell constant of $0,22 \text{ cm}^{-1}$. It is presented measurements of conductivities from about 5 mS/cm to 50 mS/cm in room temperature and also measurements of conductivities until $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Keywords: Electrolytic capacitors, electrolyte conductivity, conductivity meter for liquids.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	8
2	OBJETIVOS.....	12
2.1	OBJETIVO GERAL	12
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	12
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	13
3.1	CAPACITORES ELETROLÍTICOS DE ALUMÍNIO.....	13
3.2	O ELETRÓLITO EM UM CAPACITOR ELETROLÍTICO DE ALUMÍNIO	15
3.3	CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DOS ELETRÓLITOS	15
3.3.1	Condutividade elétrica	15
3.3.2	Mobilidade Iônica	16
3.3.3	Influência da Concentração e temperatura na Condutividade	17
3.4	MÉTODOS DE MEDIDA DA CONDUTIVIDADE DE ELETRÓLITOS	18
3.4.1	Mecanismos que influenciam na Medida da condutividade	18
3.4.1.1	Polarização	18
3.4.1.2	Eletrodos.....	19
3.4.1.3	Cabos	19
3.4.2	Medidores de Condutividade para Líquidos	20
3.4.2.1	Eletrodo de duas pontas	20
3.4.2.2	Método Indutivo.....	20
3.4.2.3	Método de quatro pontas	21
3.4.2.4	Método de Quatro Pontas de Van der Pauw	22
3.5	DEDUÇÃO DO MÉTODO DE QUATRO PONTAS DE VAN DER PAUW.....	24
4	METODOLOGIA.....	27
4.1	CONSTRUÇÃO DO CONDUTIVÍMETRO	27
4.1.1	Protótipo 1	27

4.1.1.1	Materiais.....	27
4.1.1.2	Sistema de Medidas.....	27
4.1.1.3	Problemas encontrados no Protótipo 1	30
4.1.2	Protótipo 2	31
4.1.2.1	Materiais.....	31
4.1.2.2	Sistema de Medidas.....	31
4.1.2.3	Problema encontrado no protótipo 2	31
4.1.3	Protótipo 3	32
4.1.3.1	Sistema de Medidas.....	32
5	Resultados e Discussão	35
5.1	Medidas com diferentes frequências.....	35
5.2	Medidas com diferentes amplitudes de AC	37
5.3	Comparação com o medidor comercial em baixas temperaturas	39
5.4	Medidas em função da Temperatura.....	40
6	Conclusão.....	45
6.1	Revisão dos Objetivos	45
6.2	Pontos Fortes do Instrumento	45
6.3	Pontos fracos do Instrumento.....	45
6.4	Oportunidades de Melhoria	46
	REFERÊNCIAS.....	47

1 INTRODUÇÃO

A Epcos do Brasil é uma empresa situada no município de Gravataí-RS que faz parte do Grupo TDK, empresa japonesa do ramo de componentes eletrônicos. Nesta empresa são produzidos capacitores eletrolíticos de alumínio e capacitores de filme plástico. O presente trabalho foi desenvolvido de modo a solucionar uma dificuldade de medida de condutividade de eletrólitos em altas temperaturas, devido à falta de instrumentos disponíveis para a medida nas condições de interesse.

Capacitores são componentes eletrônicos responsáveis por armazenar carga, sob a aplicação de um campo elétrico. A concepção do capacitor eletrolítico é de 1880, e desde então sofreram grandes modificações de modo a aumentar a capacidade de armazenamento de carga e a velocidade de resposta ao campo elétrico. Eles fazem parte da grande maioria dos circuitos eletrônicos e atuam, por exemplo, como filtros e buffers para descarga rápida.

Capacitores eletrolíticos devem ser polarizados com tensão DC, porém, existe uma componente AC sobreposta à DC que se deve à carga e descarga do capacitor. Ela é chamada de corrente de Ripple (ondulação). A passagem dessa corrente gera aquecimento no componente, devido ao efeito Joule, o que pode comprometer o tempo de vida do capacitor. Esse aquecimento é proporcional à resistência em série equivalente (RSE) do capacitor e à corrente de Ripple, conforme mostrado na equação 1

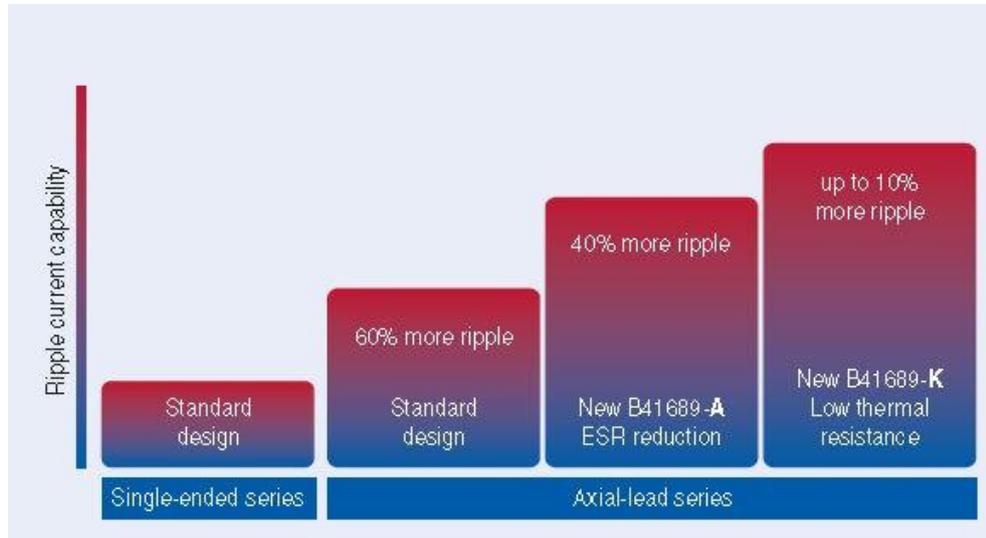
$$P = RSE * I^2 \quad (1)$$

O módulo da corrente de Ripple depende da aplicação, porém o RSE é uma característica intrínseca do capacitor.

Atualmente, devido ao crescimento e modernização da indústria automotiva, é possível perceber cada vez mais dispositivos eletrônicos em carros, variando desde acessórios até sistemas mais fundamentais, como o de injeção de combustível, que é responsável pelo funcionamento do motor. Essa aplicação demanda que capacitores tenham um bom desempenho em ambientes severos, com temperaturas variando entre -55 °C e 150 °C, alta capacidade de suportar Ripple, com correntes da ordem de dezenas de Ampères e alto nível de vibração, com aceleração de até 45 g ($g = 9,81 \text{ cm}^2/\text{s}$).

Novos designs de capacitores vêm sendo desenvolvidos de modo a atender essas necessidades do mercado automotivo, permitindo correntes maiores, sem um grande aumento da geração de calor, conforme apresentado na Figura 1.

Figura 1 - Desenvolvimento de capacitores com foco na redução do RSE (em inglês ESR – Equivalent Series Resistance) de modo a possibilitar uma maior corrente de Ripple.



Fonte: [3]

Alguns exemplos de especificações de RSE e corrente de Ripple estão na figura 2.

Tabela 1 – Especificações de RSE e corrente de Ripple para alguns capacitores eletrolíticos da TDK.

Código Capacitor	RSE	RSE	$I_{AC,MAX}$	$I_{AC,MAX}$	$I_{AC,MAX}$
	20°C	-40°C	105°C	125°C	150°C
	100 Hz	100 Hz	10 kHz	10 kHz	10 kHz
	mΩ	mΩ	A	A	A
B41691A8108Q001	56	200	14,3	11,5	3,5
B41692C8108Q001	93	550	8,2	6,1	2,7
B41693A8108Q001	70	440	11,8	9,2	3,2

Fonte [1]

Uma maneira de reduzir o RSE do capacitor eletrolítico é através do seu eletrólito. A condutividade do eletrólito tem influência direta no RSE do capacitor. Quanto mais condutivo for o eletrólito, menor é o RSE do capacitor. Assim sendo, se faz necessário ter instrumentos precisos para medir esses parâmetros, preferencialmente em condições próximas às da aplicação final.

Foi feita uma pesquisa de mercado sobre condutímetro disponíveis para medir condutividade de eletrólitos nas condições de interesse. A Figura 2 apresenta um desses modelos. As principais empresas do ramo de instrumentos de medição oferecem condutímetro que são ideais para medidas de soluções aquosas, que possuem condutividades da ordem de micro Siemens por centímetro. O intervalo de temperaturas no qual as medidas

podem ser realizadas não abrange o intervalo especificado para os capacitores eletrolíticos de aplicações automotivas, conforme Tabela 2.

Figura 2 - Condutivímetro da empresa Metrohm. Tem como limite superior de temperatura 70 °C. Ideal para medidas de soluções aquosas.



Fonte: [4]

Tabela 2 – Comparação entre as especificações desejadas com as de alguns condutivímetros disponíveis atualmente.

Exemplos de Medidores de Condutividade	Limite Superior de Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Limite Superior de Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
Metrohm 6.0918.040 [4]	300	70
Nova Técnica CVP [5]	200	100
Delta Ohm SPT10G [6]	200.000	80

Como a aplicação automotiva demanda um intervalo de temperaturas maior que o de uso convencional em capacitores, é necessário conhecer o comportamento da condutividade nessas temperaturas, para garantir que o desempenho do capacitor não seja comprometido nos limites de sua aplicação.

A limitação apresentada pelos instrumentos disponíveis foi a motivação para a realização desse trabalho.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo do presente trabalho é construir um dispositivo para medir a condutividade de soluções eletrolíticas em temperaturas altas, de modo a caracterizar um dos parâmetros mais importantes dos eletrólitos e em uma situação que é próxima à que o eletrólito será submetido dentro de um capacitor quando esse estiver em uso em um módulo eletrônico automotivo.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Desenvolver um medidor de condutividade baseado no método de Van der Pauw
- b) Verificar a viabilidade de utilizar o método de Van der Pauw para medida de condutividade de líquidos
- c) Medir condutividades da ordem de mS/cm de soluções eletrolíticas utilizados em capacitores eletrolíticos de alumínio
- d) Medir a condutividade de eletrólitos em até 125 °C
- e) Caracterizar o comportamento da condutividade de eletrólitos em função da temperatura

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 CAPACITORES ELETROLÍTICOS DE ALUMÍNIO

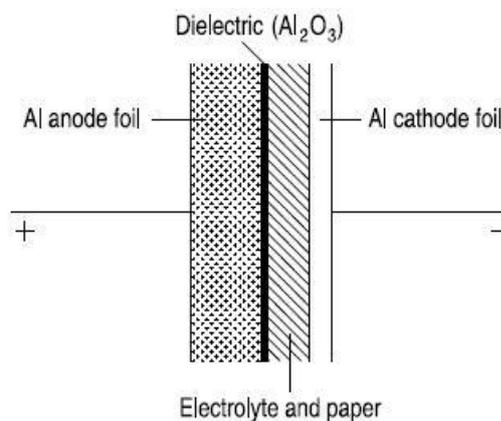
Capacitores eletrolíticos possuem um papel bastante importante em circuitos elétricos e eletrônicos, devido à grande eficiência volumétrica (capacitância por volume) e também à alta capacidade de suportar corrente de Ripple que eles apresentam, ou seja, a capacidade de carregar e descarregar o capacitor sem causar grande aquecimento por longos tempos de vida e sem comprometer as características elétricas do capacitor.

Os capacitores são compostos por dois eletrodos metálicos, sendo um positivo (ânodo) e um negativo (cátodo). O eletrodo positivo é recoberto em toda a sua extensão por uma fina camada de material dielétrico. Nos capacitores eletrolíticos de alumínio, esse eletrodo é uma folha de alumínio com pureza de 99,98 % e o dielétrico é óxido de alumínio (Al_2O_3), que é crescido sobre o alumínio do ânodo segundo a reação:



Entre o ânodo e o cátodo, fica ainda papel embebido em uma solução eletrolítica (o eletrólito), que é uma solução que contém íons e funciona como cátodo ativo, pois é o material que está em contato com o dielétrico diretamente, e não o eletrodo de metal, conforme Figura 3.

Figura 3 - Esquema representando um capacitor eletrolítico.



Fonte: [1]

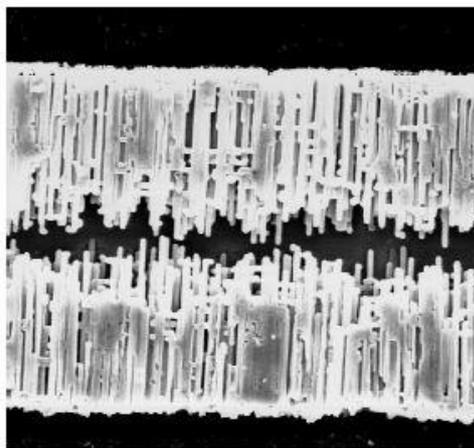
A capacidade de um capacitor de armazenar energia é dada pela sua capacitância C , que é definida pela equação 3

$$C = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{A}{d} \quad (3)$$

Onde ϵ_0 é a permissividade do vácuo, ϵ_r é a permissividade relativa do dielétrico, A é a área do eletrodo e d é a espessura do material dielétrico.

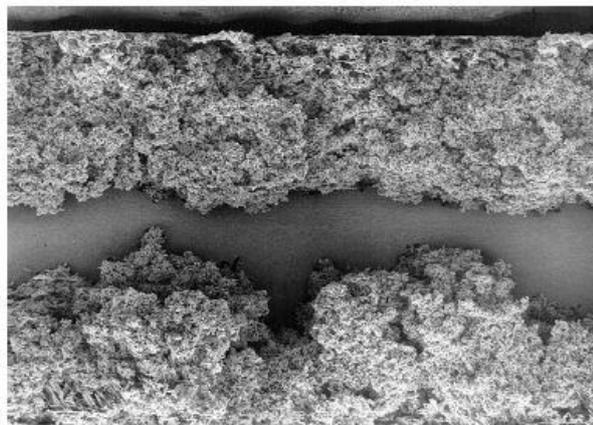
Para aumentar a capacitância, a superfície do ânodo passa por um processo de desbastamento (etching), de modo a aumentar sua área efetiva, aumentando assim a capacidade de armazenar carga no capacitor, como podemos verificar nas Figuras 4 e 5.

Figura 4 – Seção transversal de uma folha de alumínio para capacitores de alta tensão após processo de etching. O óxido se forma em estrutura tubular, aumentando a capacitância em até 30 vezes. Imagem com magnificação de 300 vezes.



Fonte: [7]

Figura 5 – Seção transversal de uma folha de alumínio para capacitores de baixa tensão após processo de etching. O óxido se forma em estrutura esponjosa, podendo aumentar a capacitância em até 200 vezes. Imagem com magnificação de 400 vezes.



Fonte[7]

3.2 O ELETRÓLITO EM UM CAPACITOR ELETROLÍTICO DE ALUMÍNIO

O eletrólito é uma solução física e quimicamente estável, que tem como principais funções em um capacitor eletrolítico:

- a) Ser o verdadeiro cátodo (eletrodo negativo)
- b) Conduzir corrente elétrica através do deslocamento iônico sob a ação de um campo elétrico
- c) Reconstruir a camada de óxido durante a aplicação, mantendo o dielétrico presente por toda a superfície do ânodo, evitando o aumento da corrente de fuga e até curto circuitos.

O eletrólito é composto por solutos, solventes e aditivos. Os solutos são responsáveis por definir as características básicas do eletrólito. Os solventes formam o meio por onde ocorre o deslocamento das cargas, ele deve estabilizar as moléculas e íons do soluto. São exemplos de aditivos os inibidores de corrosão, os absorvedores de gases e os anticongelantes.

Existem diversos parâmetros importantes em um eletrólito que devem ser considerados quando se desenvolve um eletrólito para uso em capacitores e esses parâmetros devem, portanto, ser bem conhecidos. São exemplos desses parâmetros a estabilidade em variações de temperatura, a viscosidade, a presença de impurezas e a condutividade.

3.3 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DOS ELETRÓLITOS

3.3.1 Condutividade elétrica

Condução elétrica é uma propriedade muito associada a materiais metálicos, que são excelentes condutores, entretanto, líquidos também podem ser bons condutores de corrente. Diferentemente dos materiais metálicos, nos líquidos a condução se dá por íons. Os líquidos com propriedades de condução elétrica são chamados de eletrólitos, ou soluções eletrolíticas.

Quando uma diferença de potencial é aplicada em eletrodos submersos em um eletrólito, verifica-se que o eletrólito se comporta como um resistor, que conduz corrente elétrica provocando uma queda no potencial entre os contatos. Pode-se utilizar a lei de ohm para calcular essa queda de potencial

$$V = R I \quad (4)$$

Onde V é a diferença de potencial entre os eletrodos, I é a corrente que passa pelo líquido e R é a resistência do líquido. A resistência depende de fatores geométricos, conforme relacionado pela equação 5

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (5)$$

Onde l e A são o comprimento e a seção transversal do resistor e ρ é a resistividade do material, que por sua vez é um valor que independe de fatores geométricos. Para soluções, é muito difícil ou quase impossível obter um valor preciso para a área em questão, logo, para líquidos, o parâmetro de interesse é a resistividade ρ , que somente depende da natureza do eletrólito e da sua temperatura. Podemos escrever também

$$R = K\rho \quad (6)$$

Onde o fator geométrico K é chamado de constante de célula.

O inverso da resistividade é chamado de condutividade

$$\kappa = \frac{1}{\rho} \quad (7)$$

3.3.2 Mobilidade Iônica

Na presença de campo elétrico, os íons de uma solução eletrolítica deixam de ter somente movimento térmico (aleatório) e passam a ter também movimento direcional devido ao campo elétrico. Logo, a corrente que se mede quando se coloca eletrodos dentro de um eletrólito se deve ao movimento dos íons presentes na solução. A corrente medida representa a soma da corrente dos cátions (I_+) e dos ânions (I_-).

$$I = I_+ + I_- \quad (8)$$

A corrente de cátions e ânions se dá em sentidos opostos, conforme sua carga é atraída ou repelida pelos eletrodos que aplicam a diferença de potencial. Embora pareça intuitivo que o valor em módulo de I_+ e I_- sejam iguais, isso não é verificado. A causa da diferença na corrente de ânions e cátions é a diferença de mobilidade entre eles, ou seja, eles se deslocam pelo eletrólito com velocidades diferentes. [8]

A mobilidade de um íon é definida como a constante de proporcionalidade entre o campo elétrico aplicado e a velocidade de deriva adquirida

$$\vec{v}_d = \mu \vec{E} \quad (9)$$

Como a densidade de corrente elétrica é definida por

$$\vec{j} = \kappa \vec{E} = Ne \vec{v}_d \quad (10)$$

Onde κ é a condutividade, N é a densidade volumétrica [cm^{-3}] de portadores de carga (íons) e e é a carga eletrônica. Podemos expressar, portanto, a mobilidade em função da condutividade

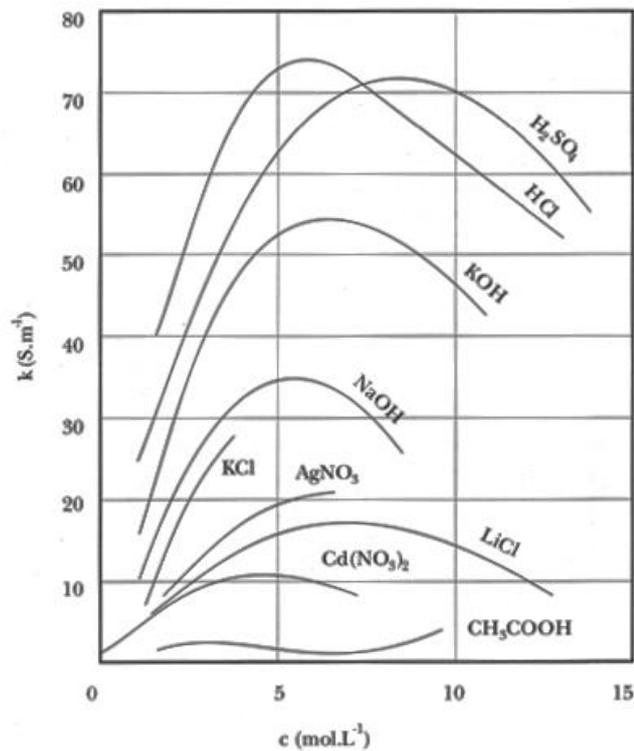
$$\kappa = \mu Ne \quad (11)$$

Da equação 11, vemos que a condutividade é diretamente proporcional à mobilidade.

3.3.3 Influência da Concentração e temperatura na Condutividade

O comportamento da condutividade com a variação da concentração está representado na figura 6. Para concentrações muito baixas a condutividade é também baixa, pois não há muitos portadores de carga na solução. Conforme a concentração aumenta, a condutividade aumenta, pois há mais íons para conduzir corrente. Esse aumento segue até determinada concentração, onde existe um máximo de condutividade. A partir desse ponto, o aumento da concentração somente diminui a condutividade.

Figura 6 - Curva de Condutividade em função da concentração para diferentes substâncias.



Fonte: [8]

Essa diminuição ocorre devido à diminuição da mobilidade, que é inversamente proporcional ao número de íons presentes na solução.

A condutividade das soluções varia com a temperatura devido a alterações na viscosidade, mobilidade e número de íons presentes na amostra. O aumento na temperatura da solução causa diminuição da viscosidade e conseqüente aumento da mobilidade dos íons, causando aumento da condutividade. Embora a taxa de variação seja diferente para cada solução, a condutividade sempre aumenta com o aumento da temperatura.

Existem tabelas com as condutividades de soluções padrão, que são usadas para comparação e para calibração dos instrumentos. Essas condutividades são medidas em 25 °C. Para medidas de condutividade feitas em temperaturas diferentes de 25 °C, geralmente é feita uma estimativa para o valor em 25 °C para viabilizar comparações. Muitos medidores de condutividade possuem um medidor de temperatura acoplado e essa conversão para a condutividade a 25°C é feita automaticamente. [9]

3.4 MÉTODOS DE MEDIDA DA CONDUTIVIDADE DE ELETRÓLITOS

3.4.1 Mecanismos que influenciam na Medida da condutividade

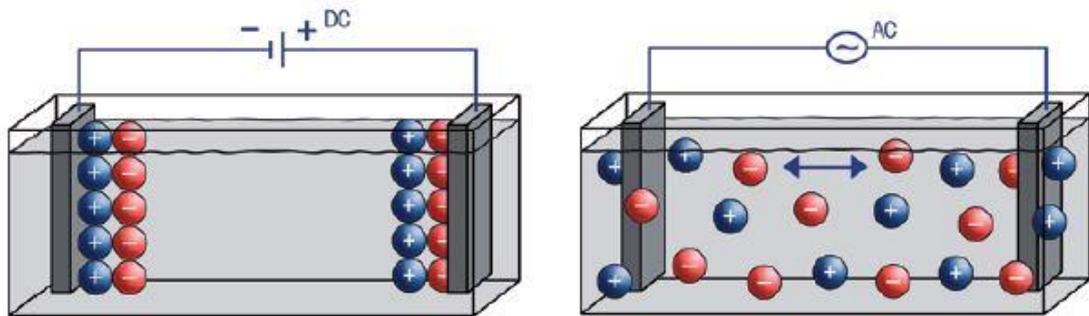
Diversos parâmetros influenciam na medida de condutividade e por isso é fundamental conhecer de que maneiras eles influenciam de modo a prever variações nos resultados e possibilitar uma melhor escolha sobre os instrumentos a se utilizar.

3.4.1.1 Polarização

Quando uma diferença de potencial é aplicada entre dois eletrodos em uma solução eletrolítica, seus íons tendem a se mover em direção ao eletrodo de carga oposta, minimizando assim a energia do sistema. Esse movimento pode resultar em um acúmulo de cargas próximo a superfície dos eletrodos, o que acaba por diminuir o campo elétrico e alterar o valor medido da condutividade do líquido. Esse fenômeno é chamado de polarização. Quanto maior for o número de partículas carregadas e quanto maior for sua mobilidade, maior é o efeito da polarização.

As medidas de condutividade com corrente contínua são altamente afetadas pela polarização. Para diminuir esses efeitos, se faz necessário o uso de corrente alternada, pois invertendo a polaridade com uma frequência alta o suficiente, não ocorre o acúmulo de carga na superfície do eletrodo, logo se reduz o efeito da polarização, conforme Figura 7.

Figura 7 - Esquema representando a posição em um instante dos íons conforme o uso de corrente contínua (figura à esquerda) e corrente alternada (figura à direita).



Fonte: [10]

Sendo necessário o uso de corrente alternada para evitar esses efeitos, a frequência da corrente utilizada surge como outro parâmetro importante na medida. Quanto maior é a condutividade da solução, maior é o efeito na polarização, logo, maior deve ser a frequência utilizada, de modo a evitar o acúmulo de cargas. Soluções com condutividades baixas, da ordem de micro-siemens por centímetro, podem ser medidas em frequências baixas, da ordem de dezenas de Hz ou até mesmo corrente contínua.

3.4.1.2 Eletrodos

O número de eletrodos e sua geometria define o método de medida da condutividade. Existem condutivímetros que usam 2, 3 ou 4 eletrodos, podendo esses estar dispostos de maneiras diferentes. Cada configuração de eletrodos define uma constante de célula diferente, limitando, assim, o intervalo de valores de condutividade que poderão ser medidos.

Devido à eletrólise, material do eletrodo pode se desprender e interferir no valor medido de condutividade. Por esse motivo, o material utilizado como eletrodo deve ser o mais inerte possível. Os materiais mais comumente utilizados são platina, ouro e aço inox.

3.4.1.3 Cabos

Os cabos usados para fazer a medida de condutividade também influenciam no valor medido. Eles apresentam uma resistência e uma capacitância, que precisam ser levados em conta e compensados de modo a evitar erros na medida. Esses valores variam com o material utilizado, o comprimento do cabo e a temperatura e a frequência utilizadas na medida.

Sempre que possível, deve-se fazer a calibração do instrumento nas condições próximas às da aplicação, ou seja, com a frequência e temperatura que serão utilizadas para a medida e também com eletrólitos com condutividade similar à do líquido que se deseja medir. [2]

3.4.2 Medidores de Condutividade para Líquidos

3.4.2.1 Eletrodo de duas pontas

A maneira mais simples de se medir a condutividade de uma solução é com o método de duas pontas (dois eletrodos), tal qual a Figura 8. Ele consiste em duas placas metálicas, geralmente aço inox ou titânio. Pode ser protegido por um material isolante de modo a evitar danos mecânicos aos eletrodos.

Figura 8 - Exemplo de eletrodo de duas pontas.



Fonte: [10]

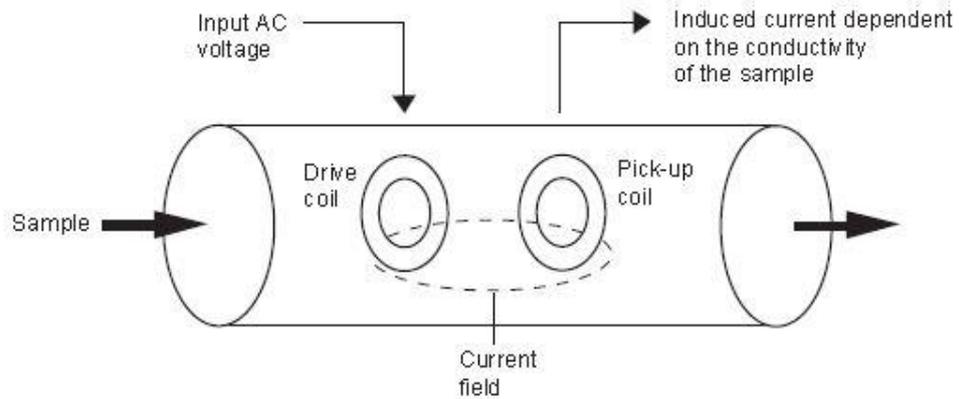
Pode ser usado para medir condutividades baixas, com intervalo típico de medidas de $0,001 \mu\text{S}/\text{cm}$ até $1000 \mu\text{S}/\text{cm}$. As principais aplicações do método de duas pontas é medida da condutividade de água ultrapura e soluções aquosas altamente diluídas. [10]

3.4.2.2 Método Indutivo

O método indutivo para medida de condutividade, também conhecido como método toroidal, é bastante utilizado para condutividades altas, onde é interessante que não haja contato entre o eletrodo e a solução.

Corrente alternada circula por uma bobina toroidal, figura 9, gerando um campo magnético variável. Esse campo magnético variável, por sua vez, induz corrente elétrica em uma segunda bobina, localizada perpendicularmente à bobina indutora. O valor da corrente induzida na segunda bobina depende da condutividade do meio.

Figura 9 - Esquema de um condutivímetro baseado no método indutivo.



Fonte:[11]

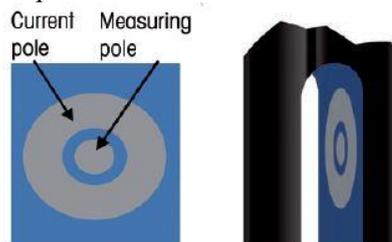
A grande vantagem desse tipo de medidor de condutividade é que o material metálico do eletrodo (a bobina) não entra em contato com a amostra, evitando reações de oxidação nos eletrodos que podem causar erros no valor de condutividade medido. Por outro lado, se tem como desvantagem a limitação da condutividade da solução que se deseja medir, pois o método é menos sensível devido ao não contato entre os eletrodos e a solução. Outra desvantagem é o volume ocupado pelo sensor, que é bem maior que os de duas pontas, por exemplo. [11]

3.4.2.3 Método de quatro pontas

No método de quatro pontas, corrente é aplicada em dois dos eletrodos (eletrodos externos), gerando uma diferença de potencial constante entre os outros dois (eletrodos internos), conforme exemplificado na Figura 10. A diferença de potencial é, portanto, proporcional a corrente aplicada, sendo a constante de proporcionalidade relacionada com a condutividade da solução onde os eletrodos estão submersos.

A Vantagem do método de quatro pontas é que não há efeitos de polarização na medida, já que a corrente não é aplicada nos eletrodos em que a medida é feita. Ele pode ser usado em um intervalo de condutividade de $10 \mu\text{S/cm}$ à 1000mS/cm . [10].

Figura 10 – Esquema ilustrando um medidor de quatro pontas.



Fonte: [10]

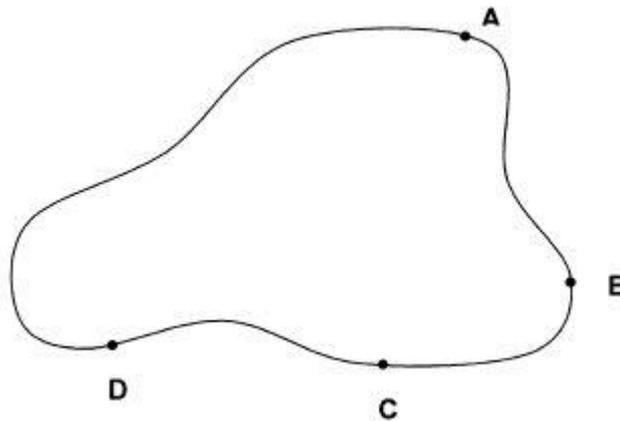
3.4.2.4 Método de Quatro Pontas de Van der Pauw

O método de quatro pontas de Van der Pauw foi desenvolvido no final dos anos 1950 com o objetivo de medir resistividade e efeito Hall em discos de formato arbitrário. Desde então é bastante utilizado para medir resistência de folha e efeito Hall em materiais semicondutores.

Van der Pauw mostrou que a resistividade de uma amostra plana de formato arbitrário pode ser medida se as seguintes condições são satisfeitas: [12]

- a) os quatro contatos estão localizados na circunferência da amostra
- b) os contatos são suficientemente pequenos
- c) a amostra tem espessura homogênea
- d) a superfície da amostra é simplesmente conexa, ou seja, não existem buracos no interior da amostra, conforme Figura 11.

Figura 11 – Exemplo de amostra que satisfaz as condições de Van der Pauw.



Fonte: [13]

Satisfeitas essas condições, a resistência medida entre dois dos eletrodos pode ser relacionada com a constante de célula e com a espessura da amostra da seguinte maneira:

$$1 = \exp(-\pi R_{AB,CD} d \kappa) + \exp(-\pi R_{BC,DA} d \kappa) \quad (12)$$

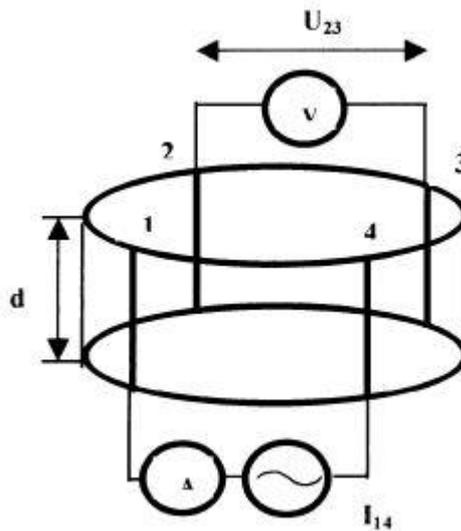
Onde $R_{AB,DC}$ é a razão entre a diferença de potencial medida entre os pontos D e C ($V_D - V_C$) e a corrente aplicada entre os contatos A e B, $R_{BC,DA}$ é a razão entre a diferença de potencial medida entre os pontos A e D ($V_A - V_D$) e a corrente aplicada entre os contatos B e C, d é a espessura da amostra e κ é a condutividade.

Se a amostra é circular e os quatro eletrodos estão dispostos equidistantes, $R_{AB,DC} = R_{BC,DA} = R$ e então se tem

$$\kappa = \frac{\ln(2)}{\pi R d} \quad (13)$$

Em [14] e [2] é sugerido o uso de um sistema similar para medida de resistividade em líquidos. Considerando uma geometria como na Figura 12 temos uma célula de condutância cilíndrica, de altura d .

Figura 12 – Esquema ilustrando o método de quatro pontas de Van der Pauw.



Fonte: [13]

Como a altura dos eletrodos é igual a altura da célula, a distribuição de campo elétrico é a mesma em qualquer plano perpendicular ao eixo do cilindro, ou seja, a densidade de corrente é constante para qualquer linha paralela ao eixo do cilindro, o que nos permite concluir que o método de Van der Pauw pode ser usado.

Utilizando esse método, é possível, portanto, encontrar a resistividade de líquidos medindo a resistência do líquido e considerando apenas um parâmetro geométrico, a altura do eletrodo em contato com o líquido.

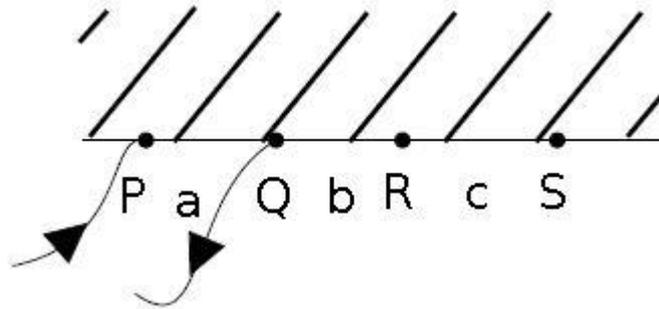
Segundo [2] para a calibração da constante de célula com soluções padrão, deve se escolher uma solução com características próximas a que se tem interesse de medir. Nos casos em que as condições da aplicação estão muito distantes dos valores tabelados, o ideal é usar uma constante de célula que seja calculável e não medida.

Com base nisso e também pela simplicidade, o método de Van der Pauw foi escolhido para o desenvolvimento de um condutímetro para estudo da condutividade dos eletrólitos usados em capacitores eletrolíticos.

3.5 DEDUÇÃO DO MÉTODO DE QUATRO PONTAS DE VAN DER PAUW

Inicialmente, supomos um filme fino em forma de um semiplano infinito com contatos dispostos ao longo da borda representados pelos pontos P, Q, R e S, distantes um do outro pelos módulos a, b e c (Figura 13).

Figura 13 – Amostra em forma de um semiplano infinito com quatro contatos (P, Q, R e S) localizados na borda.



Fonte: [15]

Temos corrente I entrando na amostra no ponto P e saindo pelo ponto Q, o que gera potencial elétrico pela amostra, que é relacionado com campo elétrico e a densidade de corrente elétrica conforme equação abaixo

$$\vec{E} = -\nabla V = \frac{1}{\kappa} \vec{J} \quad (14)$$

Como a amostra é um filme fino, o campo elétrico a partir dos pontos P e Q possui simetria cilíndrica, ou seja, a variação no sentido da espessura da amostra (eixo z) é desprezível e no sentido perpendicular ao eixo temos simetria radial. Sendo assim, pode-se escrever

$$E(r, \theta, z) = E(r) \quad (15)$$

Logo,

$$\vec{J} = -\kappa \frac{\partial V(r)}{\partial r} \hat{e}_r \quad (16)$$

Como a corrente é a integral da densidade de corrente na área por onde passa a corrente, temos que

$$I = \int_A \vec{J} \cdot d\vec{A} = \int_0^\pi \int_0^d (J \hat{e}_r) \cdot (r dz d\theta \hat{e}_r) = \pi dr J \quad (17)$$

Onde d é a espessura do filme fino e π foi usado como limite da integral pois temos apenas um semiplano. Podemos então expressar a densidade de corrente como

$$J(r) = \frac{I}{\pi dr} \quad (18)$$

E substituindo em (16)

$$\frac{I}{\kappa\pi dr} = -\frac{\partial V}{\partial r} \Leftrightarrow -\frac{I}{\kappa\pi d} \frac{\partial r}{r} = \partial V \Leftrightarrow V = -\frac{I}{\kappa\pi d} \int_0^r \frac{1}{r'} dr' \quad (19)$$

Para os contatos P e Q, temos que

$$V^{(P)} = -\frac{I}{\kappa\pi d} (\ln(r) - \lim_{r' \rightarrow 0} \ln(r')) \quad (20)$$

E

$$V^{(Q)} = \frac{I}{\kappa\pi d} (\ln(r) - \lim_{r' \rightarrow 0} \ln(r')) \quad (21)$$

Vamos agora calcular a diferença de potencial entre os contatos R e S. Usando o princípio da superposição, temos que o potencial em um ponto da amostra devido às fontes em P e Q é dado por

$$V = V^{(P)} + V^{(Q)} \quad (22)$$

Sendo assim, nos pontos R e S temos, respectivamente

$$V_R = \frac{I}{\kappa\pi d} (-\ln(a+b) + \ln(b)) = \frac{I}{\kappa\pi d} \ln\left(\frac{b}{a+b}\right) \quad (23)$$

$$V_S = \frac{I}{\kappa\pi d} (-\ln(a+b+c) + \ln(b+c)) = \frac{I}{\kappa\pi d} \ln\left(\frac{b+c}{a+b+c}\right) \quad (24)$$

Logo,

$$V_S - V_R = \frac{I}{\kappa\pi d} \ln\left(\frac{(b+c)(a+b)}{(a+b+c)b}\right) \quad (25)$$

E, usando a lei de ohm, pode-se escrever

$$R_{PQ,RS} = \frac{1}{\kappa\pi d} \ln\left(\frac{(b+c)(a+b)}{(a+b+c)b}\right) \quad (26)$$

Analogamente pode-se mostrar que

$$R_{QR,SP} = \frac{1}{\kappa\pi d} \ln\left(\frac{(b+c)(a+b)}{ca}\right) \quad (27)$$

Aplicando exponencial nos negativos das equações 26 e 27, temos

$$\exp(-\kappa\pi d R_{PQ,RS}) = \frac{(a+b+c)b}{(b+c)(a+b)} \quad (28)$$

$$\exp(-\kappa\pi d R_{QR,SP}) = \frac{ca}{(b+c)(a+b)} \quad (29)$$

Por fim, somamos as equações e observando que $(a+b)(b+c) = b(a+b+c) + ac$ e obtemos a expressão relacionando a resistividade medida entre os eletrodos com a condutividade da amostra.

$$\exp(-\kappa\pi d R_{PQ,RS}) + \exp(-\kappa\pi d R_{QR,SP}) = 1 \quad (30)$$

Pode-se mostrar, através da técnica de transformações conformes para campos bidimensionais, que essa expressão deduzida para um semiplano infinito é válida também para amostras de formato arbitrário, visto que a função potencial é analítica.

4 METODOLOGIA

A metodologia usada para a construção e validação do condutivímetro está descrita nas seções a seguir.

4.1 CONSTRUÇÃO DO CONDUTIVÍMETRO

Durante o desenvolvimento do projeto, foram necessárias algumas alterações nos eletrodos e suportes. Abaixo estão descritos os protótipos em ordem cronológica.

4.1.1 Protótipo 1

4.1.1.1 Materiais

O desenvolvimento do projeto iniciou com a escolha dos materiais usados na construção do condutivímetro. Foi necessário considerar possíveis interações químicas entre o material do suporte e do eletrodo com os eletrólitos. Também foi considerado o comportamento do material a 125 °C.

O material escolhido para os eletrodos foi, inicialmente, aço inox, devido a ser um material bastante utilizado para a construção de condutivímetros [2][14].

Para o suporte dos eletrodos, foi necessário expor os materiais às condições de interesse para a operação do condutivímetro. Os materiais testados foram

- a) Poliacetal (Polióxido de metileno)
- b) Polietileno
- c) Teflon

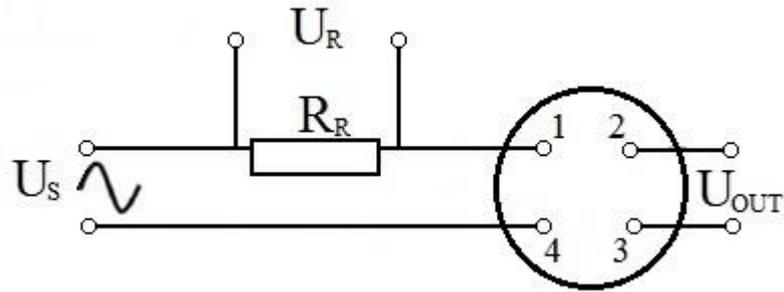
Eles foram inicialmente imersos em eletrólito permanecendo por algumas horas. O uso do Poliacetal foi descartado nessa etapa, pois esse reagiu com o eletrólito.

Para o teste em alta temperatura, os materiais foram submersos em um banho de eletrólito a 130 °C. O Teflon não sofreu qualquer modificação, enquanto o polietileno teve sua rigidez mecânica diminuída.

4.1.1.2 Sistema de Medidas

O sistema de medidas foi construído conforme esquematizado na Figura 14.

Figura 14 - Esquema representando o sistema de medidas que será utilizado para medir a condutividade do eletrólito.



Adaptado de [14]

Onde 1, 2, 3 e 4 são os eletrodos, R_R é um resistor de precisão conhecido, U_S é a diferença de potencial (AC) aplicada, U_R é a diferença de potencial medida entre as extremidades do resistor R_R e U_{OUT} é a diferença de potencial medida nos eletrodos 2 e 3, induzida pela corrente nos eletrodos 1 e 4.

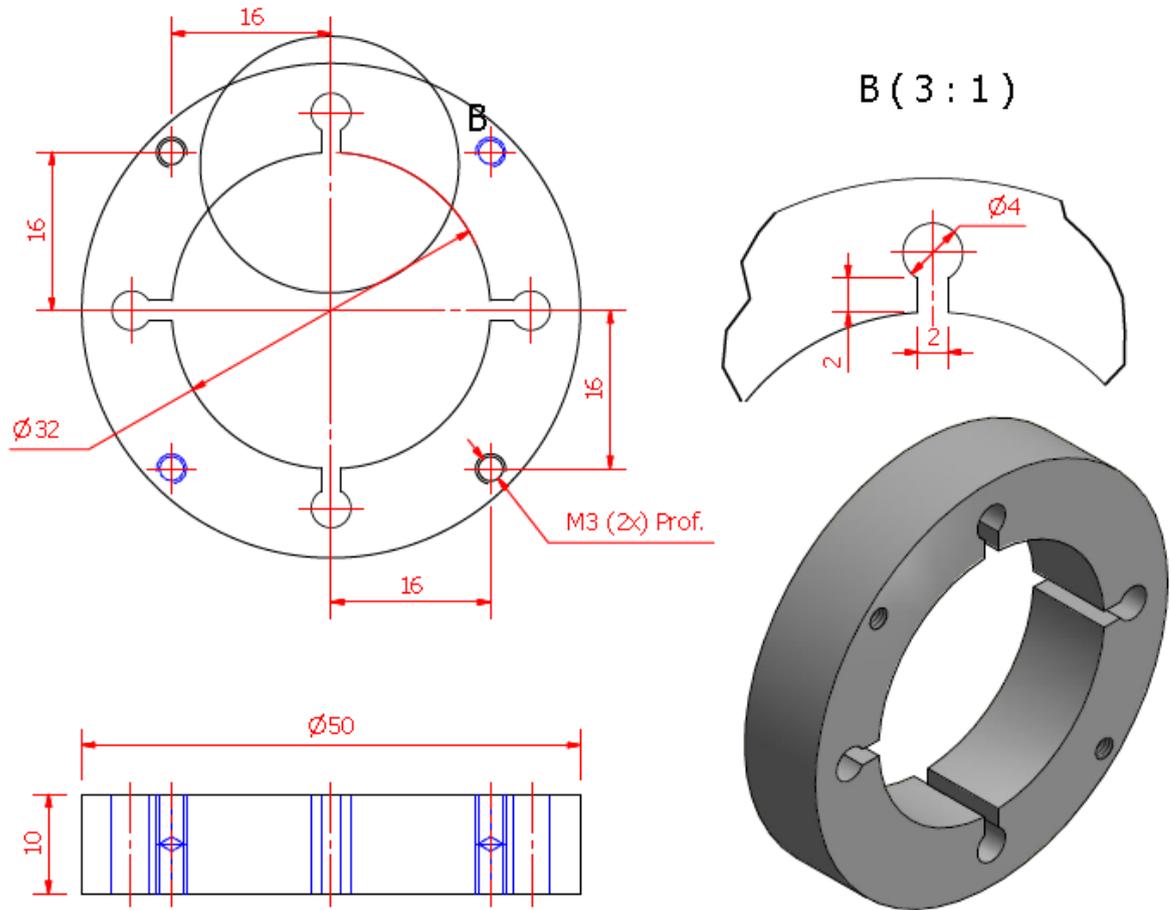
Com esse sistema, e considerando a equação (13), a expressão para a condutividade pode ser escrita como

$$\kappa = \frac{\ln(2)}{\pi d R} = \frac{\ln(2)}{\pi d} \frac{I_{14}}{U_{23}} = \frac{\ln(2)}{\pi d} \frac{U_R}{R_R} \frac{1}{U_{OUT}} \quad (40)$$

Para garantir que a aproximação $R_{14}=R_{23}$ é válida, medidas foram feitas com uma mesma solução padrão usando o resistor R_R exatamente como demonstrado na figura 14 e, posteriormente, o gerador de sinais foi ligado aos fios 1 e 2, enquanto a medida U_{OUT} foi feita entre os fios 3 e 4. A diferença entre as medidas não foi significativa (<1%), logo não é necessário um fator de correção para a medida de condutividade.

O suporte dos eletrodos foi baseado na geometria descrita em [2], de modo a reduzir a área efetiva dos eletrodos, como pode ser visto no esquema da figura 15. As cotas usadas estão descritas no desenho.

Figura 15 - Desenho do suporte de teflon para os eletrodos. Furação feita de modo a reduzir a área de contato dos eletrodos com o líquido, deixando o sistema mais próximo do ideal descrito por Van der Pauw, que supõe pontos infinitesimais de contato. Cotas em milímetros.

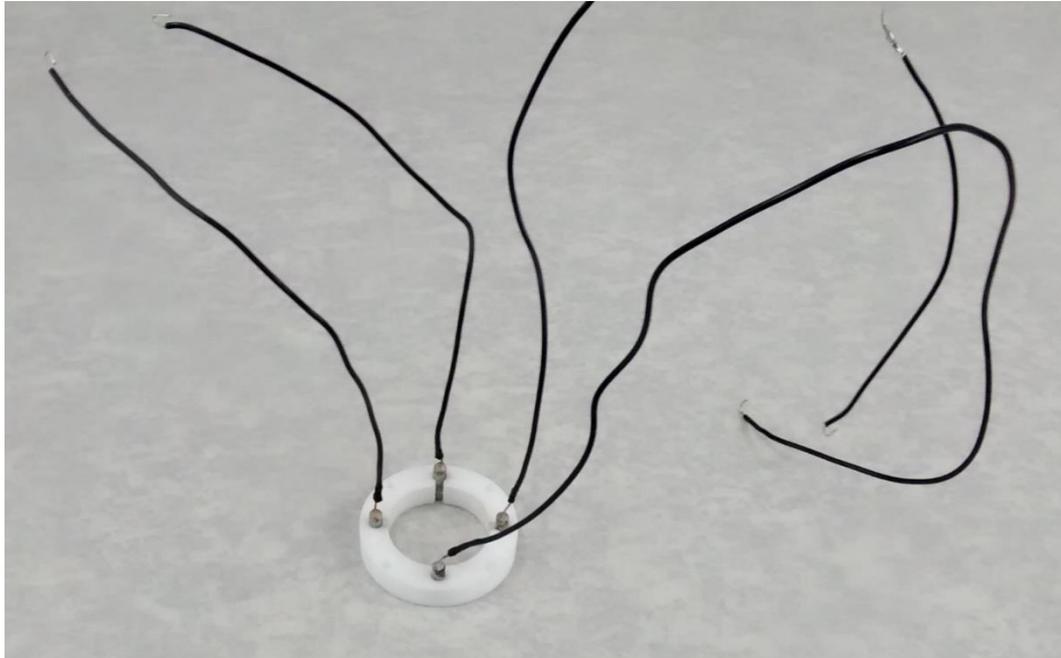


Fonte: Desenvolvido pelo Autor

Para a realização da medida, o suporte foi colocado em um béquer com a solução a ser medida. O nível da solução no béquer era de 10 mm, mesma altura do suporte, resultando em uma constante de célula de $0,22 \text{ cm}^{-1}$.

A fonte de tensão alternada utilizada foi um gerador de sinais Tektronix modelo AFG2000 e as medidas de tensão foram feitas em dois multímetros Fluke modelo 189. Para medidas de condutividade da ordem de mS/cm e considerando os resultados apresentados em [14], foi escolhido um resistor de precisão de 120Ω para o resistor R_R . A figura 16 mostra uma imagem do primeiro protótipo de condutímetro.

Figura 16 – Primeira construção do medidor de condutividade. Suporte de Teflon com altura de 1 cm e eletrodos de aço inox.



Fonte: Desenvolvido pelo Autor

4.1.1.3 Problemas encontrados no Protótipo 1

Com o protótipo 1, foi possível fazer algumas medidas, porém em pouco tempo os eletrodos oxidaram, comprometendo o valor medido e levando à construção do protótipo 2.

Figura 17 - Eletrodos de aço inox com coloração característica de material oxidado.



Fonte: Desenvolvido pelo Autor

4.1.2 Protótipo 2

Com base na experiência adquirida no protótipo 1, o material do eletrodo e o suporte foram melhorados, conforme descrito nas seções que seguem.

4.1.2.1 Materiais

Visto a necessidade de alteração do material do eletrodo, um segundo protótipo foi construído usando fios de cobre revestidos em ouro, já que a interação química do ouro com outros materiais é mais baixa que o aço inox.

4.1.2.2 Sistema de Medidas

O conceito do sistema de medidas não teve alteração para o protótipo 2, porém foi necessário ajustar o suporte do condutivímetro para o novo diâmetro dos eletrodos.

Como melhoria, também foi feita uma extensão do suporte para melhorar a fixação da estrutura, tornando-o mais robusto e reduzindo variações na medida devido ao mau posicionamento do suporte no béquer com solução.

Figura 18 – Protótipo 2, com fios de cobre revestido em ouro e hastes de teflon para melhoria de fixação.

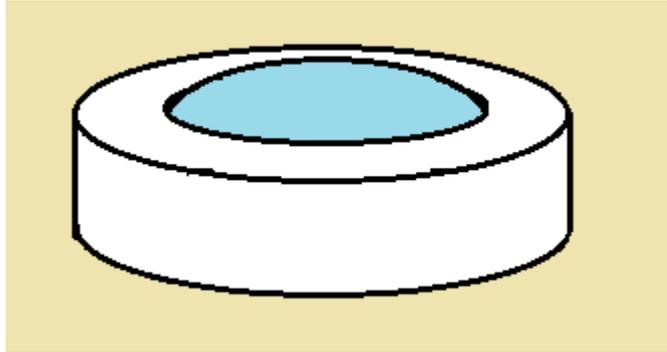


Fonte: Desenvolvido pelo Autor

4.1.2.3 Problema encontrado no protótipo 2

Nas medidas realizadas com o protótipo 2 foi verificado que devido à tensão superficial do líquido, a altura não estava uniforme, fazendo com que houvesse mais corrente passando entre os eletrodos que o suposto inicialmente.

Figura 19: Esquema exemplificando a altura do líquido que era maior no centro da circunferência do suporte.



Fonte: Desenvolvido pelo Autor

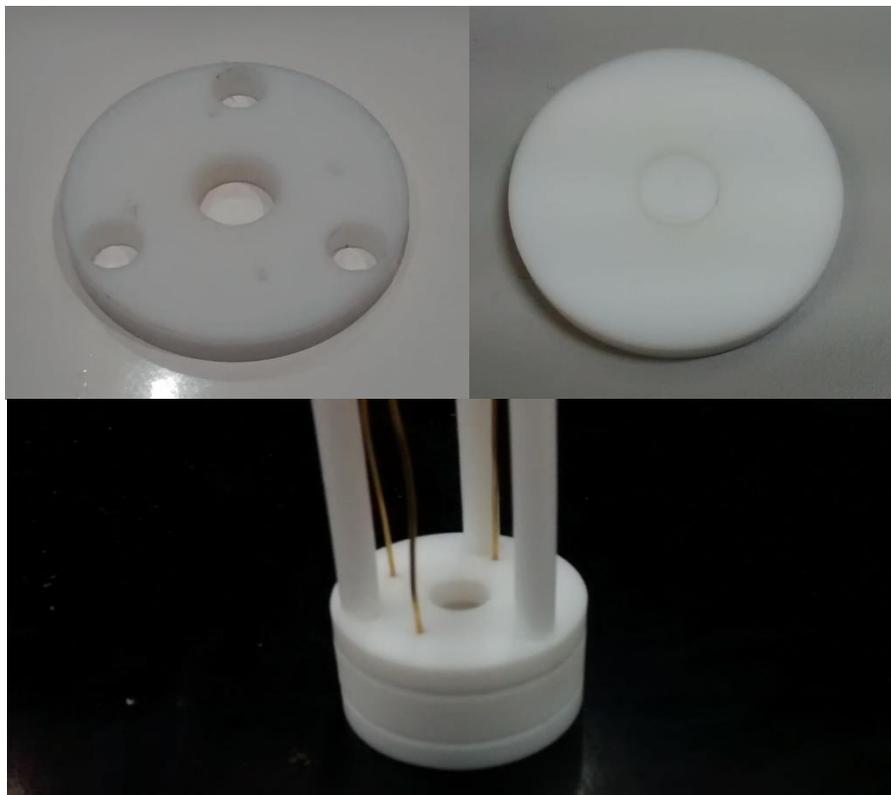
4.1.3 Protótipo 3

O protótipo 3 teve como objetivo manter o nível do eletrólito mais próximo da altura de 1 cm, valor definido para o cálculo da constante de célula.

4.1.3.1 Sistema de Medidas

Foram projetadas duas tampas de teflon, uma superior e outra inferior, de modo a limitar o caminho da corrente e tornando, assim, a espessura mais uniforme.

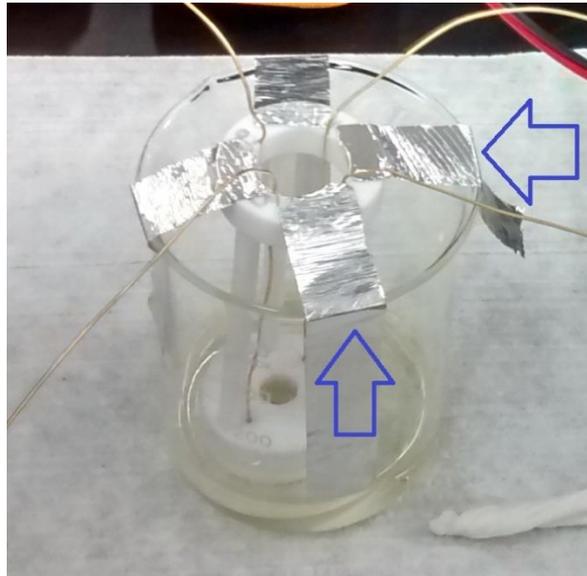
Figura 20 – Tampas superior e inferior e célula montada.



Fonte: Desenvolvido pelo Autor

Para usar o medidor é necessário colocá-lo em um recipiente (foi usado um copo béquer) e prendê-lo com fita, de modo que ele não se movimente durante a medida, conforme pode ser visto na figura 21. As fitas adesivas não precisam necessariamente ser de alumínio, como a usada na figura.

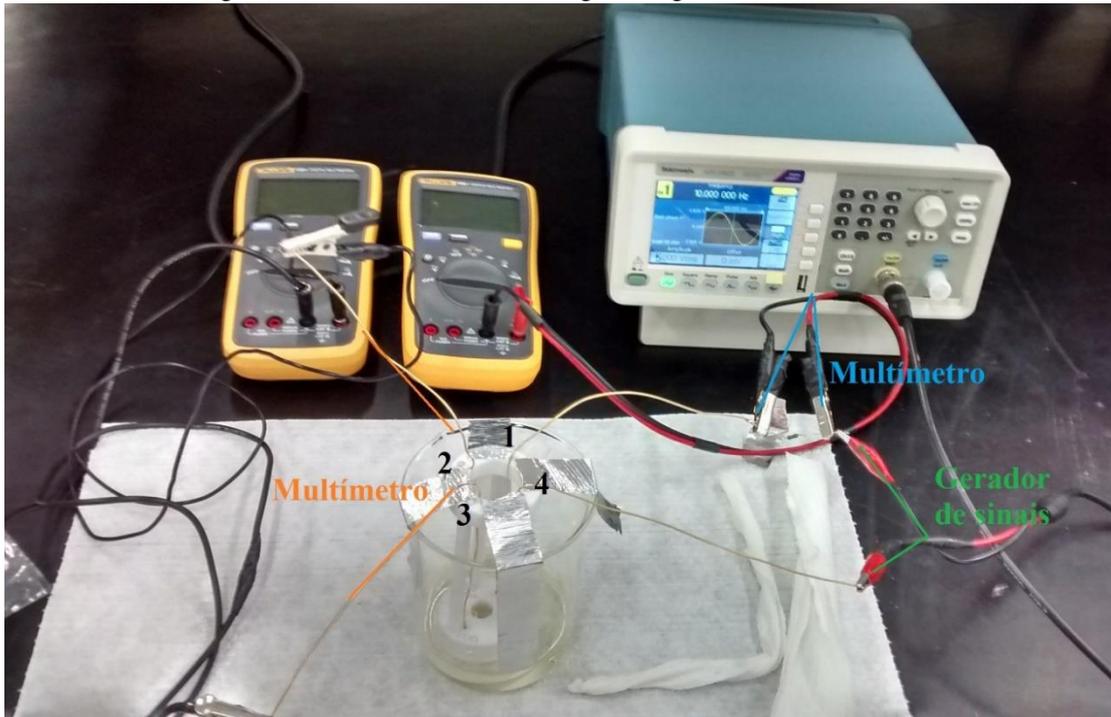
Figura 21 – Condutivímetro de Van der Pauw posicionado no copo béquer e preso com fitas.



Fonte: Desenvolvido pelo Autor

Os contatos devem ser ligados com base no esquema da figura 14. A figura 22 mostra o protótipo ligado aos equipamentos.

Figura 22 – Condutivímetro VDP ligado ao gerador de sinais e multímetros.



Fonte: Desenvolvido pelo Autor

Para as medidas em temperatura, o eletrólito deve ser aquecido em Banho Maria com MEG (monoetileno glicol) para que o aquecimento seja mais homogêneo. A figura 23 mostra os copos presos na haste.

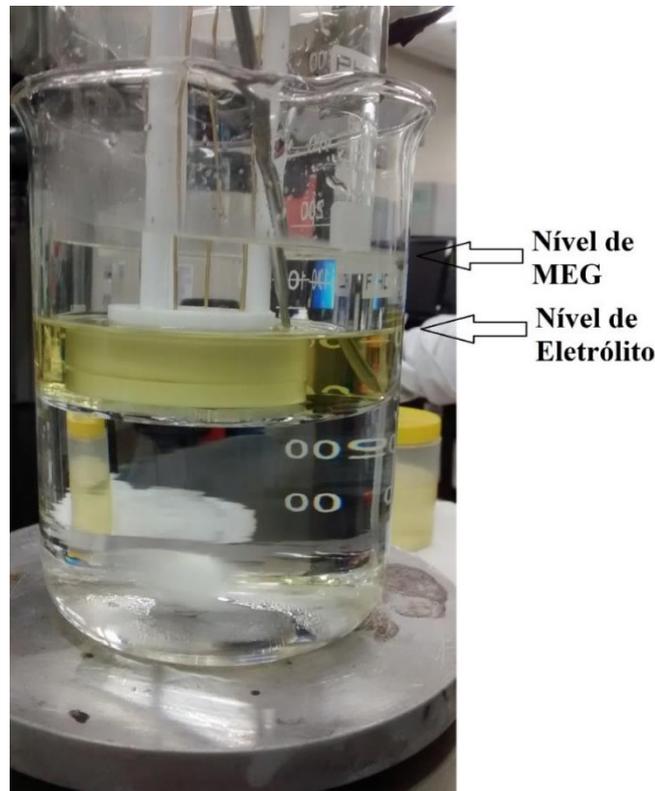
Figura 23 – Aquecimento do eletrólito em Banho Maria.



Fonte: Desenvolvido pelo Autor

O nível de MEG deve ser ajustado de modo que o MEG cubra, em altura, o eletrólito a ser aquecido. O nível de eletrólito deve coincidir com a altura do suporte, com exceção da tampa superior, conforme figura 24.

Figura 24 – Relação entre o nível do MEG e do eletrólito a ser aquecido e medido.



Fonte: Desenvolvido pelo Autor

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

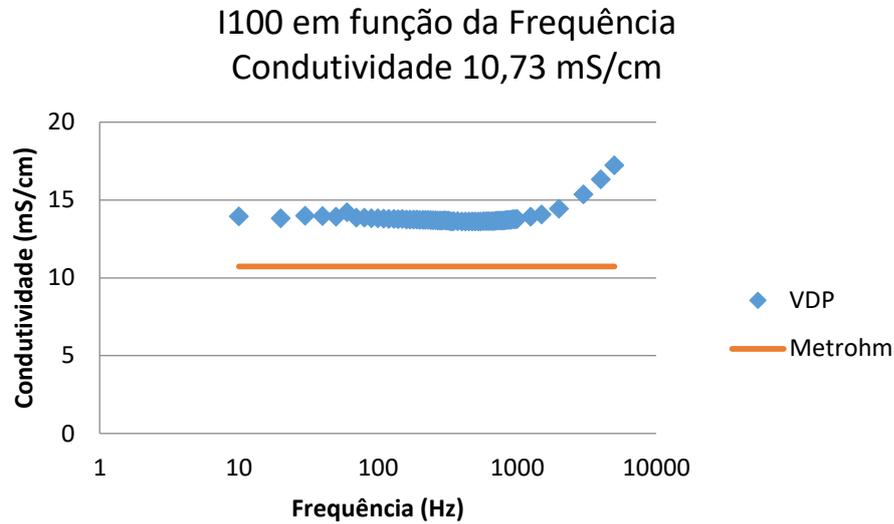
Todas as medidas foram realizadas no laboratório da empresa Epcos do Brasil. O gerador de sinais e multímetros fazem parte dos equipamentos de uso comum do laboratório. Foram realizadas medidas variando a frequência e amplitude da tensão AC do gerador de sinais, de modo a escolher os parâmetros de operação. O instrumento foi calibrado considerando valores de condutividade medidos com o condutivímetro da empresa Metrohm (usado no laboratório da empresa Epcos do Brasil para medidas de condutividade em temperaturas de até 50 °C).

5.1 MEDIDAS COM DIFERENTES FREQUÊNCIAS

Inicialmente os eletrólitos foram medidos em função da frequência aplicada no gerador de sinais. Para todas as medidas a amplitude da tensão AC aplicada foi de 2,5 V. No medidor de condutividade comercial da empresa Metrohm, que foi usado como valor de referência de condutividade, não é possível alterar a frequência usada na medida, portanto o valor Metrohm

mostrado nos gráficos é apenas de referência e não representa um valor em função da frequência.

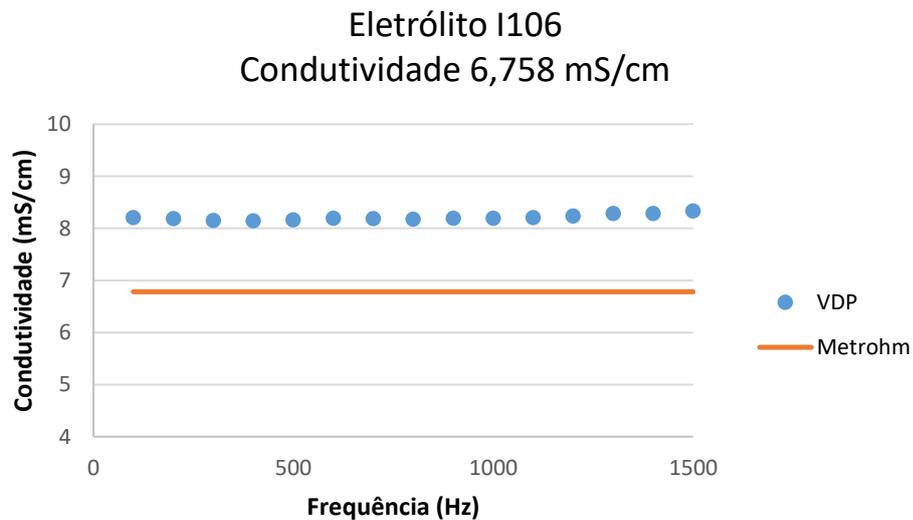
Figura 25 – Gráfico da condutividade do eletrólito I100 em função da frequência. A reta Metrohm é apenas para referência, não representando um valor em função da frequência.



Fonte: Desenvolvido pelo Autor

É possível observar na figura 25 que há um pico em torno de 60 Hz, que se deve a ruído causado pela rede. Optamos por não usar frequências muito próximas a esse valor. Podemos ver também que há um intervalo bastante estável entre 100 e 1000 Hz.

Figura 26 – Gráfico da condutividade do eletrólito I106 em função da frequência. A reta Metrohm é apenas para referência, não representando um valor em função da frequência.



Fonte: Desenvolvido pelo Autor

No gráfico da figura 26, já foi utilizado um intervalo mais restrito de frequências, visto que os extremos foram eliminados na primeira medida. Para o eletrólito I106, o intervalo entre 100 Hz e 1000 Hz também se mostra estável, portanto a frequência escolhida para as medidas foi 500 Hz.

Segue abaixo na tabela 4 dados usados para o gráfico da figura 26. A condutividade foi calculada usando a equação 40.

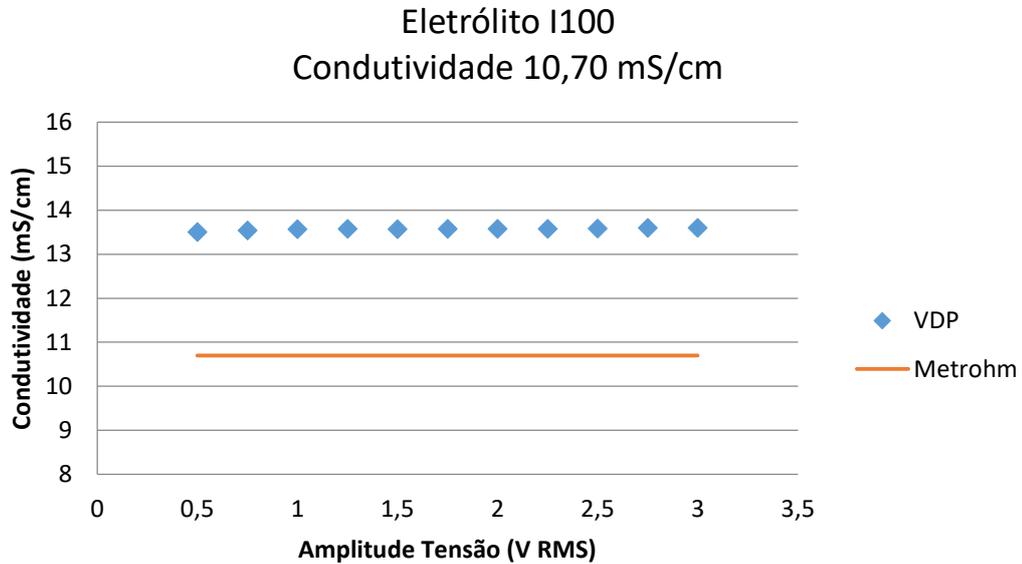
Tabela 4 – Valores de tensão medidos e condutividade calculada com a equação 40 para o eletrólito I106 em função da frequência.

Frequência (Hz)	U_R (mV)	V_{OUT} (mV)	Condutividade (mS/cm)
100	674	151	8,21
200	730	164	8,18
300	758	171	8,15
400	775	175	8,14
500	786	177	8,16
600	793	178	8,19
700	797	179	8,19
800	800	180	8,17
900	802	180	8,19
1000	802	180	8,19
1100	803	180	8,20
1200	802	179	8,24
1300	802	178	8,28
1400	802	178	8,28
1500	793	175	8,33

5.2 MEDIDAS COM DIFERENTES AMPLITUDES DE AC

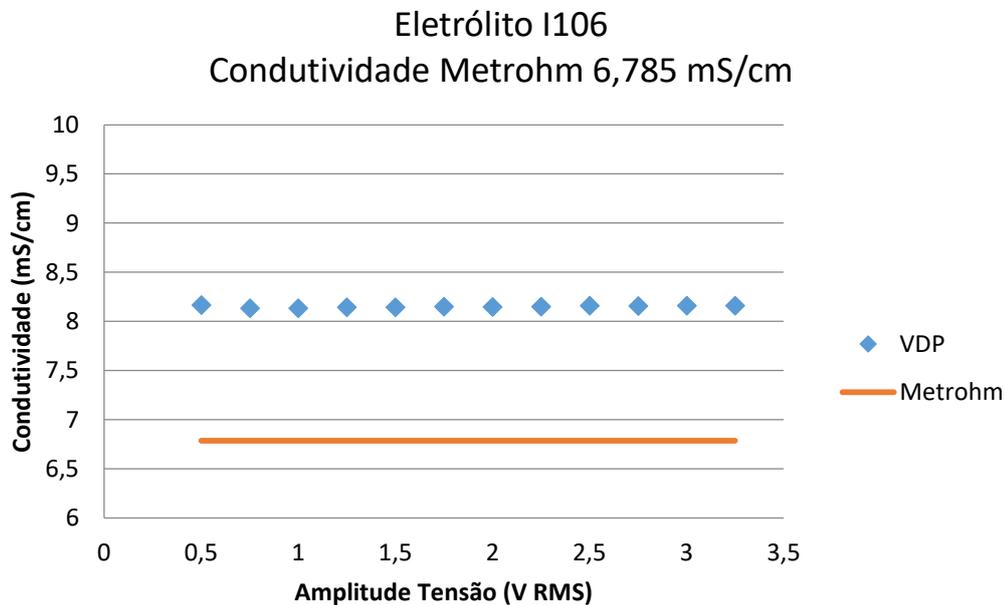
Abaixo estão os resultados obtidos para as medidas em função da amplitude da tensão AC aplicada. Para todas as medidas foi usada a frequência de 500 Hz. Para o medidor de condutividade Metrohm não foi encontrada especificação de tensão utilizada. A reta com o valor de condutividade medido (em uma única tensão) foi adicionada para referência.

Figura 27 – Gráfico da condutividade do eletrólito I100 em função da amplitude da tensão alternada aplicada. A reta Metrohm é apenas para referência, não representando um valor em função da tensão.



Fonte: Desenvolvido pelo Autor

Figura 28 – Gráfico da condutividade do eletrólito I106 em função da amplitude da tensão alternada aplicada. A reta Metrohm é apenas para referência, não representando um valor em função da tensão.



Fonte: Desenvolvido pelo Autor

A tabela 5 mostra os dados usados para o gráfico da figura 28.

Tabela 5 – Medidas de tensão em função da amplitude de tensão AC aplicada pelo gerador de sinais. Esses dados foram utilizados para o gráfico da figura 28.

Tensão (V)	V _R (mV)	V _{OUT} (mV)	Condutividade (mS/cm)
0,5	131	29,5	8,16
0,75	211	47,7	8,13
1	296	66,9	8,14
1,25	380	85,8	8,14
1,5	462	104,3	8,14
1,75	543	122,5	8,15
2	623	140,6	8,15
2,25	703	158,6	8,15
2,5	785	176,9	8,16
2,75	865	195	8,16
3	946	213,2	8,16
3,25	1027	231,4	8,16

Pode-se notar que o valor da condutividade calculado não varia consideravelmente no intervalo de amplitudes de tensão que foi testado. O valor da tensão foi escolhido como 2,5 V, que não está nos extremos de operação do gerador de sinais e também propicia valor de medida de tensão não muito baixo, que estaria próximo ao limite inferior de medida do multímetro.

5.3 COMPARAÇÃO COM O MEDIDOR COMERCIAL EM BAIXAS TEMPERATURAS

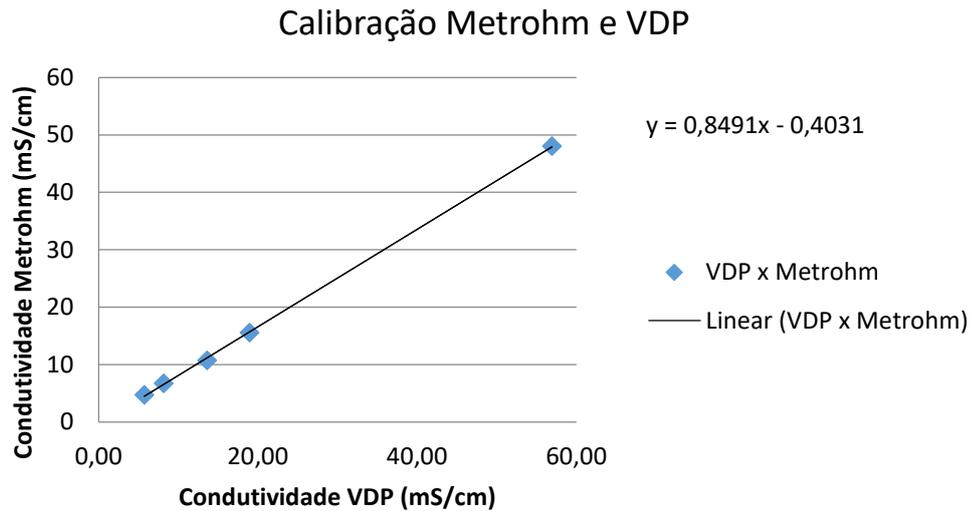
Foram escolhidos cinco eletrólitos com condutividades intermediárias dentro do intervalo de interesse para as medidas. Foram feitas medidas em temperatura ambiente (25 °C) na frequência 500 Hz e amplitude de tensão AC de 2,5 V. Os resultados são mostrados na tabela 6.

Tabela 6 – Comparação entre condutividades medidas com o Condutímetro comercial (Metrohm) e o protótipo (VDP) para diferentes eletrólitos em temperatura ambiente.

Eletrólito	Cond. Metrohm	Cond. VDP	Razão VDP/ Metrohm
I104	4,73	5,77	1,22
I106	6,758	8,16	1,21
I100	10,73	13,6	1,27
I192	15,59	19,0	1,22
I142	48,02	56,9	1,19

Podemos ver que o valor medido com o condutivímetro VDP é sempre maior que o valor de referência medido com o Metrohm. Isso pode ocorrer devido ao volume efetivo da célula não ser exatamente igual ao calculado, visto que ele depende do nível de líquido na célula. Propomos então uma calibração para deixar o valor mais próximo do de referência, conforme pode ser visto na figura 29.

Figura 29 – Relação entre as medidas feitas com o Condutivímetro comercial (Metrohm) e o protótipo (VDP).

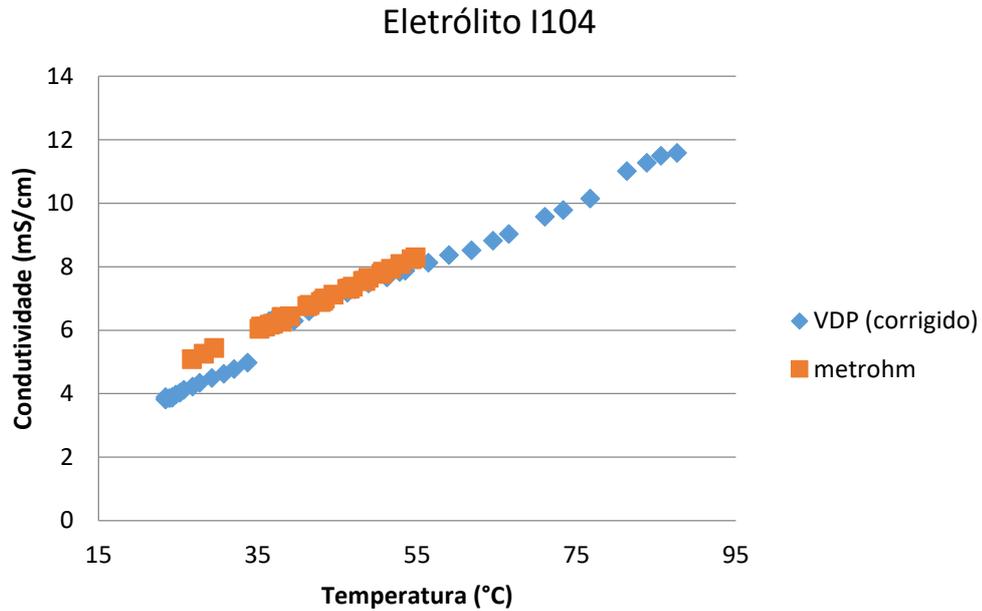


Fonte: Desenvolvido pelo Autor

5.4 MEDIDAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Para as medições em função da temperatura, o eletrólito foi aquecido conforme descrito em 4.1.3.1. A figura 30 mostra medições feitas com o condutivímetro VDP, com valor já corrigido pela calibração da figura 29 e com o condutivímetro comercial Metrohm (o último com temperaturas até 50°C) para o eletrólito I104.

Figura 30 – Medidas de condutividade em função da temperatura para o eletrólito I104.

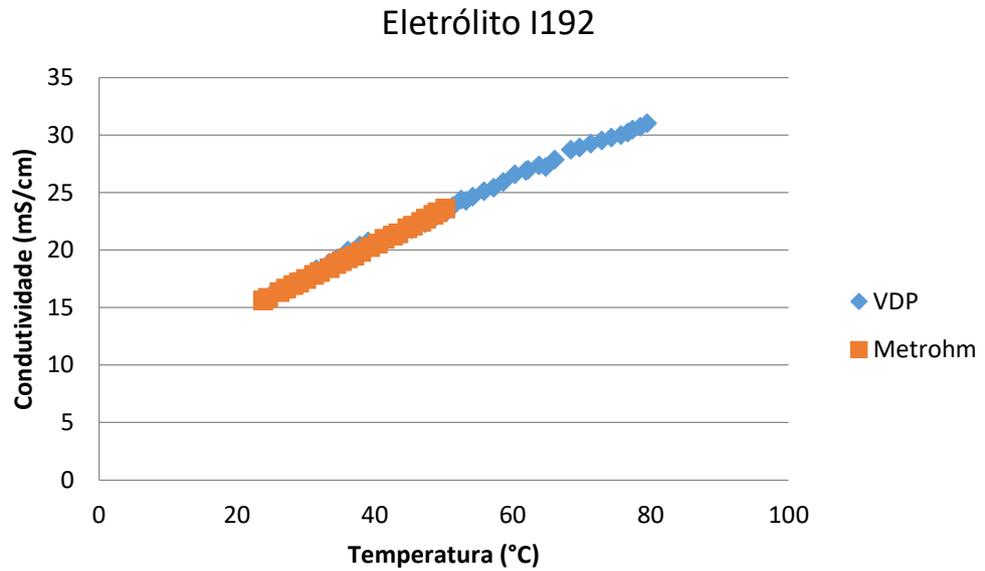


Fonte: Desenvolvido pelo Autor

Acreditamos que a diferença nos valores encontrados para temperaturas mais baixas se deve à não uniformidade de temperatura no líquido e a rapidez em que a temperatura sobe inicialmente, devido ao gradiente de temperaturas (temperatura do prato quente foi definida em 200 °C).

Buscando deixar o aquecimento mais uniforme, para a próxima medida foi feito um aumento gradual da temperatura do prato quente. Ele foi primeiro configurado para 60°C e depois a temperatura foi aumentada em degraus de 10 °C até o término da medida. A figura 31 mostra a medida feita usando o eletrólito I192.

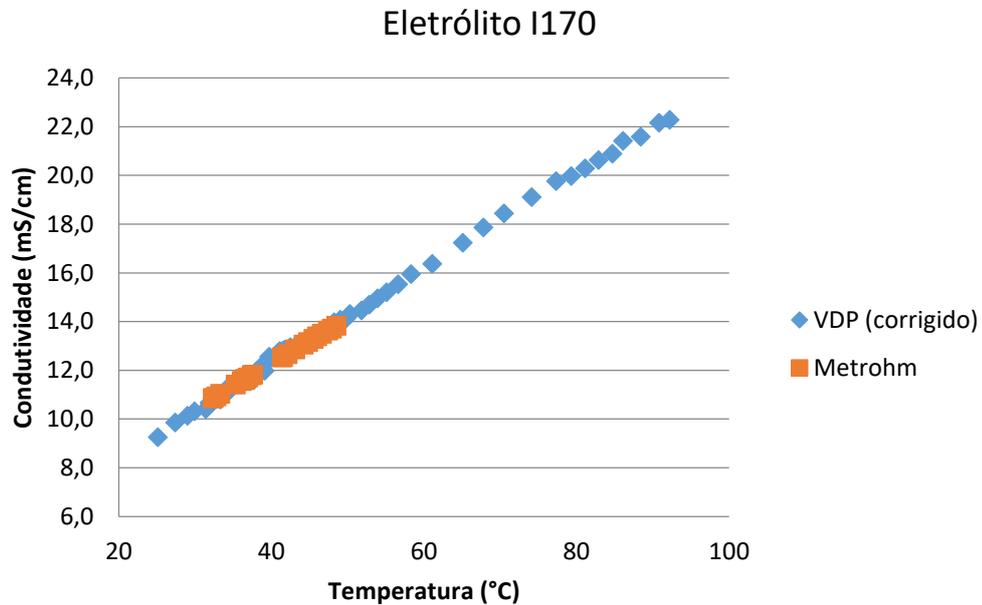
Figura 31 – Medidas de condutividade em função da temperatura para o eletrólito I192.



Fonte: Desenvolvido pelo Autor

Mais uma medida foi feita em função da temperatura com o eletrólito I170. O resultado pode ser visto na figura 32.

Figura 32 – Medidas de condutividade em função da temperatura para o eletrólito I170.



Fonte: Desenvolvido pelo Autor

Os dados usados para a figura 32 podem ser vistas na tabela 7.

Tabela 7 – Medidas em função da temperatura para o eletrólito I170. Dados usados para a construção do gráfico da figura 32.

Temperatura Metrohm	Condutividade Metrohm	Temperatura VDP	U_R	U_{OUT}	Condutividade VDP	Condutividade VDP corrigida
32,3	10,86	25,1	984	159	11,4	9,3
32,4	10,87	27,4	1000	152	12,1	9,9
32,8	10,94	29	1013	150	12,4	10,1
33,3	11,04	29,9	1023	149	12,6	10,3
35,3	11,42	31,4	1032	149	12,7	10,4
36,1	11,57	31,9	1043	147	13,0	10,7
36,5	11,63	32,8	1050	146	13,2	10,8
36,6	11,64	33,3	1055	147	13,2	10,8
36,5	11,63	33,5	1058	146	13,3	10,9
36,5	11,63	34,1	1062	144	13,6	11,1
36,9	11,71	34,6	1064	143	13,7	11,2
37,4	11,8	34,5	1068	142	13,8	11,3
37,6	11,83	34,5	1070	142	13,9	11,4
41,4	12,53	37,6	1099	143	14,1	11,6
41,5	12,55	38,1	1103	139	14,6	12,0
42,1	12,67	38,5	1107	138	14,7	12,1
43,1	12,86	39,1	1119	141	14,6	12,0
44,2	13,06	39,9	1125	136	15,2	12,5
44,8	13,17	39,7	1129	136	15,3	12,6
45,5	13,3	41,1	1137	135	15,5	12,7
46	13,4	41,1	1142	135	15,6	12,8
46,6	13,51	41,7	1138	134	15,6	12,9
47,4	13,63	41,5	1143	135	15,6	12,8
47,9	13,72	42,5	1146	134	15,7	12,9
48,5	13,83	43,2	1150	134	15,8	13,0
		44,8	1157	133	16,0	13,2
		45,8	1169	132	16,3	13,4
		47,2	1179	131	16,5	13,6
		47,8	1185	130	16,8	13,8
		48,2	1188	129	16,9	14,0
		49	1197	129	17,1	14,1
		49,8	1202	129	17,1	14,1
		50,3	1207	128	17,3	14,3
		51,8	1219	128	17,5	14,5
		52,8	1229	127	17,8	14,7
		53,9	1240	126	18,1	15,0
		55,1	1250	125	18,4	15,2
		56,6	1266	124	18,8	15,5
		58,3	1289	123	19,3	16,0
		61,1	1311	122	19,8	16,4
		65,1	1345	119	20,8	17,2

67,8	1369	117	21,5	17,9
70,5	1389	115	22,2	18,5
74,1	1413	113	23,0	19,1
77,3	1434	111	23,8	19,8
79,3	1449	111	24,0	20,0
81,1	1458	110	24,4	20,3
82,9	1469	109	24,8	20,6
84,7	1474	108	25,1	20,9
86,1	1482	106	25,7	21,4
88,4	1493	106	25,9	21,6
90,8	1504	104	26,6	22,2
92,2	1526	105	26,7	22,3

6 CONCLUSÃO

Os gráficos das figuras 30, 31 e 32 mostram comportamento linear para a condutividade em função da temperatura, o que está de acordo com medidas de condutividade de eletrólitos usados em capacitores de tensão baixa. Apesar da tendência estar de acordo com o esperado, as medidas individuais não apresentam grande estabilidade, tornando o equipamento próprio para uma caracterização de comportamento da condutividade em função da temperatura, porém não para estabelecer valores individuais.

6.1 REVISÃO DOS OBJETIVOS

Consideramos que o objetivo de caracterizar o comportamento da condutividade de eletrólitos usados em capacitores eletrolíticos em função da temperatura foi alcançado, embora não tenha sido possível chegar aos 125°C. O valor máximo de temperatura alcançado foi de 92°C. Isso se deve ao longo tempo que é necessário para a obtenção de uma medida estável com relação à temperatura.

O método de quatro pontas de Van der Pauw se mostrou viável para medida de condutividade de líquidos, bem como a célula de condutividade com constante de célula de 0,22 cm⁻¹ para a faixa de condutividades medida.

6.2 PONTOS FORTES DO INSTRUMENTO

Esse protótipo se mostrou viável para medidas em altas temperaturas, demonstrando comportamento linear em função da temperatura, similar ao esperado para eletrólitos usados em capacitores para aplicações em tensão baixa.

Para a construção do instrumento de medida, não foi necessário investimento, visto que os equipamentos de medida (gerador de sinais e multímetros) estavam disponíveis no laboratório da empresa Epcos do Brasil, os fios são de uso comum na empresa e o teflon para o suporte foi doação do Laboratório de Microeletrônica do Campus do Vale - UFRGS.

6.3 PONTOS FRACOS DO INSTRUMENTO

O instrumento não é preciso, tendo diversos fatores influenciando medida a tornando instável. Alguns desses fatores são o nível do eletrólito na célula, o alinhamento do béquer no suporte e a medição de temperatura.

O suporte de teflon não favorece a troca de calor entre o eletrólito dentro e fora da célula, o que torna o processo de aquecimento bastante lento.

6.4 OPORTUNIDADES DE MELHORIA

Para tornar a medida de condutividade mais prática, poderia ser criado um sistema automático para a coleta de dados de temperatura e tensão e cálculo do valor da condutividade, já com a correção da calibração.

Para viabilizar medidas em temperaturas mais altas, a célula de condutividade poderia ser reprojetaada com furações, de modo a facilitar a troca de calor com o ambiente.

REFERÊNCIAS

- [1] TDK EPCOS. Aluminum electrolytic Capacitors Data Book. 2015
- [2] MORON, Z. Investigations of Van der Pauw method applied for measuring electrical conductivity of electrolyte solutions. Polônia: Elsevier, 2002.
- [3] TDK EPCOS. Aluminum Electrolytic Capacitors – Automotive Capacitor Designs for Applications in Harsh Environments. 2015. Disponível em: <https://en.tdk.eu/download/173632/7a81baf4ab884c3f4bc3dfb881415101/aluelko-automotive-harsh-environments-pb.pdf>, acesso em 27/08/2016
- [4] METROHM, Conductivity measuring cell, $c = 0.5 \text{ cm}^{-1}$ with Pt1000 for 912/914. Disponível em: <http://www.metrohm.com/en/products/ph-ion-measurement/912-913-914-ph-cond-meters/%7B1B08F730-0F46-447F-AE7C-B30477F3E257%7D>, acesso em 27/08/16
- [5] NOVA TÉCNICA, NT CVP – Condutivímetro portátil microprocessado. Disponível em: <http://www.novatecnica.com.br/index.php/medidores/nt-cvp-condutivimetro-portatil-microprocessado-detail.html>, acesso em 27/08/16
- [6] DELTA OHM, SPT10G - Conductivity and temperature combined probe. Disponível em: <https://www.doblx.com/probes/spt10g-conductivity-and-temperature-combined-probe>, acesso em 27/08/16
- [7] BOTH, J. The Modern Era of Electrolytic Capacitors. Germany: IEEE Electrical Insulation Magazine, 2015.
- [8] PILLA, L. Físico Química II: equilíbrio entre fases, soluções líquidas e eletroquímica. 2ª ed. Porto Alegre: Editora da UFGRS, 2010.
- [9] BARRON, J.; ASHTON, C. The Effect of Temperature on Conductivity Measurement. Irlanda, 2011.
- [10] METTLER TOLEDO. A Guide to conductivity Measurement: Theory and Practice of Conductivity Applications. Suíça, 2013.
- [11] RADIOMETER ANALYTICAL - Conductivity, Theory and Practice – Radiometer Analytical. França, 2004.
- [12] PAUW, V. A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape. Philips Technical Review, 1958.

[13] SZCZEPANIK, Z; RUCKI, Z; MORON, Z. Finite-Element Analysis of the Electric Field Distribution in Conductance Cell – IEEE Transactions on instrumentation and measurement. 2003.

[14] ZHANG, B. System for Absolute Measurement of Electrolytic Conductivity in Aqueous Solutions Based on Van der Pauw's Theory. China: Measurement Science and Technology, 2014.

[15] LEITE, G. Controle das propriedades Ópticas e elétricas do ITO por bombardeamento com Íons. Dissertação de Mestrado. Porto Alegre (Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul), 2015.