

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS - UFAM

FACULDADE DE TECNOLOGIA – FT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

ALEXANDRE KENNEDY PINTO SOUZA

PROJETO DE POTENCIOSTATO COM ESPELHO DE CORRENTE CMOS APLICADO A UMA CÉLULA ELETROQUÍMICA DE TRÊS ELETRODOS

MANAUS-AM



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS - UFAM

FACULDADE DE TECNOLOGIA – FT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

ALEXANDRE KENNEDY PINTO SOUZA

PROJETO DE POTENCIOSTATO COM ESPELHO DE CORRENTE CMOS APLICADO A UMA CÉLULA ELETROQUÍMICA DE TRÊS ELETRODOS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal do Amazonas, na área de concentração de Controle e Automação de Sistemas, na linha de pesquisa de Sistemas Inteligentes e Microeletrônica.

Orientador:

Prof. Dr. Carlos Augusto de Moraes Cruz

MANAUS – AM

2024



Ministério da Educação Universidade Federal do Amazonas Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica

FOLHA DE APROVAÇÃO

Poder Executivo Ministério da Educação Universidade Federal do Amazonas Faculdade de Tecnologia Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica

Pós-Graduação em Engenharia Elétrica. Av. General Rodrigo Octávio Jordão Ramos, nº 3.000 - Campus Universitário, Setor Norte - Coroado, Pavilhão do CETELI. Fone/Fax (92) 99271-8954 Ramal:2607. E-mail: ppgee@ufam.edu.br

ALEXANDRE KENNEDY PINTO SOUZA

PROJETO DE POTENCIOSTATO COM ESPELHO DE CORRENTE CMOS APLICADO A UMA CÉLULA ELETROQUÍMICA DE TRÊS ELETRODOS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal do Amazonas, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Elétrica na área de concentração Controle e Automação de Sistemas.

Aprovada em 25 de novembro de 2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Carlos Augusto de Moraes Cruz- Presidente Prof^a. Dra Luciana Pedrosa Salles (UFMG) - Membro Titular 1 - Externo Prof. Dr Raimundo Ribeiro Passos(UFAM) - Membro Titular 2 - Externo Prof. Dr. Eduardo Adriano Cotta (UFAM) - Membro Titular 3 - Interno Prof. Dr. Leandro Aparecido Pocrifka(UFAM) - Membro Titular 4 - Externo Documento assinado eletronicamente

Manaus, 07 de novembro de 2024.



Documento assinado eletronicamente por **Carlos Augusto de Moraes Cruz, Professor do Magistério Superior**, em 25/11/2024, às 20:59, conforme horário oficial de Manaus, com fundamento no art. 6º, § 1º, do <u>Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015</u>.



Documento assinado eletronicamente por **Eduardo Adriano Cotta**, **Professor do Magistério Superior**, em 26/11/2024, às 12:30, conforme horário oficial de Manaus, com fundamento no art. 6º, § 1º, do <u>Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015</u>.



Documento assinado eletronicamente por **Raimundo Ribeiro Passos, Professor do Magistério Superior**, em 03/12/2024, às 11:17, conforme horário oficial de Manaus, com fundamento no art. 6º, § 1º, do <u>Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015</u>.



Documento assinado eletronicamente por **Leandro Aparecido Pocrifka**, **Professor do Magistério Superior**, em 03/12/2024, às 11:51, conforme horário oficial de Manaus, com fundamento no art. 6º, § 1º, do <u>Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015</u>.



Documento assinado eletronicamente por **Luciana Pedrosa Salles**, **Usuário Externo**, em 06/12/2024, às 11:58, conforme horário oficial de Manaus, com fundamento no art. 6º, § 1º, do <u>Decreto nº 8.539</u>, de 8 de outubro de 2015.



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <u>https://sei.ufam.edu.br/sei/controlador_externo.php?</u> <u>acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0</u>, informando o código verificador **2315580** e o código CRC **FC1A2477**.

Av. Octávio Hamilton Botelho Mourão - Bairro Coroado 1 Campus Universitário Senador Arthur Virgílio Filho, Setor Norte - Telefone: (92) 3305-1181 CEP 69080-900 Manaus/AM - mestrado_engeletrica@ufam.edu.br

Referência: Processo nº 23105.046892/2024-06

SEI nº 2315580

Agradecimentos

Toda honra, glória e louvor, seja dado primeiramente a Deus, pela sua infinita graça concedida e derramada sobre a minha vida.

Em especial e de maneira póstuma, ao meu grande mestre, meu pai Aizamor Kennedy, a quem devo a honra e gratidão eterna, a pessoa que através da sua caminhada e seu exemplo de vida, educou-me e me amou de maneira especial, me ensinando grandes e preciosas lições de vida.

A minha mãe Ivonilda, sendo o maior exemplo da minha vida, que com muito esforço e dedicação soube mostrar o melhor caminho a ser trilhado neste mundo, através da educação e muito amor dados a mim.

Aos meus irmãos, Alan Kennedy e Alessandra Kennedy, exemplos de superação, sempre atenciosos e pessoas muito valorosas das quais cresci e aprendi com cada passo que deram nas suas vidas.

A minha esposa amada Roseane, sempre atenciosa, carinhosa, me dando muito apoio, suporte, palavras de incentivo e muito amor para trilhar esta jornada.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Carlos Augusto, pela compreensão, amizade e confiança depositada, sendo um grande mestre, com quem aprendo por demais.

Ao Instituto Senai de Inovação em Microeletrônica, na pessoa do Diretor Élvio Carlos Dutra e Silva Júnior, o qual me proporcionou uma oportunidade valiosa, favorecendo por demais a realização e execução deste projeto de doutorado.

Ao amigo Dr. Fagnaldo Braga Pontes pela amizade, colaboração direta e todo apoio prestado na realização dos experimentos para validação do projeto.

E a todos os amigos que de alguma forma ajudaram-me neste percurso.

"A simplicidade é o último grau de sofisticação"

(Leonardo da Vinci)

Resumo

Dispositivos eletrônicos voltados para aplicações em instrumentação eletrônica e pesquisas em química analítica despertam grande interesse devido à sua ampla aplicabilidade, tanto em pesquisas aplicadas quanto no ambiente industrial. Esses dispositivos, que são compostos por sensores eletroquímicos de alta sensibilidade e seletividade, possibilitam análises precisas na detecção de diversos compostos químicos e biológicos, como oxigênio, glicose, metais tóxicos para o meio ambiente, além de moléculas antioxidantes, bioquímicas e DNA. Tais aplicações são particularmente relevantes para o monitoramento ambiental e áreas biomédicas. As técnicas eletroquímicas empregadas nesses sensores apresentam vantagens significativas em comparação a outros métodos de detecção, como elevada sensibilidade, boa seletividade, ampla aplicabilidade e baixo custo no desenvolvimento e implementação física do dispositivo. Neste contexto, o presente trabalho apresenta um novo circuito compacto projetado para um potenciostato CMOS, aplicado a uma célula eletroquímica de três eletrodos. A topologia proposta atua como uma interface de circuito, controlando a polarização de sinais de tensão nos eletrodos do sensor, além de facilitar a medição de corrente durante o processo de oxidação-redução da solução analisada. O potenciostato foi desenvolvido utilizando tecnologia CMOS e é composto por um amplificador de dois estágios, dois blocos de espelho de corrente acoplados ao amplificador, além um estágio de saída push-pull inverter CMOS. O método eletroquímico de voltametria cíclica foi empregado, operando em uma faixa de tensão de ± 0.8 V e taxas de varredura de 10 mV/s, 25 mV/s, 100 mV/s e 250 mV/s. O circuito é capaz de medir correntes que variam de 10 µA a 500 μA. Os resultados experimentais foram obtidos utilizando uma solução redox de ferricianeto de potássio K₃[Fe(CN)₆] com concentrações de 10, 15 e 20 mmol/L, cujos voltamogramas correspondentes foram avaliados. Os resultados demonstraram que a topologia do potenciostato proposto apresenta desempenho consistente com equipamento comercial. Além disso, sua implementação com componentes discretos fabricados através de processos em tecnologia CMOS permite a integração em sistemas mais compactos e eficientes, reduzindo tanto o tamanho quanto o custo de dispositivos eletroquímicos, sem comprometer a precisão e a confiabilidade das análises.

Palavras-chaves: Potenciostato CMOS, Célula Eletroquímica, Voltametria Cíclica.

Abstract

Electronic devices for electronic instrumentation and analytical chemistry research applications are of great interest due to their wide applicability, both in applied research and in the industrial environment. These devices, which are composed of highly sensitive and selective electrochemical sensors, enable accurate analyses in the detection of various chemical and biological compounds, such as oxygen, glucose, metals that are toxic to the environment, as well as antioxidant and biochemical molecules and DNA. Such applications are particularly relevant for environmental monitoring and biomedical areas. The electrochemical techniques employed in these sensors present significant advantages compared to other detection methods, such as high sensitivity, good selectivity, wide applicability and low cost in the development and physical implementation of the device. In this context, this work presents a new compact circuit designed for a CMOS potentiostat, applied to a three-electrode electrochemical cell. The proposed topology acts as a circuit interface, controlling the polarization of voltage signals on the sensor electrodes, in addition to facilitating the measurement of current during the oxidation-reduction process of the analyzed solution. The potentiostat was developed using CMOS technology and consists of a two-stage amplifier, two current mirror blocks coupled to the amplifier, and a CMOS pushpull inverter output stage. The electrochemical cyclic voltammetry method was employed, operating in a voltage range of ±0.8 V and scan rates of 10 mV/s, 25 mV/s, 100 mV/s, and 250 mV/s. The circuit is capable of measuring currents ranging from 10 μ A to 500 μ A. The experimental results were obtained using a redox solution of potassium ferricyanide K3[Fe(CN)6] with concentrations of 10, 15, and 20 mmol/L, whose corresponding voltammograms were evaluated. The results demonstrated that the topology of the proposed potentiostat presents performance consistent with commercial equipment. Furthermore, its implementation with discrete components manufactured using CMOS technology processes allows integration into more compact and efficient systems, reducing both the size and cost of electrochemical devices, without compromising the accuracy and reliability of analyses.

Keywords: Potentiostat CMOS; Amperometric sensors; Electrochemical sensor

Lista de Figuras

Figura 1- Célula Eletroquímica de Três Eletrodos	23
Figura 2- Células Eletroquímicas e Eletrodos Comerciais: (a) e (b) células eletroquímicas de bancada; (c) C	Célula
Eletroquímicas miniaturizada; (d) Eletrodos Células de bancada; (e) e (f) Eletrodos Miniaturizados.	23
Figura 3- (a) AUTOLAB DUMMYCELL 2; (b) Circuito Elétrico Equivalente para Células Eletroquímicas [35	5]; (c)
Simbologia para células Eletroquímicas	24
Figura 4- Linha do tempo desenvolvimento e evolução de projetos de potenciostatos	25
Figura 5- Configurações de Potenciostatos: (a) Configuração de Potenciostato Eletrodo de Trabalho Ater	rado;
(b) Configuração de Potenciostato com Contra Eletrodo Aterrado	27
Figura 6- Arquitetura em hardware de Sistema Eletroquímico [32]	28
Figura 7- Amplificador Operacional Símbolo	29
Figura 8- Diagrama de Amplificadores conectados a uma célula eletroquímica	29
Figura 9- Diagrama Potenciostato acoplado a célula eletroquímica [38]	31
Figura 10-Topologia de transistores para cada Amplificador do Potenciostato [38].	32
Figura 11-Voltamogramas comparativos potenciostato CMOS e comercial [37]	32
Figura 12-Diagrama Potenciostato, Topologia do Amplificador e Dimensões dos Transistores [39].	33
Figura 13- Diagrama em blocos potenciostato cmos	34
Figura 14- Topologia e esquemático a nível de transistor potenciostato cmos.	35
Figura 15-Tipos de voltametriae técnicas voltamétricas	
Figura 16- Forma de Onda Triangular	 37
Figura 17- (a)Tensão de Entrada Vin no sistema. (b) Voltamoarama para Ferricianeto de Potássio K3Fe(CN)6 [1.
21.	39
Figura 18- Etapas de desenvolvimento do potenciostato proposto	42
Figura 19- Diagrama sistema eletroquímico	 44
Figura 20- Digarama em blocos potenciostato proposto	 45
Figura 21- Esquemático de circuito elétrico e pontos relevantes do circuito	45
Figura 22- Software Ltspice e Circuito Integrado CD4007UBE	47
Figura 23- Formas de Onda Vin . Vout. VRE e VCE referente ao esquemático Figura 21.	 48
Figura 24- Correntes percorrendo a Célula Dummy (ICélula) e corrente (IRout) fluindo através do resistor	 Rout
do esquemático da Fiaura 21.	48
Figura 25- Gráfico da diferenca das tensões Vin e Vre no decorrer do tempo.	49
Figura 26- Gráfico da diferenca das correntes ICélula e IRout	49
Figura 27- Circuito integrado CD4007UBE da Texas Instruments	50
Figura 28-Diagrama de conexões com CI CD4007UBE	51
Figura 29- Diagrama em blocos do potenciostato proposto no software Altium Designer	51
Figure 30-(a) Vista 2D da PCR: (b) Vista 3D da PCR e (c) PCR Fabricado	 52
Figura 31- Reagentes e químicos utilizados nos ensaios eletroquímicos	0 54
Figura 32- Ambiente de Teste implementado para o potenciostato proposto CMIPOT	 55
Figura 32- Ambiente de teste com notenciostato comercial ALITOLAB PGSTAT302N	56
Figura 34- Cenários de testes para ensaios e comparações de medidas	57
Figura 35- Voltammogramas e curva de calibração CMIPot e PGSTAT302N (a) Voltammogramas CMIPot	or
250 mV/s: (h) voltammogramas PGSTAT302N com 250 mV/s: (c) comparações das curvas de calibração CI	MIPot
e PGSTAT302N	59
Figura 36- Voltammogramas e curva de calibração CMIPot e PGSTAT302N (a) Voltammogramas CMIPot	 t com
100 mV/s: (b) voltammogramas PGSTAT302N com 100 mV/s: (c) comparações das curvas de calibração C	MIPot
P PGSTAT302N	یں הח
Figura 37- Voltammogramas e curva de calibração (MIPot e PGSTAT302N (a) Voltammogramas (MIPot	00
25 mV/s; (h) voltammoaramas PGSTAT302N com 25 mV/s; (c) comparações das curvas de calibração (MI	IPot e
	62
· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	02

Figura 38- Voltammogramas e curva de calibração CMIPot e PGSTAT302N. (a) Voltammogramas CMIPot com 10 mV/s; (b) voltammogramas PGSTAT302N com 10 mV/s; (c) comparações das curvas de calibração CMIPot e PGSTAT302N_____63

Lista de Tabelas

Tabela 1 Blocos funci	ionais do esquemático de	circuito elétrico _	۷	46
-----------------------	--------------------------	---------------------	---	----

Lista de Siglas e Abreviaturas

- CE Contra- Eletrodo
- **RE** Eletrodo de Referência
- WE Eletrodo de Trabalho
- CMOS Complementary Metal Oxide Semiconductor
- **PCB** Printed Circuit Board
- CMIPot Current Mirror Improved Potentiostat

Sumário

1	INTRODUÇÃO E CONTEXTUALIZAÇÃO	13
1.1	JUSTIFICATIVA E MOTIVAÇÕES	16
1.2	OBJETIVOS DA PESQUISA E PROJERTO DE DOUTORADO	18
1.2.	1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS DO PROJETO DE DOUTORADO	18
2 FU	UNDAMENTAÇÃOTEÓRICA	18
2.1	SENSORES ELETROQUÍMICOS	19
2.1.	1 CÉLULA ELETROQUÍMICA DE TRÊS ELETRODOS	22
2.2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE POTENCIOSTATO	25
2.3	TOPOLOGIAS DE POTENCIOSTATOS EM TECNOLOGIA CMOS	31
2.3.	1 CMOS POTENTIOSTAT FOR CHEMICAL SENSING APPLICATIONS [38]	31
2.3.2	2 AN INTEGRATED POTENTIOSTAT WITH AN ELECTROCHEMICAL CELL USING TH	IN-FILM
TR/	ANSISTORS [39]	33
2.3.	3 CURRENT-MIRROR-BASED POTENTIOSTATS FOR THREE-ELECTRODE AMPERO	METRIC
ELE	ECTROCHEMICAL SENSORS [33]	34
2.4	MÉTODOS ELETROQUÍMICOS VOLTAMETRIA	35
2.5	VOLTAMETRIA CÍCLICA	37
3	PROJETO DE POTENCIOSTATO PROPOSTO E ANÁLISES ELETROQUÍMICAS	41
3.1	POTENCIOSTATO PROPOSTO	44
3.2	DIAGRAMA EM BLOCOS	44
3.3	ESQUEMÁTICO DE POTENCIOSTATO	45
3.4	SIMULAÇÕES DO ESQUEMÁTICO	47
3.5	IMPLEMENTAÇÃO FÍSICA DO PROJETO DO POTENCIOSTATO	50
3.6	REAGENTES E QUÍMICOS	53
3.7	FERRICIANETO DE POTÁSSIO	53
3.8	AMBIENTES DE TESTES CMIPOT (potenciostato proposto) E PGSTAT302N	55
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
COl	NCLUSÃO	65
TRA	ABALHOS FUTUROS	66
REF	FERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

Publicações Relacionadas

Artigo Publicado no Simpósio - INSCIT (IEEE) – Chip In Sampa,2019

Souza, A.K.P. et al. (2019) "A compact current conveyor CMOS potentiostat circuit for electrochemical sensors", em 2019 4th International Symposium on Instrumentation Systems, Circuits and Transducers (INSCIT). IEEE.

Artigo publicado no periódico Sensors MDPI, 2024.

Souza, A.K.P. et al. (2024) "Current mirror improved potentiostat (CMIPot) for a three electrode electrochemical cell", Sensors (Basel, Switzerland), 24(18), p. 5897. Disponível em: https://doi.org/10.3390/s24185897.

1 INTRODUÇÃO E CONTEXTUALIZAÇÃO

Plataformas e sistemas de instrumentação eletrônica para medições estão disponíveis em grande quantidade e com um alto nível de desenvolvimento e precisão. Esses sistemas são capazes de fornecer informações qualitativas e quantitativas sobre a composição e estrutura de materiais. Ao longo do tempo, diversas áreas, como química, medicina, bioquímica, física, geologia, ciências naturais, biomédicas e tecnologia, têm alcançado significativos avanços, resolvendo uma variedade de problemas analíticos com o auxílio desses equipamentos e suas aplicações gerais [1].

Os sistemas eletroquímicos de medição consistem em plataformas compostas por dispositivos eletrônicos conectados a sensores eletroquímicos. Eles apresentam grande potencial e são amplamente utilizados em diversas áreas de pesquisa e desenvolvimento, bem como em ambientes industriais, especialmente em processos que envolvem análises de compostos químicos e bioquímicos, além da síntese de processos no campo da Química Analítica e Engenharia Química [2,6].

No meio científico, sistemas eletroquímicos são amplamente utilizados para medições com diversas finalidades. Entre os principais interesses destacam-se obtenção de dados termodinâmicos sobre reações específicas, análise de níveis de instabilidade para o estudo de taxas de decaimento de radicais livres, e a observação de propriedades espectroscópicas. Esses sistemas também permitem o monitoramento de íons metálicos e espécies químicas orgânicas em soluções. Nessas aplicações, os métodos eletroquímicos se destacam como ferramentas de estudo, considerando tanto a natureza quantos efeitos espectroscópicos observados experimentalmente, além de possibilitar medições precisas de concentrações específicas em determinados processos [2,6].

Biossensores eletroquímicos amperométricos em conjunto com equipamentos eletrônicos de medidas, possuem a capacidade de detectar e quantificar uma ampla gama de analitos, como, lactato, sódio, cocaína, álcool e glicose, sendo esta última especialmente relevante para o controle de diabetes. Recentemente, diversos sistemas eletroquímicos baseados em potenciostatos CMOS foram desenvolvidos para detecção amperométrica de glicose, lactato e sódio e miniaturizados, além de serem miniaturizados em dispositivos vestíveis para análise de suor [4-6].

No início do século XX, a compreensão dos fenômenos eletroquímicos era limitada, mas avanços como a descoberta da passivação por Michael Faraday abriram caminho para o desenvolvimento dos potenciostatos. Na década de 1950, amplificadores D.C. com válvulas a vácuo começaram a ser usados para estudar fenômenos eletroquímicos, mas apresentavam problemas de estabilidade e erros. Hans Wenking, na Alemanha, revolucionou o campo ao introduzir um potenciostato funcional com amplificador diferencial e correção de fase. Sua inovação permitiu maior controle do potencial eletroquímico e reduziu oscilações, superando limitações anteriores. Este progresso foi impulsionado por inovações significativas em duas frentes principais: A Química Analítica e a Engenharia Elétrica. Na Química Analítica, o aperfeiçoamento de métodos eletroquímicos permitiu maior precisão na detecção e quantificação de compostos químicos, tornando possível o monitoramento de uma ampla gama de analitos em diferentes análises. Paralelamente, à Engenharia Elétrica, com ênfase nos campos da Instrumentação Eletrônica e da Microeletrônica, contribuiu para a criação de dispositivos de medição mais robustos, miniaturizados com eficiência energética. [4,7].

O desenvolvimento de componentes miniaturizados, fabricados em processo de tecnologia CMOS, trouxe uma revolução para esses sistemas. Esses componentes, além de serem robustos e versáteis, apresentam alto nível de integração e baixo custo. Isso permitiu que sistemas eletrônicos, que antes eram complexos, fossem transformados em equipamentos portáteis, fáceis de manusear e utilizar em uma variedade de situações [4,7].

Sensores eletroquímicos, integrados e conectados a dispositivos eletrônicos de potenciostatos, são amplamente utilizados em diversas áreas, incluindo o monitoramento ambiental, controle de produtos farmacêuticos, análise de combustíveis e controle compostos orgânicos. Nesses contextos, os sensores eletroquímicos destacam-se por sua elevada sensibilidade e seletividade, permitindo a detecção precisa de espécies químicas e biológicas, como oxigênio, glicose e metais tóxicos [8, 9].

Entre os vários dispositivos eletrônicos utilizados para análises eletroquímicas, o potenciostato destaca-se por sua capacidade de controlar e realizar medições em sensores e biossensores eletroquímicos. Esse dispositivo desempenha um papel essencial na aquisição, processamento e controle de sinais elétricos gerados por sensores eletroquímicos, contribuindo para precisão das análises. Amplamente estudado nos campos de pesquisa, desenvolvimento e inovação, o potenciostato tem promovido avanços significativos no estado da arte. Sua relevância é frequentemente destacada na literatura científica, refletindo sua ampla aplicabilidade e importância em diversas áreas [10 -13].

Dispositivos biomédicos com potenciostatos estão em desenvolvimento contínuo, impulsionando avanços significativos no monitoramento de substâncias bioquímicas como metabólitos, medicamentos, eletrólitos, neurotransmissores, hormônios, vírus e anticorpos presentes no corpo humano. Esses dispositivos permitem a realização de diagnósticos médicos em tempo real, diretamente no ponto de atendimento (point-of-care), oferecendo alta precisão e confiabilidade nos resultados [14-23].

Sistemas Eletroquímicos portáteis de potenciostatos são utilizados para o monitoramento ambiental, especialmente na detecção de metais pesados, como Chumbo Pb(II) e Cádmio Cd(II) em solos agrícolas, ajudando a prevenir riscos ambientais causados pela alta toxidade desses elementos [17].

Um das áreas de maior interesse e desenvolvimento no estado da arte é a criação de sensores eletroquímicos vestíveis (Weareble Sensors), integrados à plataformas eletroquímica. Esses sensores são acoplados a sistemas de potenciostatos, que combinam tecnologias avançadas como Lab-on-chip, microeletrônica avançada, microfluídica, inteligência artificial e sistemas embarcados em dispositivos móveis [12,14, 24-28].

Essencialmente, sensores eletroquímicos detectam compostos ou espécies químicas de interesse ao gerar uma corrente elétrica que flui através do sensor. Essa corrente é diretamente proporcional à concentração do composto químico presente na amostra analisada [26,28].

Especificamente nas células eletroquímicas, os processos ocorrem nas interfaces entre os eletrodos do sensor e as soluções eletrolíticas, onde o condutor iônico (Solução Eletrolítica) e o condutor elétrico sólido (Eletrodo) interagem, possibilitando reações química específicas [1-3].

1.1 JUSTIFICATIVA E MOTIVAÇÕES

O presente trabalho de pesquisa de doutorado fundamenta-se nas áreas correlacionadas de Eletroquímica, Química Analítica, Instrumentação Eletrônica e Microeletrônica. O objetivo central consiste na concepção e implementação de uma topologia de circuito eletrônico para potenciostato, incorporando estágios de amplificação de tensão e espelhos de corrente em tecnologia Complementary Metal Oxide Semiconductor (CMOS). A metodologia empregada combina abordagens utilizadas no fluxo de projetos de circuitos discretos e também contempla etapas tipicamente encontradas na concepção de fluxo de projetos de circuitos integrados. Esse circuito integra-se a um sensor específico, voltado para a análise do composto químico eletrolítico, utilizando a voltametria cíclica como método eletroquímico. Essa dualidade permite uma flexibilidade na abordagem para o desenvolvimento do trabalho, atendendo diferentes requisitos e aplicações no campo da instrumentação eletrônica.

Os avanços e pesquisas na área de sensores químicos têm sido impulsionados por uma demanda crescente por tecnologias que permitam o monitoramento de substâncias tanto no meio ambiente quanto no corpo humano. Esse cenário exige dispositivos cada vez mais rápidos e capazes de identificar compostos em concentrações extremamente baixas, com altos níveis de precisão e confiabilidade. Além disso, a diversidade de compostos químicos a serem detectados demanda o desenvolvimento de sensores altamente seletivos, projetados especificamente para cada substância de interesse [5].

Nas análises biomédicas, a eletroquímica tem sido amplamente utilizada para a detecção de diversas substâncias presentes em meios biológicos. Entre os exemplos de maior relevância, destacam-se os projetos com biossensores voltados para o imunodiagnóstico do vírus da hepatite C e a detecção de níveis de glicose, desempenhando um papel importante na prevenção, diagnóstico precoce e no monitoramento contínuo de condições de saúde.

Um exemplo em destaque encontrado na literatura científica é o desenvolvimento de uma plataforma laboratorial equipada com um potenciostato, utilizada para monitorar a atividade de um biossensor específico voltado ao imunodiagnóstico do vírus de Hepatite C [23].

Outros trabalhos de grande relevância para área, referem-se a integração sensores específicos para detecção de glicose em suas plataformas de medição. Esses sensores utilizam

potenciostatos com dispositivo eletrônico, demonstrando eficiência e precisão na análise eletroquímica para aplicações biomédicas [5] [6].

O monitoramento ambiental, especialmente no caso de metais pesados, é de extrema importância para avaliações ecológicas e para compreender a disseminação de poluentes. Os metais pesados estão entre os poluentes mais perigosos devido à sua natureza não biodegradável e à capacidade de permanecerem no meio ambiente por longos períodos, acumulando-se em cadeias alimentares e causando danos significativos à saúde humana e ao ecossistema. Estudos recentes [17] destacam o papel fundamental de plataformas de detecção baseadas em potenciostatos na identificação e medição de metais pesados tóxicos, contribuindo para estratégias de mitigação e controle da contaminação ambiental.

Dessa forma, este trabalho se justifica por apresentar o desenvolvimento de um circuito potenciostato compacto, implementado com uma topologia que combina circuitos integrados e componentes discretos de baixo custo e miniaturizados. Essa solução não apenas possibilita medições precisas de processos eletroquímicos, mas também promove inovações tecnológicas no campo da instrumentação eletrônica e microeletrônica. Além disso, oferece uma alternativa eficiente e acessível para aplicações que demandam dispositivos de alta performance e baixo consumo de recursos, contribuindo significativamente para avanços em áreas como o monitoramento ambiental e as análises biomédicas utilizando métodos eletroquímicos.

1.2 OBJETIVOS DA PESQUISA E PROJERTO DE DOUTORADO

O objetivo consistiu na pesquisa, desenvolvimento, inovação e implementação de uma nova topologia de circuito eletrônico, utilizando circuitos integrados e componentes discretos, para a concepção de um potenciostato em tecnologia CMOS. Essa topologia permite o controle preciso das tensões aplicadas aos eletrodos de um sensor eletroquímico, com uma abordagem inovadora para leitura da corrente gerada nos eletrodos de uma célula eletroquímica, durante a análise de um composto químico específico em uma reação de oxirredução.

1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS DO PROJETO DE DOUTORADO

Desenvolver e implementar um circuito eletrônico de potenciostato em tecnologia CMOS, utilizando o fluxo de projeto de circuitos discretos, com fabricação e montagem em Placas de Circuito Impresso (PCI).

Investigar e coletar dados por meio de análises experimentais, incluindo o levantamento de gráficos e curvas de calibração do circuito proposto. Esses experimentos visam avaliar a resposta eletroquímica e caracterizar adequadamente o desempenho do circuito.

Realizar a análise da reação de oxirredução do analito ferricianeto de potássio, empregando o potenciostato fisicamente implementado e métodos voltamétricos eletroquímicos, como a voltametria cíclica. Os ensaios incluirão o levantamento de voltamogramas, relacionando os parâmetros químicos da espécie analisada aos sinais elétricos medidos.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Em sistemas eletroquímicos, um dos principais objetivos das análises químicas é compreender profundamente os processos e os fatores que influenciam o transporte de cargas na interface entre um condutor eletrônico (os eletrodos) e um condutor iônico (o eletrólito). Essa interface é onde ocorrem as reações eletroquímicas, e entender sua dinâmica é importante para o desenvolvimento de sensores, dispositivos de armazenamento de energia e outros sistemas eletroquímicos avançados [1-4].

Neste trabalho, o sistema eletroquímico de interesse é composto por três elementos principais:

Célula eletroquímica de três eletrodos, que atua como o transdutor eletroquímico, sendo responsável por converter os sinais eletroquímicos em informações mensuráveis;

Potenciostato, um dispositivo eletrônico especializado, responsável por controlar com precisão os potenciais elétricos aplicados aos eletrodos da célula, assegurando que as reações redox ocorram nas condições desejadas;

Analito, que é a substância química de interesse a ser investigada ou monitorada por meio das reações eletroquímicas que ocorrem na célula.

Além disso, foi selecionado um método eletroquímico específico em análises eletroquímicas, permitindo a obtenção de informações qualitativas e quantitativas sobre as características e parâmetros químicos da solução eletrolítica contendo o analito. Este método é capaz de fornecer detalhes importantes sobre a concentração, cinética e mecanismo das reações que ocorrem na célula, sendo essencial para a caracterização de espécies químicas em solução.

Nas seções a seguir são descritos os detalhes de cada parte do sistema eletroquímico em questão.

2.1 SENSORES ELETROQUÍMICOS

Sensores são dispositivos projetados para detectar, medir e responder a estímulos físicos ou químicos provenientes do ambiente ou de sistemas específicos. Eles são fundamentais em diversas áreas de pesquisa e tecnologia, desempenhando papéis importantes em campos como automação, monitoramento ambiental, controle de processos industriais, e especialmente em sistemas biológicos e médicos. Os sensores eletroquímicos, em particular, são uma classe especial de dispositivos que baseiam seu funcionamento em processos de transferência ou migração de carga [29].

Os sensores eletroquímicos baseiam-se em reações químicas que envolvem a transferência de elétrons entre um analito e a superfície do eletrodo. Esses dispositivos podem ser divididos em dois grandes grupos, de acordo com o tipo de processo de detecção: processos faradaicos, que envolvem reações de transferência de carga, e processos não faradaicos, que lidam com a migração de cargas sem a ocorrência de reações químicas [6].

Nos processos faradaicos, o sensor responde a reações de oxidação e redução que ocorrem na interface eletrodo/solução, sendo que a magnitude da corrente gerada ou a

variação de potencial elétrico são indicativas da concentração de determinadas espécies químicas. Já nos processos não faradaicos, não há reações químicas na interface, mas a resposta eletroquímica é decorrente da redistribuição de cargas no eletrodo ou em sua proximidade [6].

Os sensores eletroquímicos podem ser classificados em diferentes categorias, conforme o princípio de funcionamento específico. Cada tipo de sensor é adequado a determinadas aplicações e possui um método particular de medição. A seguir, exploramos as principais categorias:

Os sensores potenciométricos são baseados na medição do potencial elétrico gerado na interface entre o sensor e a solução eletrolítica. Este potencial é medido em condições de equilíbrio e reflete a concentração das espécies iônicas presentes na solução, que interagem diretamente com a superfície do sensor. Um exemplo clássico desse tipo de sensor é o eletrodo seletivo de íons (ISE), amplamente utilizado na determinação de concentrações de íons específicos, como o íon hidrogênio (H⁺) em medidores de pH [30]. O potencial gerado na interface eletrodo/solução é proporcional ao logaritmo da concentração dos íons presentes, de acordo com a equação de Nernst. Esses sensores são utilizados em uma variedade de aplicações, incluindo análises ambientais, controle de processos industriais e diagnósticos médicos.

Sensores condutométricos medem a condutividade elétrica de uma solução, que é diretamente relacionada à concentração de espécies carregadas, como íons, no meio. Esses sensores são bastante utilizados na detecção de gases e vapores, particularmente em semicondutores. O princípio de funcionamento baseia-se na variação da condutividade à medida que as moléculas do gás interagem com a superfície do sensor, alterando as propriedades eletrônicas do material. Por exemplo, em sensores de gases semicondutores, como os de óxido de estanho (SnO₂), a condutividade aumenta quando um gás redutor (como o monóxido de carbono) é adsorvido na superfície do material [31]. Esses dispositivos têm aplicação importante no monitoramento ambiental, controle de qualidade do ar e segurança em indústrias.

Os sensores amperométricos são baseados na medição da corrente elétrica que resulta de uma reação redox ocorrendo no sensor. Ao contrário dos sensores potenciométricos, onde o potencial é mantido constante, nos sensores amperométricos um potencial fixo é aplicado ao eletrodo, de modo a induzir a reação eletroquímica no analito. A corrente resultante é proporcional à concentração da espécie eletroativa na solução, permitindo uma medição quantitativa [31]. Esses sensores são amplamente utilizados em sistemas de monitoramento contínuo, como em detectores de oxigênio dissolvido ou glicose, onde as reações eletroquímicas correspondentes ocorrem de forma controlada. Um exemplo comum é o sensor de glicose, utilizado em monitores de glicemia para pacientes diabéticos, onde a corrente gerada pela oxidação da glicose é medida para calcular a concentração de glicose no sangue.

Os sensores voltamétricos são extremamente úteis tanto em análises qualitativas quanto quantitativas, sendo amplamente utilizados na caracterização de reações de oxidação e redução. A voltametria é uma técnica em que o potencial aplicado ao sensor é varrido em uma faixa definida, enquanto a corrente resultante é medida. Isso permite a detecção de picos de corrente que correspondem às reações redox das espécies presentes na solução. Essa técnica é fundamental em estudos de sistemas eletroquímicos complexos, onde a posição e a magnitude dos picos de corrente podem fornecer informações sobre a concentração, a natureza e as propriedades redox dos analitos. Dependendo da faixa de varredura e do objetivo da análise, podem-se utilizar diferentes modalidades da técnica, como voltametria cíclica, voltametria de pulso ou voltametria de onda quadrada. Em análises quantitativas, é importante escolher uma faixa de potencial que minimize interferências externas e promova a seletividade da técnica. Quanto menor e mais próxima de zero for a faixa de potencial, menores serão as interferências eletroquímicos e a geração de ruídos, garantindo maior precisão nas medições [31].

Neste trabalho, a ênfase está na utilização de um sensor eletroquímico voltamétrico, que consiste em uma célula eletroquímica de três eletrodos. Esse tipo de célula é amplamente utilizado em experimentos de voltametria cíclica, onde a resposta do sistema é analisada com base nas correntes redox geradas pela varredura do potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. O uso de três eletrodos — eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e eletrodo auxiliar — permite um controle preciso do potencial aplicado e da corrente medida, tornando essa configuração ideal para estudos de reações eletroquímicas.

Para modelar o comportamento eletroquímico da célula e realizar simulações, utilizou-se um modelo de circuito elétrico equivalente. Este modelo considera a célula como uma rede de componentes eletrônicos, como resistores e capacitores, que representam as diferentes resistências e capacitâncias associadas aos fenômenos de transferência de carga e formação de dupla camada elétrica na interface eletrodo/solução. As simulações com esse

modelo permitem prever como o sensor responderá sob diferentes condições experimentais, como variações de concentração de analito e velocidade de varredura do potencial.

Em resumo a escolha de um sensor eletroquímico voltamétrico para este trabalho proporciona uma ferramenta versátil e poderosa para a investigação de processos eletroquímicos, permitindo não apenas a análise quantitativa de espécies eletroativas, mas também a caracterização detalhada das reações de oxidação e redução envolvidas.

2.1.1 CÉLULA ELETROQUÍMICA DE TRÊS ELETRODOS

A célula eletroquímica utilizada neste projeto é composta por três terminais condutores elétricos, conhecidos como eletrodos, que são imersos em uma solução eletrolítica apropriada. Esta solução contém um eletrólito, responsável por conduzir a corrente, e o analito, que é a substância química de interesse a ser analisada. O uso de três eletrodos em uma célula eletroquímica traz vantagem na medição a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, sem polarizar o eletrodo de referência, e direcionando a corrente através do eletrodo auxiliar. Isto é feito com o objetivo de manter a diferença entre a tensão aplicada e o potencial existente no eletrodo de trabalho constante. Desta forma, previne-se que altas correntes passem pelo eletrodo de referência e mude seu potencial, resultando em maior precisão e controle nas medições eletroquímicas, sendo fundamental para a realização de técnicas voltamétricas, onde é possível estudar as reações de oxidação e redução [32].

Um Sensor Eletroquímico de Três Eletrodos ou Célula Eletroquímica de Três Eletrodos possui três terminais condutores denominados:

Eletrodo de Trabalho (WE - Working Electrode): É o principal eletrodo onde ocorrem as reações eletroquímicas de interesse em sua superfície, como as reações de oxidação ou redução. A resposta gerada neste eletrodo é utilizada para calcular as concentrações e estudar a cinética das reações.

Eletrodo Auxiliar ou Contra-Eletrodo (CE - Counter Electrode): Sua função é fornecer um caminho condutivo para a corrente do sistema, completando o circuito eletroquímico. O CE não participa diretamente das reações de interesse, mas sua presença é essencial para manter o equilíbrio da corrente no circuito analito/eletrodos.

Eletrodo de Referência (RE - Reference Electrode): Este eletrodo mantém um potencial fixo e conhecido, que serve como referência para medir e controlar o potencial

aplicado ao Eletrodo de Trabalho. O uso de um eletrodo de referência estável é importante para garantir a precisão nas medidas de potencial.

Na Figura 1, é ilustrado o diagrama esquemático de uma célula eletroquímica, mostrando os três eletrodos imersos em uma solução eletrolítica. Este diagrama facilita a visualização da configuração básica necessária para realizar experimentos eletroquímicos. Já na Figura 2, são apresentados exemplos de diferentes tipos de células eletroquímicas reais e os eletrodos utilizados em análises específicas, evidenciando a diversidade de formatos e materiais que podem ser empregados, dependendo da natureza do analito e das condições experimentais.



Figura 1- Célula Eletroquímica de Três Eletrodos



Figura 2- Células Eletroquímicas e Eletrodos Comerciais: (a) e (b) células eletroquímicas de bancada; (c) Célula Eletroquímicas miniaturizada; (d) Eletrodos Células de bancada; (e) e (f) Eletrodos Miniaturizados.

Para fins de simulação e modelagem, a célula eletroquímica pode ser representada como um circuito elétrico equivalente, com base na Célula Dummy disponível nos kits fornecidos comercialmente pelo fabricante Metrohm. Esta célula é composta por uma combinação de resistores e capacitores que replicam as características elétricas de uma célula eletroquímica, como impedância, resposta a diferentes frequências e comportamento da corrente em função da tensão. Ela não envolve reações químicas reais, sendo exclusivamente um modelo elétrico. Seu uso é amplamente adotado em processos de desenvolvimento, calibração e validação de equipamentos, como potenciostatos e outros dispositivos eletroquímicos. Um exemplo de célula dummy fornecida pela Metrohm é mostrado na Figura 3(a), que contém combinações de resistores e capacitores selecionáveis para testes iniciais antes de sua aplicação em ensaios reais. Para simulação no projeto do potenciostato, a célula eletroquímica foi representada no software por uma combinação de resistores e capacitores, conforme ilustrado na Figura 3(b). Essa configuração é similar aos modelos de célula dummy fornecidos pelo fabricante Metrohm Autolab, amplamente utilizados [33,34] para métodos eletroquímicos como voltametria cíclica. Além disso, a representação da Figura 3(b) também foi referenciada em outro trabalho publicado [35], que validou sua eficácia como uma alternativa para simulações e calibração de dispositivos. Na figura 3(c) demonstra-se a representação simbólica da célula eletroquímica de três eletrodos utilizada neste trabalho.



Figura 3- (a) AUTOLAB DUMMYCELL 2; (b) Circuito Elétrico Equivalente para Células Eletroquímicas [35]; (c) Simbologia para células Eletroquímicas.

2.2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE POTENCIOSTATO

A história do potenciostato conforme exibido na figura 4, remonta ao início do século XX, quando sistemas de três eletrodos já eram utilizados para estudar o comportamento de polarização de eletrodos. Julius Tafel, em 1907, introduziu uma técnica que empregava um terceiro eletrodo para analisar baterias em repouso, resultando nas curvas de polarização conhecidas como "declive de Tafel". No entanto, os métodos diretos enfrentavam desafios relacionados à resistência elétrica entre os eletrodos de trabalho (WE) e de referência (RE), o que gerava erros nas medições. Em 1923, Samuel Glasstone aprimorou esses métodos com a técnica do comutador, que buscava minimizar essas limitações, mas ainda enfrentava dificuldades em processos rápidos devido a atrasos temporais mínimos.

O avanço significativo ocorreu em 1937, quando Archie Hinckling propôs um circuito que eliminava partes móveis e possibilitava a interrupção de correntes polarizadas em intervalos curtos, medindo potenciais com maior precisão. Em 1942, Hinckling apresentou formalmente o primeiro potenciostato, introduzindo o controle automático do potencial do eletrodo de trabalho em relação ao de referência, marcando o surgimento de um instrumento fundamental para a eletroquímica. Nas décadas seguintes, novos modelos de potenciostatos foram desenvolvidos, incorporando técnicas de pulso e formas de onda avançadas, como rampas e ondas quadradas, permitindo maior versatilidade nas análises. Com o surgimento dos transistores na década de 1940, os potenciostatos se tornaram mais compactos e acessíveis, atingindo maturidade tecnológica nos anos 1960. Atualmente, os potenciostatos utilizam transistores, amplificadores operacionais, resistores, capacitores, conversores DAC e ADC, microcontroladores para controle digital e fontes de alimentação, consolidando-se como ferramentas indispensáveis em medições eletroquímicas [36].



Figura 4- Linha do tempo desenvolvimento e evolução de projetos de potenciostatos.

Na instrumentação eletroquímica moderna, os potenciostatos equipados com amplificadores operacionais desempenham um papel importante no condicionamento dos sinais elétricos provenientes das células eletroquímicas, assegurando medições precisas e confiáveis [2, 32].

Em uma célula eletroquímica de três eletrodos, o potenciostato desempenha um papel importante no controle do potencial entre o Eletrodo de Trabalho (WE) e o Eletrodo de Referência (RE), ao mesmo tempo em que mede a corrente que flui entre o WE e o Eletrodo Auxiliar (CE). O controle preciso do potencial é fundamental para induzir reações eletroquímicas específicas no WE, enquanto a corrente medida fornece informações quantitativas sobre o processo que está ocorrendo, como a taxa de transferência de carga ou a concentração de espécies eletroativas [2,33].

Basicamente o potenciostato possui duas funções principais:

Controle do Potencial: O potenciostato regula a diferença de potencial entre o Eletrodo de Trabalho (WE) e o Eletrodo de Referência (RE). Isso permite que o sistema mantenha um potencial estável no WE, crucial para controlar as reações eletroquímicas que ocorrem na superfície do eletrodo.

Medida da Corrente: O potenciostato mede a corrente que flui entre o Eletrodo Auxiliar (CE) e o Eletrodo de Trabalho (WE). A corrente medida é diretamente proporcional à taxa de transferência de carga, permitindo uma análise quantitativa das reações eletroquímicas em curso.

As configurações existentes de potenciostato encontrados na literatura, conectados a célula eletroquímica de três eletrodos, apresentam-se de três formas, denominadas da seguinte maneira:

WE aterrado: Nessa configuração, o Eletrodo de Trabalho é conectado ao terra, enquanto os outros eletrodos flutuam em relação a ele.

RE aterrado: Aqui, o Eletrodo de Referência é aterrado, e as medições de corrente e potencial são feitas com base nesse referencial.

CE aterrado: O Eletrodo Auxiliar é conectado ao terra, sendo esta configuração frequentemente utilizada em experimentos onde se requer estabilidade de corrente no circuito.

As duas configurações mais utilizadas são WE aterrado e CE aterrado, pois oferecem melhor estabilidade e precisão em sistemas de três eletrodos. As figuras 5(a) e 5(b) ilustram essas disposições, demonstrando como o aterramento dos eletrodos pode influenciar as medições e o desempenho do sistema eletroquímico.

A classificação das configurações do potenciostato é determinada pela maneira como a célula eletroquímica é conectada aos potenciais elétricos específicos, conforme mencionado anteriormente. Essas configurações influenciam diretamente o comportamento do sistema eletroquímico, sendo fundamentais para o controle preciso das reações redox que ocorrem nos eletrodos.



Figura 5- Configurações de Potenciostatos: (a) Configuração de Potenciostato Eletrodo de Trabalho Aterrado; (b) Configuração de Potenciostato com Contra Eletrodo Aterrado.

Em ambas figuras é possível observar a diferença de potencial entre dois eletrodos, bem como a direção do fluxo de corrente através da célula eletroquímica. O principal objetivo dessas configurações é garantir que a diferença de potencial entre o Eletrodo de Trabalho (WE) e o Eletrodo de Referência (RE) varie de forma linear ao longo do tempo, em resposta ao sinal de entrada aplicado ao sistema. Essa variação controlada do potencial permite a análise detalhada das reações eletroquímicas, fornecendo dados essenciais sobre a cinética e os mecanismos das reações que ocorrem na interface eletrodo-eletrólito.

Os amplificadores operacionais que integram a estrutura interna dos circuitos de potenciostatos desempenham um papel fundamental tanto no controle preciso dos potenciais aplicados aos eletrodos quanto na medição da corrente que flui através da célula eletroquímica. Esses componentes são essenciais para garantir a estabilidade e a exatidão das

respostas eletroquímicas, permitindo a manipulação e a monitoração eficaz dos sinais elétricos gerados durante as reações.

A Figura 6 apresenta um sistema eletroquímico mais avançado, que realiza as duas principais funções do potenciostato. Nesse sistema, uma fonte de sinal de tensão controlada aplica estímulos na entrada, permitindo o controle preciso dos potenciais elétricos. Além disso, inclui um sistema de aquisição de dados, responsável pelo processamento das informações geradas durante o processo eletroquímico.

O amplificador operacional C, ilustrado na Figura 6, é adicionado ao sistema para monitorar a corrente elétrica que flui através da célula eletroquímica, convertendo essa corrente em uma tensão. O valor da corrente pode ser determinado pela razão entre o valor do resistor conectado ao amplificador e a tensão gerada sobre esse resistor em decorrência do fluxo de corrente na saída do circuito.



Figura 6- Arquitetura em hardware de Sistema Eletroquímico [32]

Há um interesse crescente no desenvolvimento de estruturas de potenciostatos implementadas em circuitos integrados fabricados com a tecnologia CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor). Essa abordagem permite a criação de dispositivos em escalas submicrométricas, integrando uma ampla gama de funcionalidades em uma área relativamente compacta, além de oferecer um menor consumo de energia. Ao longo da última década e nos anos recentes, diversos potenciostatos baseados em tecnologia CMOS foram introduzidos, apresentando uma variedade de funcionalidades e desempenhos projetados para atender a aplicações específicas [4-6,10,11,16,18,24, 33-37].

O potenciostato opera com base no princípio de funcionamento de um amplificador operacional de tensão, que possui dois terminais de entrada: a entrada não inversora (V+) e a entrada inversora (V-), além de um terminal de saída (Vo), conforme detalhado na Figura 7. As principais características do amplificador operacional são as seguintes:

Alta Impedância de Entrada: Esta característica permite que o amplificador não carregue a fonte de sinal, preservando a integridade do sinal.

Baixa Impedância de Saída: Essa propriedade facilita a entrega de corrente ao circuito de saída, minimizando a influência da carga no desempenho do amplificador.

Elevado Ganho de Tensão: O amplificador é capaz de amplificar sinais de tensão de forma significativa, o que é essencial para a precisão das medições eletroquímicas.



Figura 7- Amplificador Operacional Símbolo

O potencial desejado para aplicação aos eletrodos da célula eletroquímica de três eletrodos deve ser enviado ao terminal de entrada não inversora (V+) do amplificador operacional. O eletrodo de referência (**RE**) é conectado à entrada inversora (V-), enquanto a saída (**Vo**) é ligada ao contra-eletrodo (**CE**) da célula, conforme ilustrado na Figura 8.

O potencial elétrico medido na célula eletroquímica denominando (Vre-Vwe) entre o Eletrodo de Referência (RE) e o Eletrodo de Trabalho (WE) é ligado à entrada inversora do Amplificador (V-), se este potencial for diferente do potencial Vin aplicado à entrada Não-



Figura 8- Diagrama de Amplificadores conectados a uma célula eletroquímica

Inversora (V+), está diferença será bastante amplificada e aplicada ao terminal de saída (Vo) conectado ao Contra-Eletrodo (CE) da célula, provocando uma corrente elétrica de íons alterando a diferença de potencial entre o Eletrodo de Trabalho (WE) e o de Referência (RE) até que este fique igual a desejada com valor igual a Vin. Em termos quantitativos pode-se demonstrar através das seguintes equações descritas abaixo como isto ocorre.

A saída do Amplificador Operacional pode ser descrita de acordo com a equação (1), da seguinte forma:

$$V_{o} = A(V_{+} - V_{-}) \quad \therefore \quad V_{CE} = A\left(V_{in} - V_{(Vre-Vwe)}\right) \tag{1}$$

$$Ou$$

$$V_{in} - V_{(Vre-Vwe)} = \frac{V_{CE}}{A} \tag{2}$$

Como geralmente o ganho de um Amplificador (A) é elevado ($\approx 10^6$), o termo $\frac{V_{CE}}{4}$ tende a zero resultando na seguinte simplificação da equação (2).

$$V_{in} \approx V_{(Vre-Vwe)}$$
 (3)

Desta forma o potenciostato faz com que a diferença de potencial entre os Eletrodos de Referência (RE) e Eletrodo de Trabalho (WE) seja igual a tensão de entrada aplicada ao circuito. Potenciostatos modernos, além de manter o potencial entre os eletrodos, executam a medida da corrente de íons que flui através do Contra-Eletrodo (CE) e o Eletrodo de Trabalho (WE), com objetivo de realizar, através de um método eletroquímico específico, gráficos de Voltamogramas. Geralmente é usado um estágio de amplificador de transimpedância conforme mostrado na Figura 8, realizando a medida da corrente indiretamente através de uma tensão que surge na saída do circuito.

2.3 TOPOLOGIAS DE POTENCIOSTATOS EM TECNOLOGIA CMOS

Nesta seção, apresentaremos diversas topologias de circuitos integrados de potenciostatos desenvolvidos recentemente com tecnologia CMOS. Serão exibidos os resultados das medições, ilustrados por meio de gráficos de voltamogramas, que foram obtidos pelo método de voltametria cíclica aplicado a esses circuitos.

2.3.1 CMOS Potentiostat for Chemical Sensing Applications [38]

Nesta topologia, está demonstrado o projeto de um potenciostato fabricado em um processo de fabricação de 0.5µm CMOS padrão, realizando análises eletroquímicas via Voltametria Cíclica. Na Figura 9 é exibido o diagrama do projeto do potenciostato conectado aos eletrodos da célula eletroquímica.



Figura 9- Diagrama Potenciostato acoplado a célula eletroquímica [38]

Na 10 está demonstrado a topologia de amplificador cascode dobrado classe AB, para cada estágio amplificador está exibido detalhes a nível de transistores e todos os blocos funcionais do potenciostato.



Figura 10-Topologia de transistores para cada Amplificador do Potenciostato [38].

O potenciostato demostrado na Figura 9, realiza voltametria cíclica como método de análise em torno de um composto denominado de Ferricianeto de Potássio(K3Fe(CN)6) como analito. Na Figura11 está exibido um voltamograma obtido com este projeto em comparação a um equipamento de um potenciostato comercial analisando variações nos níveis de concentrações no analito [38].



Figura 11-Voltamogramas comparativos potenciostato CMOS e comercial [37]

A comparação realizada com um equipamento comercial de potenciostato, apresentada no voltamograma, confirma o funcionamento adequado desta topologia. Os resultados demonstram que os níveis de corrente obtidos estão em estreita proximidade com aqueles do equipamento comercial, evidenciando a eficácia e a precisão do circuito desenvolvido. Essa similaridade nos dados sugere que a topologia proposta é capaz de fornecer medições confiáveis, competindo com soluções já estabelecidas no mercado. Essa validação é fundamental para assegurar a viabilidade da aplicação do potenciostato em análises eletroquímicas, reforçando a relevância do projeto no contexto da instrumentação eletroquímica moderna.

2.3.2 An integrated Potentiostat with an Electrochemical Cell Using Thin-Film Transistors [39]

Esta topologia de potenciostato é composta por três amplificadores operacionais, que utilizam thin-film transistors (TFTs). O sistema emprega o método de voltametria cíclica para realizar análises eletroquímicas em um composto conhecido como ácido ferroceno-carboxílico, que é o analito de interesse neste estudo.

A Figura 12 apresenta o projeto completo do potenciostato, onde estão indicados os três amplificadores conectados aos eletrodos da célula eletroquímica. Além disso, a figura ilustra a topologia em nível de transistor de cada amplificador operacional, incluindo as dimensões de cada transistor que compõe o sistema. Essa configuração detalhada é fundamental para entender a operação e a eficiência do potenciostato na análise eletroquímica proposta.



Figura 12-Diagrama Potenciostato, Topologia do Amplificador e Dimensões dos Transistores [39].

2.3.3 Current-Mirror-Based Potentiostats for Three-Electrode Amperometric Electrochemical Sensors [33]

Neste trabalho, apresenta-se uma nova topologia de circuito para potenciostatos CMOS, projetada para interagir com sensores eletroquímicos amperométricos de três eletrodos. A inovação desta topologia reside na utilização de um circuito de espelho de corrente (Current Mirror) no caminho da célula eletroquímica, que gera uma cópia da corrente espelhada para outro ramo do circuito, onde é realizada a medição. Implementada em um processo CMOS de 0,18 µm, essa topologia se destaca pelo seu baixo consumo de energia e pela ocupação reduzida de área, tornando-a especialmente adequada para aplicações portáteis ou bioimplantáveis [33].

As Figura 13 e Figura 14 apresentam respectivamente, o diagrama básico da topologia e o esquemático em nível de transistores do circuito de potenciostato implementado. Essa abordagem não só otimiza a eficiência do sistema, mas também abre novas possibilidades para o desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos miniaturizados e de baixo consumo, ampliando o alcance de suas aplicações na área de monitoramento de biomarcadores e na detecção de analitos em ambientes desafiadores.



Figura 13- Diagrama em blocos potenciostato cmos


Figura 14- Topologia e esquemático a nível de transistor potenciostato cmos.

2.4 MÉTODOS ELETROQUÍMICOS VOLTAMETRIA

A voltametria é um conjunto de técnicas eletroanalíticas que permite a observação dos potenciais elétricos nos eletrodos de uma célula eletroquímica durante um processo eletroquímico, além da medição da corrente que flui através do sensor em análise [40].

Os métodos eletroanalíticos voltamétricos fazem uso de propriedades elétricas mensuráveis, como corrente elétrica, diferenças de potencial e acúmulos interfaciais de carga, resultantes de fenômenos em que uma espécie química, ao sofrer processos de oxidação ou redução, interage fisicamente ou quimicamente com os demais componentes do meio ou com interfaces. Essa ampla gama de técnicas eletroanalíticas é aplicada em diversas áreas, incluindo monitoramento ambiental, controle da qualidade de produtos e processos industriais, análises biomédicas e etc [3].

Dentre os vários aspectos que relacionam os métodos eletroanalíticos de voltametria, podem-se citar diversas vantagens tais como: (i) Seletividade e Especificidade das determinações – resultante da oxirredução das espécies analíticas de interesse em um potencial aplicado específico; (ii) seletividade – decorrente dos processos de oxirredução do analito em eletrodo de trabalho feito com material específico; (iii) Grande sensibilidade e baixos limites de detecção – resultante tanto das técnicas de pré-concentração de sinal que proporcionam baixo sinal de fundo, entre outras [3, 41].

Na técnica de voltametria as informações obtidas do analito, estão vinculadas ao sinal de corrente elétrica que surge entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo auxiliar, ao se aplicar uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e eletrodo de referência.

Ao longo dos anos, investigações intensas sobre os fenômenos que ocorrem na interface eletrodo/solução contendo eletrólitos levaram ao desenvolvimento de amplificadores de corrente contínua. Esses avanços proporcionaram métodos de aplicação de potenciais aos eletrodos com alta precisão e estabilidade para testes experimentais [3].

Com o aperfeiçoamento nos projetos de potenciostato sendo composto internamente por amplificadores operacionais, técnicas voltamétricas começaram a se diversificar com outras metodologias elaboradas para análise eletroquímica de compostos. Dentre o grupo de métodos que são classificados como voltamétricos citam-se os seguintes: Polarografia, Voltametria por Redissolução, Voltametria Cíclica, Amperometria, Polarografia de Pulso Normal, Polarografia de Pulso Diferencial, Voltametria de Onda Quadrada [3, 7, 42, 43].



Figura 15-Tipos de voltametriae técnicas voltamétricas

O tipo de voltametria escolhida, classifica-se de acordo com a maneira que são aplicados potenciais elétricos aos eletrodos RE e WE da célula eletroquímica. Na Figura 15 são demonstrados quatro tipos de técnicas voltamétricas e suas respectivas classificações. Dentre as técnicas citadas, a utilizada neste trabalho foi a Voltametria Cíclica. Essa técnica é considerada a abordagem clássica de escaneamento e é o método eletroquímico mais popular empregado para estudar os processos redox de espécies e investigar reações químicas iniciadas pela transferência de elétrons, sendo descrita conceitualmente conforme segue abaixo.

2.5 VOLTAMETRIA CÍCLICA

A voltametria Cíclica é uma técnica eletroanalítica importante e muito empregada. Esta técnica encontra ampla aplicabilidade no estudo de reações de oxirredução na detecção e observação de reações envolvendo os produtos formados nos eletrodos de uma célula eletroquímica. Nesta técnica através de sinais elétricos de tensões aplicadas de forma controlada a entrada de estruturas de circuitos de potenciostatos, realiza-se a medida de sinais elétricos de corrente que flui através dos sensores, fazendo o levantamento de gráficos denominados de voltamograma, que relacionam os sinais medidos. Esta técnica é amplamente empregada para adquirir informações quantitativas e qualitativas sobre os processos eletroquímicos de espécies químicas.

A técnica de voltametria cíclica consiste primeiramente da aplicação de uma diferença de potencial elétrico aos eletrodos de uma célula eletroquímica, como estímulo de entrada ao sistema eletroquímico. A diferença de potencial elétrico contém variações lineares em uma forma de onda triangular conforme exibido na Figura 16.



Na figura 16, alguns parâmetros de configurações da forma de onda devem ser levados em consideração, para aplicação de forma correta do sinal de tensão da onda triangular à entrada do sistema eletroquímico. Estão listados todos os parâmetros relevantes para esta forma com os seguintes valores.

- Potencial Inicial de 800 mV; Potencial Máximo de 800 mV;
- Potencial Mínimo de -200 mV; Número de Segmentos igual a 3.
- Velocidade de Varredura igual a 20 $mV. s^{-1}$.

O gráfico que relaciona a corrente que flui através dos eletrodos da célula eletroquímica devido ao potencial elétrico aplicado em forma de onda triangular denomina-se Voltamograma Cíclico. O gráfico que representa um voltamograma cíclico é obtido através da medida de corrente no eletrodo de trabalho durante a variação do potencial ao sistema eletroquímico. A corrente é considerada um sinal de resposta ao estímulo devido ao sinal de tensão elétrica aplicado ao potenciostato [43].

Em um experimento voltamétrico, inicia-se a aplicação do potencial elétrico nos eletrodos de uma célula eletroquímica, num valor no qual nenhuma redução (transferência de elétrons) ocorre na amostra química em análise. Com a variação de potencial para regiões negativas (catódicas) verifica-se a redução (ganho de elétrons) do composto em solução, gerando um pico de corrente proporcional à concentração deste. Quando o potencial já tiver atingido um valor no qual nenhuma redução ocorre, o potencial é varrido no sentido inverso até o valor inicial. No caso de uma reação reversível, íons que tiverem sido reduzidos devido a varredura no sentido negativo, serão agora oxidados (perda de elétrons) no sentido inverso de varredura de potencial, gerando um pico de corrente elétrica que surge através de eletrodos da célula eletroquímica devido à aplicação do potencial nos eletrodos, denomina-se de Voltamograma [2].

Na Figura 17(a) está aplicada uma tensão triangular a entrada do sensor e na Figura 17(b) sendo exibido um voltamograma típico para um eletrodo de trabalho (WE) composto de platina(Pt), em uma solução eletrolítica contendo 6,0 mmol.L-1 de Ferricianeto de Potássio K3Fe(CN)6 (Ferricianeto de Potássio), como espécie eletroativa ou analito de interesse, em 1,0 mol.L-1 KNO3 (Nitrato de Potássio) em água agindo como eletrólito suporte. Foi aplicado a entrada do circuito, uma onda triangular com a variação de tensão de 800 mV a -150 mV.



Figura 17- (a)Tensão de Entrada Vin no sistema. (b) Voltamograma para Ferricianeto de Potássio K3Fe(CN)6 [1, 2].

Este gráfico representa os fenômenos de Oxidação e Redução do analito na interface Próximo ao Eletrodo de Trabalho (WE) da Célula Eletroquímica, avaliados através de sinais elétricos de tensões e correntes. Na figura 17 (b) observa-se logo que a varredura de potencial inicia-se (Ponto A), um valor positivo de tensão é aplicado a célula sendo representado pelo ponto (A) e variado no sentido negativo com valores decrescentes. Quando o potencial é suficientemente baixo ocorre à redução dos íons de ferricianeto, ou seja, o íon $Fe(CN)_6^{3-}$ ganha um elétron a mais na sua eletrosfera convertendo-se em ferrocianato $Fe(CN)_6^{4-}$, este processo está indicado pela equação (4). A essa transferência de elétrons trocados em determinado potencial, denomina-se de fase inicial de corrente catódica, tendo por indicação o ponto (B) do gráfico.

$Ox + ne^- \rightleftharpoons Red \qquad Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$ (4)

A equação (4) indica que o eletrodo torna-se altamente redutor e a corrente catódica aumenta rapidamente no trecho dos pontos de B até D, até que a concentração de $Fe(CN)_6^{3-}$ torna-se cada vez menor chegando ao pico de corrente em D. Após isso, no trecho (D a G) a quantidade de íons de $Fe(CN)_6^{3-}$ não reduzidos próximos ao eletrodo não aumenta devido a grande presença de íons reduzidos dificultando a difusão. O potencial aplicado neste trecho ainda é suficientemente negativo para reduzir os íons da solução fazendo com que ainda exista uma corrente catódica mesmo com a mudança do sentido da variação do sinal. No ponto F, o sentido da variação de potencial é invertido, fazendo com que a varredura ocorra na direção de potenciais positivos. À medida que o potencial caminha para a direção positiva a redução do íon de $Fe(CN)_6^{3-}$ e a corrente catódica torna-se igual a zero e a corrente torna-se neste momento anódica, resultando na reoxidação do íon $Fe(CN)_6^{4-}$. Íons próximos ao eletrodo que haviam sido reduzidos agora são oxidados no trecho que compreende os pontos (F à J) onde ocorre o pico de corrente anódica, e por fim no trecho de (J à K) o ciclo completa-se e o potencial máximo é atingido novamente [1,2].

A corrente que percorre a célula eletroquímica é descrita através da equação (5), sendo proporcional a concentração da espécie química ou analito em questão em relação aos íons oxidados e reduzidos.

$$\mathbf{i} = \mathbf{n}FDA\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x \to 0} = K\left(\frac{\partial C}{\partial x}\right)_{x \to 0}$$
(5)

Onde i é a corrente (A), n é o número de elétrons transferidos por íon (equivalentes/mol), F é a constante de faraday (C.mol-1), A é a área do eletrodo (cm2), D é o coeficiente de difusão (cm2.s-1), C é a concentração (mol.cm-3) e x é a distância ao eletrodo (cm).

A corrente que surge devido ao fenômeno de oxirredução de uma espécie química de acordo com a Eq. (5), é diretamente proporcional a taxa de variação da concentração de íons em relação a distância infinitesimal dos mesmos ao eletrodo de trabalho [1,2].

Outra equação denominada de equação de Randles-Sevcik, desenvolvida para compreensão do efeito de oxirredução diretamente relacionado ao voltamograma apresentado na Fig.10, descreve a relação das correntes de picos, sendo descrita através da equação (6) [1,3].

$$i_p = (2,686 \times 10^5) n^{\frac{3}{2}} ACD^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}}$$
 (6)

Onde i_p é a corrente de pico em (A), A corresponde à área do eletrodo em (cm2), D refere-se ao coeficiente de difusão em (cm2/s), C equivale à concentração em (mol/cm3), e v é a velocidade de varredura da forma de onda triangular aplicado aos eletrodos dado em V/s, n é o número de elétrons transferidos no processo de oxirredução em (equivalentes/mol).

Através da equação 6 observa-se que a corrente de pico varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura do potencial aplicado e também com a concentração do analito em questão.

Uma relação comumente utilizada e desenvolvida para avaliar a mudança de concentração do analito na região da solução adjacente ao eletrodo trabalho durante a eletrólise denomina-se de Equação de Nerst sendo exibida na equação 7.

$$E = E_0 + \left(\frac{0,0592}{n}\right) \log\left(\frac{[Ox]_i}{[Red]_i}\right)$$
(7)

Onde E é o potencial devido à relação de concentrações na interface eletrodo/solução das formas oxidada e reduzida da espécie eletroativa. E0 é o potencial padrão do sistema de oxirredução constituído pelas formas oxidada e reduzida da espécie eletroativa, [Ox]i é a concentração da forma oxidada da espécie eletroativa junto a interface eletrodo/solução e [Red]i é a concentração da forma reduzida da espécie eletroativa junto a interface eletrodo/solução e eletrodo/solução [2].

3 PROJETO DE POTENCIOSTATO PROPOSTO E ANÁLISES ELETROQUÍMICAS

O desenvolvimento do projeto de potenciostato envolveu o planejamento e cumprimento de várias etapas. Na Figura 18 está o diagrama e descrições complementares detalhando as atividades executadas no decorrer do desenvolvimento do projeto:



Figura 18- Etapas de desenvolvimento do potenciostato proposto

Etapa1: Diagrama em Blocos do Sistema Eletroquímico e Diagrama em blocos do Circuito proposto

O diagrama em blocos do Sistema Eletroquímico foi planejado contendo uma célula eletroquímica de três eletrodos conectada a uma Printed Circuit Board (PCB) com projeto de potenciostato proposto. A PCB é alimentada por uma fonte DC, garantindo a estabilidade de operação, e também a um gerador de funções que aplica sinais específicos, como sinal de onda triangular à célula. Os sinais resultantes são monitorados em tempo real por um osciloscópio, que permite análise visual detalhada das respostas eletroquímicas. Por fim, um notebook equipado com software especializado realiza a aquisição de dados, processamento e monitoramento contínuo, permitindo o registro e a análise dos parâmetros experimentais. Nesta etapa também foi definido o diagrama em blocos do projeto com estágios de amplificadores e espelhos de corrente cmos integrados.

Etapa 2: Esquemático de Circuito Elétrico

Baseado no diagrama em blocos, o esquemático desenvolvido detalha as conexões elétricas e os componentes selecionados para execução do diagrama em blocos planejado na etapa anterior.

Etapa 3: Simulações (SPICE) realizadas através do Esquemático Potenciostato.

Uma vez finalizado o esquemático, utilizou-se da ferramenta de software LTSpice para simulação e ajustes do circuito monitorando o nível de sinais coletados ajustando-os a requisitos levantados.

Etapa 4: Implementação Física (PCB) do Projeto de Potenciostato.

Após validação na simulação, o circuito foi montado em uma Placa de Circuito Impresso (PCI). A implementação física envolveu a fabricação da PCI com os componentes selecionados. Testes iniciais para verificar conectividade e funcionalidade básica do circuito.

Etapa 5: Ensaios Eletroquímicos com Ferrocianeto de Potássio K3(FeCN6).

O analito o ferricianeto de potássio foi escolhido para os testes eletroquímicos. Ensaios práticos foram conduzidos para analisar reações de oxirredução, gerando dados como correntes de pico e potencial de redução/oxidação.

Este foi é essencial para avaliar o desempenho do potenciostato em condições reais.

Etapa 6: Ambientes de Testes PGSTAT302N (Comercial) e Potenciostato (Proposto).

O potenciostato desenvolvido (CMIPOT) foi testado de forma a comparação de resultados coletados com potenciostato comercial de alta precisão PGSTAT302N.

Essa comparação foi usada para validar a precisão, estabilidade e confiabilidade do dispositivo proposto.

Resultados, como voltamogramas e coeficientes de determinação analisados para comparar a eficácia dos dois dispositivos.

Essas etapas permitem que o projeto avance de um conceito inicial para um dispositivo funcional, com validação teórica e prática. A integração entre simulações,

implementação física e comparação com equipamentos comerciais garante que o potenciostato atenda às especificações desejadas para as aplicações eletroquímicas propostas.

3.1 POTENCIOSTATO PROPOSTO

O esquema apresentado na Figura 19, ilustra um diagrama básico do sistema eletroquímico compreendendo um ECC de três eletrodos, um circuito potenciostato e suas conexões fundamentais. Para facilitar o processo de teste, foi utilizado o gerador de funções Tektronix AFG3252C, Tektronic Inc., Beaverton, usado para gerar uma forma de onda triangular como sinal de entrada para o sistema. Uma fonte de alimentação DC regulada forneceu a energia e a polarização necessárias para o circuito, enquanto o osciloscópio de domínio misto Tektronix MDO4104B-6, Tektronics Inc., Beaverton, EUA, foi empregado para aquisição de dados.



Figura 19- Diagrama sistema eletroquímico

3.2 DIAGRAMA EM BLOCOS

O diagrama de blocos funcionais do circuito CMIPot é apresentado na Figura 20, fornecendo uma compreensão mais detalhada de seus componentes. O potenciostato CMIPot consiste em três amplificadores, cada um servindo a diferentes funcionalidades, dois espelhos de corrente PMOS e NMOS complementares e um resistor de carga para leitura do sinal de saída. Ele também inclui um modelo fictício de uma célula eletroquímica de três eletrodos.



Figura 20- Diagrama em blocos potenciostato proposto

3.3 ESQUEMÁTICO DE POTENCIOSTATO

A representação esquemática do potenciostato CMIPot é mostrada na Figura 21. O esquema emprega uma topologia de potenciostato com uma nova abordagem para medição de corrente, desenvolvida explicitamente para uso em células eletroquímicas. Um sistema com dois amplificadores em cascata foi desenvolvido para controlar os potenciais através dos eletrodos de referência (RE) e de trabalho (WE).



Figura 21- Esquemático de circuito elétrico e pontos relevantes do circuito

O primeiro estágio consiste de um par diferencial com uma carga ativa PMOS (M1– M5) seguido de estágio push–pull (M6–M7). O par diferencial compara os sinais de controle (Vin) e realimentação (RE), amplificando a diferença resultante. O sinal amplificado é então passado para o estágio push–pull para amplificação adicional antes de ser entregue ao terminal CE do modelo dummy de célula eletroquímica. O processo de amplificação prosegue até do terminal da tensão de referência (RE) esteja próximo do valor da entrada (Vin). A medição de corrente da célula eletroquímica é realizada por um conjunto de transistores que formam os espelhos de corrente PMOS e NMOS dentro do circuito, em combinação com o estágio de amplificação composto pelos transistores M16, M17 e Rout. Os blocos funcionais do esquemático de circuito elétrico estão organizados e descritos para uma melhor compreensão na Tabela 1.

Blocos Funcionais do Circuito	Funcionalidades		
M1	Transistor com a função de fonte de corrente, fornecendo corrente de polarização para o Par diferencial NMOS (M2 e M3).		
M2, M3, M4 e M5	Par diferencial NMOS com carga ativa PMOS, realizando o controle dos potenciais da célula eletroquímica sendo 1º estágio de amplificação do circuito.		
M6, M7	2º Estágio de Amplificação do circuito, denominado de Inverso Push-Pull, com a função de entregar sinal de tensão amplificado para célula eletroquímica.		
R1, R2, R3 e C1	Componentes representando o modelo de circuito elétrico aproximado de uma célula eletroquímica de três eletrodos para fins de simulação e ajuste do circuito.		
M8, M9, M10 e M11	Espelho de Corrente Cascode Modificado PMOS com a função específica de espelhar a corrente que flui através de M7.		
M12, M13, M14 e M15	Espelho de Corrente Cascode Modificado NMOS com a função específica de espelhar a corrente que flui através de M6.		
M16 e M17	Push-pull inverter cmos		

Tabela 1 Blocos funcionais do esquemático de circuito elétrico

3.4 SIMULAÇÕES DO ESQUEMÁTICO

Para avaliar a atividade do circuito potenciostato e verificar seu funcionamento, foram realizadas simulações utilizando o software LTSpice. Para a implementação foram selecionados os modelos em Spice de transistores NMOS e PMOS de componente circuito integrado CD4007UBE, que possibilita a simulação e configuração do circuito por meio de conexões envolvendo transistores PMOS e NMOS.

Plotando gráficos das tensões e correntes relevantes a análise. Optou-se por aplicar o método de voltametria cíclica ao circuito, conforme descrito e explicado na seção 2.5. Para célula eletroquímica foi empregado um modelo de Célula Dummy composto de um conjunto de resistores e capacitor conforme o esquemático do circuito na figura 3(b) e referência [35] para fins de simulações.

Na entrada do circuito foi aplicada uma tensão (Vin) em forma de onda triangular com os seguintes parâmetros.

Tensão pico: ±1V; Frequê ncia: 1kHz; Período: 1ms.



LTspice XVII(x64) (17.0.36.0) Dec 13 2022, 02:47:55 US Pacific



Figura 22- Software Ltspice e Circuito Integrado CD4007UBE

Considerando o esquemático de circuito exibido na Figura 21, inicialmente foram coletados os gráficos com as seguintes tensões e correntes relevantes à análise: Vin, VCE, VRE e Vout, apresentados na Figura 23.



Figura 23- Formas de Onda Vin, VOUT, VRE e VCE referente ao esquemático Figura 21.

Além disso foram monitoradas as correntes **ICélula e IRout** traçadas e exibidas no gráfico da Figura 24.



Figura 24- Correntes percorrendo a Célula Dummy (ICélula) e corrente (IRout) fluindo através do resistor Rout do esquemático da Figura 21.

Adicionalmente plotou-se o gráfico da diferença das tensões (Vin - VRE) sendo exibido na Figura 25, e o gráfico da diferença das correntes (ICélula - IRout) exibido na Figura 26. Esses gráficos foram gerados com o objetivo de avaliar o desempenho do circuito.



Figura 25- Gráfico da diferença das tensões Vin e Vre no decorrer do tempo.



Figura 26- Gráfico da diferença das correntes ICélula e IRout

O propósito ao analisar os gráficos apresentados é observar a proximidade entre as tensões **Vin** e **VRE**, assim como observar a proximidade entre as correntes **ICélula** e **IRout**. Essa análise é essencial para verificar se o circuito atende aos requisitos e condições necessárias em projetos de potenciostato, garantindo sua eficiência e precisão.

3.5 IMPLEMENTAÇÃO FÍSICA DO PROJETO DO POTENCIOSTATO

Após a conclusão da etapa de ajustes e validações das simulações, prosseguiu-se com a fase de implementação física do esquemático do potenciostato proposto. Essa implementação foi realizada utilizando o CHIP CD4007UBE, por meio da execução das conexões necessárias para garantir a correta funcionalidade do circuito.

O chip CD4007UBE é formado por um conjunto de três inversores lógicos, compostos internamente por transistores NMOS e PMOS. Esses transistores são acessíveis diretamente pelos pinos do encapsulamento, permitindo combinações flexíveis entre eles, o que facilita a construção da topologia do potenciostato PEC_V1. Na Figura 27, é apresentada tanto a estrutura do encapsulamento do chip quanto o esquemático do circuito elétrico interno, que detalha as conexões e os pinos disponíveis no CD4007UBE, oferecendo uma visão clara das suas possibilidades de utilização no projeto.



Figura 27- Circuito integrado CD4007UBE da Texas Instruments

Para a implementação do esquemático, foram feitas as conexões apresentadas no diagrama da Figura 28, consistindo em ligações entre os transistores PMOS e NMOS integrados nos chips CD4007UBE.



Figura 28-Diagrama de conexões com CI CD4007UBE

Para o desenvolvimento do projeto da PCB, foi utilizado o software Altium Designer, especializado na criação de layouts para placas de circuito impresso (PCI). Esse software foi essencial para a elaboração precisa do design da placa, tanto na disposição dos componentes quanto no roteamento das trilhas elétricas. O layout da PCB para o potenciostato foi projetado com base nos requisitos específicos do projeto, implementando as conexões do esquema apresentado na Figura 29. Foram utilizados seis circuitos integrados CD4007UBE da Texas Instruments (Dallas, TX, EUA) como base para a implementação física do circuito.



Figura 29- Diagrama em blocos do potenciostato proposto no software Altium Designer

A Figura 30 (a) exibe a vista 2D das camadas superior e inferior do PCB, enquanto a Figura 30 (b) mostra a vista 3D, proporcionando uma visão completa do layout e do posicionamento dos componentes. Por fim, a Figura 30 (c) apresenta o PCB fabricado, destacando o posicionamento preciso dos CD4007 e o arranjo geral do circuito.



Figura 30-(a) Vista 2D da PCB; (b) Vista 3D da PCB e (c) PCB Fabricado

3.6 REAGENTES E QUÍMICOS

Todas as soluções foram preparadas usando água ultrapura obtida de um sistema de purificação de água (Osmose Smart INOX, VEXER, Curitiba, Brasil), a menos que indicado de outra forma. O eletrólito de suporte utilizado nos experimentos foi o cloreto de potássio (KCl), proveniente da Dinâmica Química Contemporânea LTDA (Product ID: P.10.0294.072.01.27, Indaiatuba, SP, BR), e preparado na concentração de 3M KCl à temperatura ambiente. O analito utilizado nos experimentos foi o ferricianeto de potássio, adquirido da Lab-ynth (Di-adema, SP, Brasil), e dissolvido para criar soluções com concentrações de 10 mmol/L, 15 mmol/L e 20 mmol/L. Polimentos de alumina foram obtidos para preparação do eletrodo. Os reagentes citados estão exibidos na Figura 31.

3.7 FERRICIANETO DE POTÁSSIO

Para validar o CMIPot para medições eletroquímicas, três soluções de ferricianeto de potássio com concentrações de 10 mmol, 15 mmol e 20 mmol foram preparadas em uma solução eletrolítica de suporte de KCl (pH 7,4) à temperatura ambiente. A resposta do dispositivo foi comparada à de um potenciostato comercial de última geração (Autolab PGSTAT302N, Metrohm Autolab, Utrecht, Holanda) usando voltametria cíclica (CV) com os seguintes parâmetros: potencial de partida e parada de -0,8 V, uma faixa de potencial de -0,8 V a +0,8 V, um potencial de degrau de 2,4 mV, com taxas de varredura de 10 mV/s, 25 mV/s, 100 mV/s e 250 mV/s. As medições eletroquímicas foram conduzidas usando um eletrodo de trabalho de ouro (Au) (Metrohm: ID 6.1241.060), um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) (Metrohm: ID 6.07726.100, e um contraeletrodo de platina (Pt) (Metrohm). Uma gaiola de Faraday foi empregada durante os experimentos, e as soluções foram mantidas em temperatura ambiente.

Todos os experimentos foram conduzidos usando um volume de 50 mL de ferricianeto de potássio K₃[Fe(CN)₆]. Este analito é comumente usado em uma avaliação de potenciostato devido às suas propriedades cinéticas bem documentadas, que descrevem um comportamento eletroquímico reversível. Ferricianeto pode ser reduzido a ferrocianeto, conforme ilustrado pela Equação (8), com a reação reversa – oxidação de ferrocianeto a ferricianeto, conforme descrito na Equação (9).

$$Fe(CN)_{6}^{3-} + e^{-} \rightarrow Fe(CN)_{6}^{4-}$$
(8)
$$Fe(CN)_{6}^{4-} \rightarrow Fe(CN)_{6}^{3-} + e^{-}$$
(9)

Ferricianeto de Potássio K₃[Fe(CN)₆]

Cloreto de Potássio KCl



Óxido de Alumínio (Alumina) Al₂O₃



Célula Eletroquímica de Três Eletrodos



Figura 31- Reagentes e químicos utilizados nos ensaios eletroquímicos

3.8 AMBIENTES DE TESTES CMIPOT (potenciostato proposto) E PGSTAT302N

As Figura 32 e Figura 33 ilustram a configuração experimental para as análises eletroquímicas conduzidas para o potenciostato proposto CMIPot e o potenciostato comercial AUTOLAB PGSTAT302N. O ambiente de teste do potenciostato proposto, possui uma fonte de alimentação DC (ICELL PS-500, Eletropeças Comercial Eletrônica LTDA, Caxias do Sul, Brasil), um gerador de sinais (Tektronix AFG3252C, Tektronic Inc., Beaverton, EUA), um osciloscópio de domínio misto (Tektronix MDO4104B-6, Tektronic Inc., Beaverton, EUA) e a célula eletroquímica de três eletrodos com eletrodos imersos em uma solução de ferricianeto de potássio em análise. O ambiente de teste para o potenciostato comercial AUTOLAB PGSTAT302N inclui uma gaiola de Faraday, a configuração da célula eletroquímica de três eletrodos com suas conexões associadas e o software NOVA 2.1.6.

AMBIENTE DE TESTE POTENCISOTATO PROPOSTO (CMIPOT)



Figura 32- Ambiente de Teste implementado para o potenciostato proposto CMIPOT.

Image: Autolab Pgstat302h

AMBIENTE DE TESTE POTENCISOTATO AUTOLAB PGSTAT302N

Figura 33- Ambiente de teste com potenciostato comercial AUTOLAB PGSTAT302N

4 Resultados e Discussões

Esta seção apresenta os resultados das análises eletroquímicas conduzidas como parte deste projeto. Um ambiente experimental controlado foi cuidadosamente projetado, como mostrado na Figura 31, usando o PCB para uma série de testes. A fonte DC foi precisamente ajustada para uma tensão regulada de ±6 V, fornecendo uma polarização adequada para os estágios de amplificação e espelho de corrente da topologia do circuito CMIPot. O gerador de sinal foi configurado para voltametria cíclica, e o equipamento foi conectado à célula eletroquímica de três eletrodos. Para avaliar a sensibilidade do sistema, quatro taxas de varredura diferentes (10 mV/s, 25 mV/s, 100 mV/s e 250 mV/s) foram usadas com três concentrações (10, 15 e 20 mmol/L) de solução de K3[Fe(CN)6]. Um segundo ambiente de teste foi criado para coleta de dados e análise comparativa, utilizando o potenciostato comercial AUTOLAB PGSTAT302N juntamente com o equipamento auxiliar necessário, conforme ilustrado na Figura 32. A voltametria cíclica foi aplicada com os

mesmos parâmetros descritos anteriormente, permitindo a comparação de desempenho entre o CMIPot e o sistema de referência comercial.

Parâmetros de Testes	Cenário de Teste 1	Cenário de Teste 2	Cenário de Teste 3	Cenário de Teste 4
Analito e Concentrações	$K_3 { m Fe(CN)}_6$, 10 mmol/l, 15 mmol/l and 20 mmol/l			
Eletrólito Suporte	3 M KCI			
Método Eletroquímico	Voltametria Cíclica			
Tensão Inicial	-0.8 V			
Tensão Mínima	-0.8 V			
Tensão Máxima	+0.8V			
Velocidade de Varredura	250 mV/s	100 mV/s	25 mV/s	10 mV/s
Graficos e Análises Eletroquímas	Voltamogramas , Curvas de ip x C			

Figura 34- Cenários de testes para ensaios e comparações de medidas

Os gráficos a seguir mostram os resultados das análises eletroquímicas usando soluções de K3[Fe(CN)6] em concentrações de 10, 15 e 20 mmol/L, com varreduras de potencial em quatro velocidades distintas: 250 mV/s, 100 mV/s, 25 mV/s e 10 mV/s. O desempenho do CMIPOT e do Autolab PGSTAT302N foi avaliado para fornecer uma comparação detalhada sob condições experimentais idênticas. Buscando melhorar o aspecto da curva obtida pelo potenciostato CMIPOT, foi acrescentado recurso de aquisição em alta resolução aplicado pelo instrumento osciloscópio [44] para visualização dos dados obtidos. Este recurso de aquisição calcula a média a cada conjunto de pontos recebidos. O número de pontos depende do intervalo de amostragem e da velocidade de varredura. Assim foram obtidos voltamogramas, que mostram curvas equivalentes ao tratamento aplicado ao PGSTAT302N com a presença de menos ruído. As medidas foram coletadas após a estabilização dos voltamogramas, garantindo repetibilidade periódica e maior confiabilidade nos resultados. Esse processo elimina fatores transitórios, aumenta a reprodutibilidade e minimiza erros experimentais, permitindo uma análise precisa e comparável entre os potenciostatos CMIPOT e PGSTAT302N. A estabilização assegura que os dados reflitam o comportamento real do sistema eletroquímico.

No primeiro conjunto de gráficos (Figura 35 a-c), a aplicação de voltametria cíclica a uma taxa de varredura fixa de 250 mV/s e a avaliação de concentrações de 10, 15 e 20 mmol/L de K3[Fe(CN)6] revelaram um aumento proporcional nos picos de corrente com a concentração. As curvas de calibração, obtidas por meio de regressão linear, mostraram altos coeficientes de determinação 0,999 para o CMIPot e 0,996 para o Autolab PGSTAT302N, Metrohm Autolab, Utrecht, Holanda, indicando uma resposta linear robusta às variações de concentração. Ambos os dispositivos exibiram picos de corrente e inclinações de curva de calibração semelhantes, demonstrando sensibilidades equivalentes.







Figura 35- Voltammogramas e curva de calibração CMIPot e PGSTAT302N. (a) Voltammogramas CMIPot com 250 mV/s; (b) voltammogramas PGSTAT302N com 250 mV/s; (c) comparações das curvas de calibração CMIPot e PGSTAT302N.

No segundo conjunto de gráficos, mostrado na (Figura 36 a–c), a voltametria cíclica foi realizada com uma taxa de varredura fixa de 100 mV/s para as mesmas concentrações de 10, 15 e 20 mmol/L. Os voltamogramas cíclicos resultantes continuaram a exibir um aumento proporcional nos picos de corrente com a concentração. As curvas de calibração para ambos os dispositivos nessa taxa de varredura exibiram coeficientes de determinação consistentes e comparáveis, com valores de 0,9996 para o CMIPot e 0,9997 para o Autolab PGSTAT302N, confirmando a precisão das medições.







Figura 36- Voltammogramas e curva de calibração CMIPot e PGSTAT302N. (a) Voltammogramas CMIPot com 100 mV/s; (b) voltammogramas PGSTAT302N com 100 mV/s; (c) comparações das curvas de calibração CMIPot e PGSTAT302N

No terceiro conjunto de gráficos, apresentado na (Figura 37 a–c), a taxa de varredura foi fixada em 25 mV/s. Os voltamogramas cíclicos para concentrações de 10, 15 e 20 mmol/L continuaram a mostrar uma relação proporcional entre picos de corrente e concentração para ambos os potenciostatos. As curvas de calibração exibiram altos coeficientes de determinação, com valores de 0,996 para o CMIPot e 0,999 para o Autolab PGSTAT302N.





Figura 37- Voltammogramas e curva de calibração CMIPot e PGSTAT302N. (a) Voltammogramas CMIPot com 25 mV/s; (b) voltammogramas PGSTAT302N com 25 mV/s; (c) comparações das curvas de calibração CMIPot e PGSTAT302N.

No quarto e último conjunto de gráficos, exibido na (Figura 38 a–c), a taxa de varredura foi fixada em 10 mV/s. As análises das concentrações de 10, 15 e 20 mmol/L de K3(Fe(CN)6 mostraram que os potenciostatos CMIPOT e PGSTAT302N mantiveram a linearidade nas respostas de corrente. As curvas de calibração, obtidas por regressão linear, exibiram coeficientes de determinação próximos de 1, com valores de 0,995 para o CMIPOT e 0,999 para o Autolab PGSTAT302N. A análise comparativa dos potenciostatos CMIPOT e Autolab PGSTAT302N, com base em dados de voltametria cíclica com soluções de K3[Fe(CN)6] em concentrações de 10, 15 e 20 mmol/L, mostra que ambos dispositivos fornecem desempenho equivalente e confiável nas condições testadas.







Figura 38- Voltammogramas e curva de calibração CMIPot e PGSTAT302N. (a) Voltammogramas CMIPot com 10 mV/s; (b) voltammogramas PGSTAT302N com 10 mV/s; (c) comparações das curvas de calibração CMIPot e PGSTAT302N

Em todas as taxas de varredura testadas (10 mV/s, 25 mV/s, 100 mV/s e 250 mV/s), ambos potenciostatos demonstraram respostas lineares robustas, com coeficientes de determinação próximos de 1, indicando alta precisão e consistência. Ambos os dispositivos exibiram picos de corrente proporcionais em relação às concentrações de K3[Fe(CN)6] e mostraram inclinações de curva de calibração comparáveis, significando sensibilidade equivalente. Os resultados em diferentes taxas de varredura confirmam a linearidade e a reprodutibilidade de ambos os dispositivos, destacando sua capacidade para medições eletroquímicas precisas e consistentes.

CONCLUSÃO

Este estudo apresenta um novo circuito compacto de potenciostato proposto CMIPot projetado para células eletroquímicas. O circuito funciona como uma interface de controle para a polarização de tensão em eletrodos sensores e para medir corrente através da célula eletroquímica. O projeto proposto apresenta um amplificador de dois estágios, espelhos de corrente NMOS e PMOS acoplados e um estágio de saída CMOS push-pull, capturando efetivamente a corrente durante o processo de oxidação-redução em soluções de análise. Os experimentos, usando a voltametria cíclica com faixas de tensão de ± 0.8 V e taxas de varredura de 10 mV/s, 25 mV/s, 100 mV/s e 250 mV/s, demonstraram que o circuito mede com precisão correntes de 10 µA a 500 µA com alta precisão. A validação foi obtida com uma solução redox de ferricianeto de potássio (K3[Fe(CN)6]) em concentrações de 10, 15 e 20 mmol/L, permitindo uma análise detalhada dos voltamogramas resultantes. Os resultados experimentais indicam que a topologia proposta, com a técnica de leitura de corrente com espelhos NMOS e PMOS auxiliares, tem desempenho comparável às técnicas empregadas nas topologias clássicas na literatura e em equipamentos industriais. A precisão e a consistência do circuito através de suas medidas, validaram sua eficácia, mostrando que o novo potenciostato CMOS compacto com componentes discretos é uma alternativa viável reduzindo tanto o custo quanto o tamanho sem comprometer a confiabilidade das análises sendo relevante para aplicações e análises eletroquímicas. O estudo confirma as hipóteses e que os objetivos traçados foram alcançados evidenciando medições confiáveis e consistentes do circuito, atendendo aos padrões tecnológicos estabelecidos.

Este projeto representa um avanço significativo na instrumentação eletrônica aplicada à eletroquímica, sendo especialmente relevante para aplicações em análises ambientais e biológicas.

TRABALHOS FUTUROS

Os trabalhos futuros consistem da complementação plataforma de potenciostato proposto com dispositivos auxiliares tais como, acréscimos de dispositivos microcontrolados com ADC's e DAC's internos, realizando uma conversão analógica-digital e processamento dos dados coletados de forma digital.

Desenvolvimento de uma interface gráfica para usuário (GUI) e visualização de dados e monitoramento diretamente através de um software e aplicativos de interação em tempo real.

Realizar outros testes com diferentes tipos de sensores e biossensores, utilizando analitos diversos, para caracterização e aplicação em áreas como monitoramento ambiental e biomédico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] SKOOG, D. A.;HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R.; Principles of Instrumental Analysis, 7ed. Boston: CENGAGE, 2018.

[2] BARD, J.; FAULKNER, L. R.; Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2a ed. New York: Wiley, 2001

[3] PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos Pacheco. Revista Virtual de Química. Rio de Janeiro, vol.5, n.4, p.516-537. Ago. 2013.

[4] ORLANDO, S. H.; WALKER, J. F.; BALASH, B. M.; JARAS, N. J.; BOPPANA, S.; LINNES, J. C.; KickStat: A Coin-Sized Potentiostat for High-Resolution Electrochemical Analysis. Sensors MDPI.v.20, 2020.

[5] KIM, J.; KO, H.; A 1.2 Low-Power CMOS Chooper-Stabilized Analog Front-End IC for Glucose Monitoring. IEEE Sensors Journal. vol.16, n.17, Set. 2016.

[6] LIAO, Y.; YAO, H.; LINGLEY, et. al. A.; A 3-uW CMOS Glucose Sensor for Wiereless Contact-Lens Tear Glucose Monitoting. IEEE Journal of Solid-State Circuits. vol.47, n.1, Jan. 2016.

[7] BRUCE, J. H.; HICKLING, A.; Current Stabiliser for Electrolytic Circuits. J.Sci Instrument, n.14. 1937.

[8] BAGOTSKY, V. S.; Fundamentals of Electrochemistry, 2a ed., Moscou: Wiley, 2001.

[9] AHMADI, M. M.; JULLIEN, G. A.; INIEWSKI K.; Circuits for Amperometric Electrochemical Sensors in VLSI Circuit Design for Biomedical Applications. Norwood: MA Artech House, 2008.

[10] H. Yin, X. Mu, H. Li, X. Liu and A. J. Mason, "CMOS Monolithic Electrochemical Gas Sensor Microsystem Using Room Temperature Ionic Liquid," in IEEE Sensors Journal, vol. 18, no. 19, pp. 7899-7906, 1 Oct.1, 2018, doi: 10.1109/JSEN.2018.2863644.

[11] C. Giagkoulovits et al., "A 16 x 16 CMOS Amperometric Microelectrode Array for Simultaneous Electrochemical Measurements," in IEEE Transactions on Circuits and Systems I: Regular Papers, vol. 65, no. 9, pp. 2821-2831, Sept. 2018, doi: 10.1109/TCSI.2018.2794502.

[12] J. Aymerich et al., "A 15-μW 105-dB 1.8-Vpp Potentiostatic Delta-Sigma Modulator for Wearable Electrochemical Transducers in 65-nm CMOS Technology," in IEEE Access, vol. 8, pp. 62127-62136, 2020, doi: 10.1109/ACCESS.2020.2984177.

[13] V. Bianchi, A. Boni, S. Fortunati, M. Giannetto, M. Careri and I. De Munari, "A Wi-Fi Cloud-Based Portable Potentiostat for Electrochemical Biosensors," in IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, vol. 69, no. 6, pp. 3232-3240, June 2020, doi: 10.1109/TIM.2019.2928533.

[14] Shen, X.; Ju, F.; Li, G.; Ma, L. "Smartphone-Based Electrochemical Potentiostat Detection System Using PEDOT: PSS/Chitosan/Graphene Modified Screen-Printed Electrodes for Dopamine Detection". Sensors 2020, 20, 2781.

[15] N. Kumar, A. Arora and A. Krishnan, "Complementary AC Voltammetry -A method for simultaneous measurement of faradaic and nonfaradaic currents in an electrochemically reversible system," in IEEE Sensors Journal, doi: 10.1109/JSEN.2020.3004426.

[16] L. Zuo, S. K. Islam, I. Mahbub and F. Quaiyum, "A Low-Power 1-V Potentiostat for Glucose Sensors," in IEEE Transactions on Circuits and Systems II: Express Briefs, vol. 62, no. 2, pp. 204-208, Feb. 2015, doi: 10.1109/TCSII.2014.2387691.

[17] G. Zhao and G. Liu, "A Portable Electrochemical System for the On-Site Detection of Heavy Metals in Farmland Soil Based on Electrochemical Sensors," in IEEE Sensors Journal, vol. 18, no. 14, pp. 5645-5655, 15 July15, 2018, doi: 10.1109/JSEN.2018.2845306

[18] G. Massicotte, S. Carrara, G. Di Micheli and M. Sawan, "A CMOS Amperometric System for Multi-Neurotransmitter Detection," in IEEE Transactions on Biomedical Circuits and Systems, vol. 10, no. 3, pp. 731-741, June 2016, doi: 10.1109/TBCAS.2015.2490225.

[20] G. De Micheli, S. S. Ghoreishizadeh, C. Boero, F. Valgimigli and S. Carrara, "An integrated platform for advanced diagnostics," 2011 Design, Automation & Test in Europe, Grenoble, 2011, pp. 1-6, doi: 10.1109/DATE.2011.5763235.

[21] I. N. Hanitra, F. Criscuolo, N. Pankratova, S. Carrara and G. D. Micheli, "Multichannel Front-End for Electrochemical Sensing of Metabolites, Drugs, and Electrolytes," in IEEE Sensors Journal, vol. 20, no. 7, pp. 3636-3645, 1 April1, 2020, doi: 10.1109/JSEN.2019.2959885.

[22] Aronoff-Spencer E., Venkatesh, A. G., Sun, A., Brickner, H., Looney, D., & Hall, D. A. (2016). Detection of Hepatitis C core antibody by dual-affinity yeast chimera and smartphone-based electrochemical sensing. Biosensors & bioelectronics, 86, 690–696. https://doi.org/10.1016/j.bios.2016.07.023

[23]J. P. de Campos da Costa, W. B. Bastos, P. I. da Costa, M. A. Zaghete, E. Longo and J. P. Carmo, "Portable Laboratory Platform With Electrochemical Biosensors for Immunodiagnostic of Hepatitis C Virus," in IEEE Sensors Journal, vol. 19, no. 22, pp. 10701-10709, 15 Nov.15, 2019, doi: 10.1109/JSEN.2019.2930957.

[24] A. Manickam et al., "A CMOS Electrochemical Biochip With 32x32 Three-Electrode Voltammetry Pixels," in IEEE Journal of Solid-State Circuits, vol. 54, no. 11, pp. 2980-2990, Nov. 2019, doi: 10.1109/JSSC.2019.2941020.

[25] S. D. Adams, E. H. Doeven, K. Quayle and A. Z. Kouzani, "MiniStat: Development and Evaluation of a Mini-Potentiostat for Electrochemical Measurements," in IEEE Access, vol. 7, pp. 31903-31912, 2019, doi: 10.1109/ACCESS.2019.2902575.

[26] Hoilett, Orlando S.; Walker, Jenna F.; Balash, Bethany M.; Jaras, Nicholas J.; Boppana, Sriram; Linnes, Jacqueline C. 2020. "KickStat: A Coin-Sized Potentiostat for High-Resolution Electrochemical Analysis." Sensors 20, no. 8: 2407.

[27]Y. Aleeva et al., "Amperometric Biosensor and Front-End Electronics for Remote Glucose Monitoring by Crosslinked PEDOT-Glucose Oxidase," in IEEE Sensors Journal, vol. 18, no. 12, pp. 4869-4878, 15 June15, 2018, doi: 10.1109/JSEN.2018.2831779.

[28]C. Mercer, R. Bennett, P. Ó. Conghaile, J. F. Rusling, Dónal Leech, "Glucose biosensor based on open-source wireless microfluidic potentiostat", Sensors and Actuators B: Chemical, vol. 290, 2019, pp. 616-624, ISSN 0925-4005, https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.02.031.

[29] JANATA, J. Principles of Chemical Sensors . New York : Plenum, p.317, 1989.

[30] ROVER, L; NETO, G.D.; KUBOTA, L.T.; Transdutores Potenciométricos a base de polímetros condutores: Aplicações Analíticas. Química Nova, v.20, p.519-523, 1997.

[31] Cardoso, J. L. Desenvolvimento de Sistemas Portáteis de Monitoramento Eletroquímico, 2012. [32] SKOOG, D.A.; HOLLER, F.J.; NIEMAN, T.A.; Princípios de Análise Instrumental, 5a ed. Mc-Graw-Hill, 1992.

[33] AHMADI, M. M.; JULLIEN, G. A.; Current-Mirror-Based Potentiostats for Three-Electrode Amperometric Electrochemical Sensors. IEEE Transactions on Circuits and Systems—i: regular papers. v. 56, n. 7, Jul. 2009.

[34] BUSONI, L.; CARLA, M.; Lanzi, L.; A comparison between potentiostatic circuits with rounded work or auxiliary electrode. Rev. Sci. Instrum. vol. 73, no. 4, pp. 1921–1923, Apr. 2002.

[35] YARNITZKY C.N.; Design and Construction of a Potentiostat for a Chemical metalwalles reactor. JOURNAL OF ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY.MAY.2000.

[36] Von Zuben, T.W., Salles, A.G., Bonacin, J.A. (2024). Low-cost open-source potentiostats: A comprehensive review of DIY solutions and fundamental concepts of electronics and its integration with electrochemistry. Electrochimica Acta, Volume 498, 144619.

[37] MUTSUMI, K.; HITOSHI, Fukushima.; YUKI, S.; KOUSHI, S.; HIROYUKI, H; SATOSHI, I.; An Integrated Potentiostat With an Electrochemical Cell Using Thin-Film Transistors. IEEE Transactions on Electron Devices. vol. 56, n. 9. Set, 2009.

[38] LUO, T.; WANG, H.; SONG, H.; CHRISTEN, J.B.; CMOS POTENTIOSTAT FOR CHEMICAL SENSING APPLICATIONS. IEEE SENSORS. Nov.2013.

[39] MUTSUMI, K.; HITOSHI, Fukushima.; YUKI, S.; KOUSHI, S.; HIROYUKI, H; SATOSHI, I.; An Integrated Potentiostat With an Electrochemical Cell Using Thin-Film Transistors. IEEE Transactions on Electron Devices. vol. 56, n. 9. Set, 2009.

[40] TICIANELLI, E. A.; GONZALES, E. R.; Análise Química Quantitativa, 9a ed. LTC, 2017.

[41] BRETT, A. M. O.; Electroanalysis, 1a. ed., Oxford University Press: 1998.

[42] BOCKRIS, O'M. J.; REDDY, A. K. N.; Modern Electrochemistry, 2a ed. New York: Plenum Press, 1998.
[43] KISSINGER, P. T.; HEINEMAM, W. R. Cyclic Voltametry. Journal of Chemicals Education, p. 702-706, 1983.