

INSTRUMENTAÇÃO INDUSTRIAL – CONDUTIVIDADE, PH, OXIGÉNIO

Os analisadores de processo são basicamente constituídos pelo elemento sensor e o transdutor. O elemento sensor - é sensível ao meio e gera um sinal eléctrico - é a parte básica do analisador e determina a natureza, a selectividade e a sensibilidade do mesmo. O transdutor lê a resposta do elemento sensor e converte-a numa variável interpretável e quantificável.

Existe no mercado uma grande variedade de analisadores, que podem classificar-se segundo os princípios utilizados na medição: os analisadores electroquímicos, grupo que inclui os analisadores de condutividade, de pH, e os analisadores de oxigénio.

Com os avanços tecnológicos contínuos, os analisadores de processo são cada vez mais sensíveis, mais robustos e, ao mesmo tempo, mais fáceis de utilizar.

MEDIÇÃO DE CONDUTIVIDADE

A **condutividade electrolítica** é a capacidade de uma solução aquosa para conduzir uma corrente eléctrica. A água desionizada praticamente não conduz a corrente eléctrica mas, se dissolverem minerais sólidos aumenta a sua capacidade de condução. Estes sólidos ao se dissolverem separam-se em iões positivos (aniões) e negativos (catiões) em equilíbrio com o meio.

Os iões são susceptíveis de se deslocarem sob a acção de um campo eléctrico e também de se combinarem com outros iões para formar novos iões ou novas moléculas. A condutividade dos iões depende da sua concentração e da sua mobilidade, de tal modo que dois eléctrodos sob tensão submergidos num líquido, em que existe um sal em solução, por exemplo ClNa, produzirão o fenómeno seguinte:

Os iões positivos Na^+ emigrarão para o eléctrodo negativo, enquanto que os iões negativos Cl^- serão atraídos para o eléctrodo positivo. Ao chegarem aos eléctrodos os iões adquirem cargas de sinal contrário e neutralizam-se. Deste modo estabelece-se uma corrente através da solução e do circuito eléctrico exterior que depende de:

1. Número e tipo de iões presentes na solução;
2. Área efectiva dos eléctrodos;
3. Diferença de potencial e distância entre os eléctrodos;
4. Temperatura da solução.

Portanto, se numa solução de um dado produto químico se mantém constante os pontos 2, 3, e 4, a condutividade da solução dependerá unicamente do número e tipo de iões.

A **condutividade eléctrica específica** define-se como o recíproco da resistência em ohms, medida entre duas faces opostas de um cubo de 1 cm de lado, submergido numa solução. A unidade é o mho ou siemens que é a condutância de uma solução que, com uma diferença de potencial de 1 volt entre as faces dos eléctrodos, dá lugar à circulação de uma corrente de 1 ampere. Como esta unidade é demasiado grande empregam-se o mS/cm e o $\mu S/cm$ (Tabela 1).

Resistência específica Ohms/cm	100 MEG	10 MEG	1000 k	100 k	10 k	1000	100	10	1
Condutividade específica Micromhos/cm	0,01	0,1	1	10	100	1000	10 k	100 k	1000 k
	Água ultrapura		Água destilada	Água		0,05%NaCl	Água de mar		30% H_2SO_4
	k=1000 MEG=1milhão								

Tabela 1 - Valores de condutividade de várias soluções aquosas

O sistema de medida consiste em dois equipamentos: **um transmissor e um sensor**, também conhecido como célula de medida. A constante da célula é normalmente uma potência de dez (0,01 ; 0,1 ; 1,0 ; entre outros) e vem equipada com um sensor de temperatura para compensação do valor da solução à temperatura *standard* de 25° C. O circuito de entrada do transmissor é um circuito em ponte de wheatstone de corrente alternada, a fim de evitar o efeito de polarização dos eléctrodos da célula (Figura 1).



Figura 1 - Alguns modelos de células de condutividade e transmissor com indicação local.

A Figura 2 mostra um circuito primitivo de medida formado por dois eléctrodos (célula) e ponte de Wheatstone. Os modernos analisadores podem estar equipados com uma indicação local de condutividade e temperatura e com uma saída analógica de 4 ~ 20 mA DC para uma leitura remota e digital para alarmes e/ou controlo.

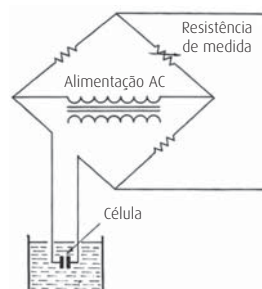


Figura 2 - Medição de condutividade por ponte de Wheatstone.



MEDIÇÃO DE PH

O pH é a medida da acidez ou alcalinidade da água. O seu valor exprime-se pelo logaritmo do inverso da concentração de iões H^+ expressa em moles/litro.

$$pH = \log \left(\frac{1}{H^+} \right) \text{ ou } pH = -\log (H^+)$$

A água pura neutra tem uma concentração de iões de hidrogénio de 10^{-7} moles/litro. Portanto o valor de pH será:

$$pH = -\log (10^{-7}) = 7$$

Uma solução ácida tem uma maior concentração de iões de hidrogénio que a água pura e, por isso o valor de pH será menor do que 7. Numa solução básica (alcalina) ocorre o inverso e o valor de pH será maior do que 7. As medidas práticas do pH encontram-se entre os valores 0 ~ 14.

A Tabela 2 mostra as concentrações de vários tipos de soluções com o correspondente valor de pH.

Na medição do pH podem utilizar-se vários métodos, entre os quais o mais exacto e versátil de aplicação industrial é o sistema de eléctrodo de vidro (Figura 3). O **eléctrodo de vidro** (Figura 4) consiste num tubo de vidro fechado no seu extremo inferior com uma membrana de vidro especialmente sensível aos iões de hidrogénio. No interior desta membrana encontra-se uma solução tampão de cloreto, de pH constante, dentro da qual está imerso um fio de prata recoberto de cloreto de prata (AgCl). Ao ser introduzido um eléctrodo numa solução desenvolve-se um potencial relacionado directamente com a concentração de iões de hidrogénio. Isto é, se esta concentração é maior do que a do interior do eléctrodo, existe um potencial positivo, mas se é menor o potencial é negativo.

pH	Concentração H^+ Mols/litro	Concentração H^- Mols/litro	pH de produtos alimentares correntes	pH d e vários produtos químicos a 25° C
0	1	0,000000000000001		---
1	0,1	0,00000000000001		---
2	0,01	0,0000000000001		---
3	0,001	0,000000000001	Limão	---
Ácida	4	0,0001	Laranja	---
	5	0,00001	Cerveja	---
	6	0,000001	Queijo	---
Neutra	7	0,0000001	Leite	---
	8	0,00000001	Água	---
	9	0,000000001	potável	---
Básica	10	0,0000000001	Plasma	---
	11	0,00000000001	sanguíneo	---
	12	0,000000000001		---
	13	0,0000000000001		---
	14	0,00000000000001		---

Tabela 2 - Valores de pH de várias soluções



Figura 3 - Alguns modelos de eléctrodos de pH.

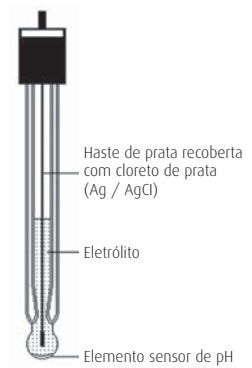


Figura 4 - Eléctrodo de medida.

Este potencial varia muito com a temperatura, sendo de 54,2 mV a 0° C e de 74 mV a 100° C por unidade de pH. Para medir o potencial desenvolvido no eléctrodo de vidro é necessário dispôr na solução de um segundo eléctrodo ou **eléctrodo de referência** (Figura 5). Este, além de fechar o circuito, fornece um potencial constante que serve de referência para medir o potencial variável do eléctrodo de vidro. O eléctrodo de referência contém uma célula interna formada por um fio de prata recoberto com cloreto de prata em contacto com um electrólito de cloreto de potássio. Este electrólito está em contacto com a solução a medir através de uma união líquida. Deste modo, a célula interna do eléctrodo permanece em contacto com uma solução que não varia de concentração e que, portanto, proporciona uma referência estável de potencial.

Os eléctrodos de vidro e de referência podem estar contidos no mesmo invólucro, passando a chamar-se **eléctrodo combinado** (Figura 6). Em utilizações difíceis, como líquidos muito aderentes e sólidos em suspensão, há no mercado sistemas de lavagem automática do eléctrodo combinado, por ultra-sons, jacto de água ou escova de limpeza mecânica.

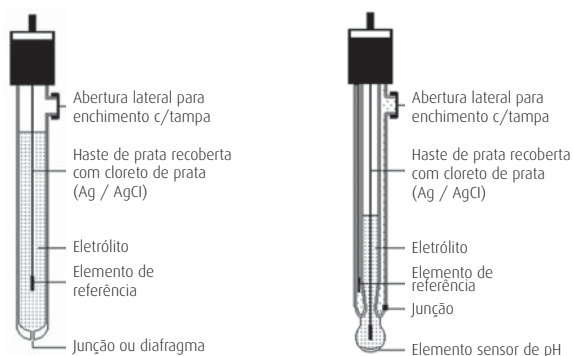


Figura 5 - Eléctrodo de referência.

Figura 6 - Eléctrodo combinado.

A **variação da temperatura** influencia a medição do pH. Na Figura 7 pode observar-se esta influência. Como no instrumento de indicação ou registo ou controlo, a medida realiza-se em unidades de pH em vez de mV, é necessário compensar a influência das variações da temperatura na solução de ensaio. De assinalar que o compensador somente ajusta a relação tensão - temperatura do eléctrodo de vidro e que apenas assegura a medida do pH real da solução à sua temperatura real. Não detecta as variações do pH de cada solução com a temperatura, que têm uma lei diferente para cada solução e para o qual seria necessário desenhar um compensador especial para cada uma delas.

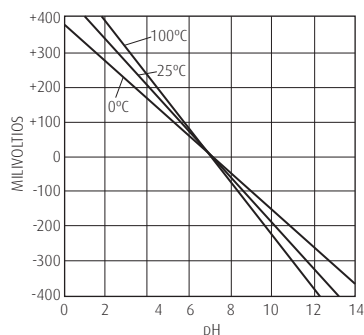


Figura 7 - Variação da relação mV/pH em função da temperatura: - 0,2 mV/pH° C.

Assim, a medida de pH é apenas válida na temperatura a que se encontra a solução.

A **exactidão** dos analisadores de pH é da ordem de ± (0,25 ~ 1)% de FS.

MEDIÇÃO DE OXIGÉNIO (O₂)

Na indústria, a necessidade de medir e mesmo controlar o teor de oxigénio da mistura de gases de combustão de equipamentos de queima, como caldeiras de produção de vapor, fornos de processos, incineradores, entre outros, é importante por razões de segurança e eficiência. Dos vários tipos de analisadores de O₂ existentes no mercado, para estas aplicações, vamos estudar a célula de zircónia (Figura 8).



Figura 8 - Sonda de oxigénio com célula de zircónia.

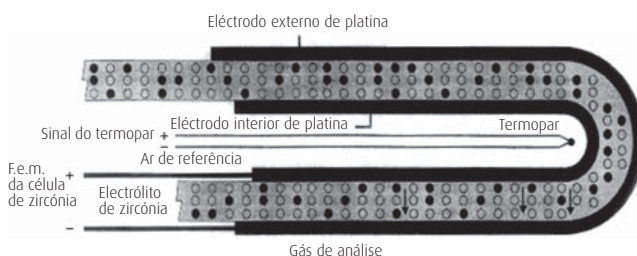


Figura 9 - Secção transversal ampliada representando o substrato de zircónia

O princípio de funcionamento da **célula de zircónia** é o seguinte (Figura 9): a altas temperaturas o elemento zircónia, como um electrólito sólido, é um condutor de iões de oxigénio. Eléctrodos de platina em ambas as superfícies, interna e externa do electrólito zircónia, promovem uma superfície catalítica para a transformação de moléculas de oxigénio (O₂) em iões de oxigénio (O⁻), os quais se movem através do electrólito e se recombinam no eléctrodo oposto.

O movimento dos iões de oxigénio produz uma f.e.m. nos eléctrodos de platina, a qual é função da diferença de concentração de oxigénio entre a superfície do ar de referência e a superfície do gás de análise. Esta f.e.m. é expressa pela equação de Nernst:

$$E = 0,0215 \times T \times \ln \left(\frac{O_2 (ref.)}{O_2 (forno)} \right)$$

em que:

E - f.e.m. nos eléctrodos;

T - Temperatura da célula em graus Kelvin;

O₂ (ar de referência) - Concentração de oxigénio na superfície externa (interna) do sensor (ar de instrumentos: 20,9% de oxigénio);

O₂ (forno) - Concentração de oxigénio na superfície interna (externa) do sensor (atmosfera do forno).

A célula de zircónia, actuando como uma bateria, gera uma f.e.m. em função da concentração de oxigénio em ambos os eléctrodos. Um circuito de aquecimento de temperatura controlada, ou um simples termopar para medida da temperatura no interior da célula, são usados em virtude de ser necessário conhecer o valor da temperatura para efeito de cálculo da concentração de oxigénio. Este analisador não precisa de tratamento da amostra e é de fácil calibração, sendo necessária uma alimentação de ar de instrumentos (ar de referência e para calibração do zero % de O₂) e de uma garrafa de N₂ para calibração de *span*. A calibração pode ser feita manual ou automaticamente, se o analisador tiver essa opção.