



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ**

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Perseu Angelo Santoro

**UMA ANÁLISE DE ESPECTROS DE IMPEDÂNCIA
UTILIZANDO O MODELO DE POISSON-NERNST-PLANCK
COM DIFUSÃO ANÔMALA**

Orientador: Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista

Tese de doutorado apresentada à Universidade
Estadual de Maringá para a obtenção do título
de doutor em Física.

Maringá, agosto/2014

PERSEU ANGELO SANTORO

UMA ANÁLISE DE ESPECTROS DE IMPEDÂNCIA
UTILIZANDO O MODELO DE POISSON-NERNST-PLANCK
COM DIFUSÃO ANÔMALA

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de doutor do Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Estadual de Maringá.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista

MARINGÁ

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

S237a Santoro, Perseu Angelo
Uma análise de espectros de impedância utilizando o modelo de Poisson-Nernst-Planck com difusão anômala / Perseu Angelo Santoro. -- Maringá, 2014. 86 f. : il., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2014.

1. Impedância. 2. Espectroscopia. 3. Difusão anômala. I. Evangelista, Luiz Roberto, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 22.ed. 530.412

SOI-002067

PERSEU ANGELO SANTORO

UMA ANÁLISE DE ESPECTROS DE IMPEDÂNCIA
UTILIZANDO O MODELO DE POISSON-NERNST-PLANCK
COM DIFUSÃO ANÔMALA

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de doutor do Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Estadual de Maringá, sob apreciação da seguinte banca examinadora:

Aprovado em 27/08/2014

Prof. Dr. César A. Refosco Yednak (UTFPR/Pato Branco)

Prof. Dr. Reginaldo Aparecido Zara (UNIOESTE/PR)

Prof. Dr. Ervin Kaminski Lenzi (UEM/PR)

Prof. Dr. Rafael Soares Zola (UTFPR/Apucarana)

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Luiz R. Evangelista, cuja competência profissional e paciência (quase) infinita tornaram possível o meu doutoramento.

Meus agradecimentos ao Prof. Dr. Haroldo V. Ribeiro, um exemplo de talento e dedicação, pelo auxílio com as atividades computacionais.

Agradeço também ao Prof. Dr. Ervin K. Lenzi, pesquisador ímpar na área em que atua, pela oportunidade de participar de algumas de suas publicações científicas.

Ao amigo de ontem, hoje e sempre, Paulo A. de Castro, agradeço pela disposição em ler esta tese e sugerir modificações.

A todos aqueles que, direta ou indiretamente, colaboraram para a realização deste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

RESUMO

Os dados de impedância elétrica de cinco amostras de cristal líquido nemático foram analisados por meio de uma generalização do modelo difusivo usual de Poisson-Nernst-Planck (PNP). Desenvolvemos o modelo PNP-A proposto aqui supondo que os íons positivos e negativos têm a mesma mobilidade e que o perfil de potencial elétrico no interior da amostra satisfaz a equação de Poisson. No formalismo do modelo PNP-A, a difusão dos íons móveis no volume é governada por uma equação de difusão fracionária de ordem distribuída no tempo para incorporar a possibilidade de diferentes regimes difusivos na amostra. As condições de contorno nos eletrodos que limitam a amostra são descritas por uma equação íntegro-diferencial que governa a cinética na interface e que incorpora, em particular, a equação cinética usual para descrever o processo de adsorção-dessorção nos eletrodos. Essas condições de contorno são expressas em termos de um *kernel* temporal, que pode ser escolhido para abranger cenários que não são adequadamente descritos no contexto usual de eletrodos bloqueantes. Os ajustes numéricos dos dados experimentais mostraram que não é necessário considerar regimes difusivos anômalos no volume da amostra para obter um melhor ajuste, mas é obrigatório considerar um comportamento não-usual ou anômalo da resposta na interface para explicar as tendências dos resultados experimentais. Nesse sentido, obtivemos um conjunto de comprimentos efetivos de superfície que nos permitiu verificar a existência desses processos de difusão anômala. Consideramos que esse resultado pode ser útil para ampliar a compreensão dos fenômenos que ocorrem na interface de sistemas semelhantes aos estudados aqui.

Palavras-chave: Impedância. Espectroscopia. Difusão Anômala.

ABSTRACT

The electrical impedance data of five nematic liquid crystal samples is analyzed by means of a generalization of the standard Poisson-Nernst-Planck (PNP) continuum diffusion model. We develop the PNP-A model proposed here supposing that the positive and negative ions have the same mobility and the electric potential profile inside the sample satisfies the Poisson's equation. In the framework of PNP-A model, the diffusion of the mobile ions in the bulk is governed by a time fractional diffusion equation of distributed order to incorporate the possibility of different diffusive regimes in the sample. The boundary conditions at the electrodes limiting the sample are described by an integro-differential equation that dictates the kinetic at the interface and embodies, in particular, the usual kinetic equation for describing the adsorption-desorption process at the electrodes. These boundary conditions are expressed in terms of a temporal kernel that can be chosen to cover scenarios that are not suitably described within the usual framework of blocking electrodes. The numerical fitting of the experimental data showed that is not necessary to consider anomalous diffusive regimes in the bulk in order to obtain a better result, but is mandatory to consider a non-usual or "anomalous" response behavior at the interface to explain the trends of the experimental results. In this sense, we have obtained a set of effective "surface lengths" that enabled to perceive the existence of these anomalous diffusion process. We consider that this result can be useful to broaden the knowledge about the phenomena that take place at the interface of systems like the ones studied here.

Keywords: Impedance. Spectroscopy. Anomalous Diffusion.

Sumário

Introdução	6
1 Espectroscopia de Impedância	10
1.1 Elementos passivos em corrente alternada	10
1.2 Definição de impedância elétrica	13
1.3 Determinação da impedância	16
1.4 Análogos elétricos de processos eletroquímicos	17
1.5 Representação gráfica da impedância	21
2 Difusão, Migração e Adsorção	26
2.1 Difusão de partículas em uma solução	26
2.2 Migração de íons em um eletrólito	28
2.3 Adsorção de partículas em superfícies	30
2.4 Difusão na presença de adsorção	33
3 O Modelo PNP Convencional	38
3.1 Descrição geral do modelo Poisson-Nernst-Planck	38
3.2 Influência dos íons sobre a impedância	40
3.3 Comparação do modelo PNP com um CEE	47
4 O Modelo PNP com Difusão Anômala	50
4.1 Equação de difusão fracionária	50
4.2 O modelo PNP com difusão fracionária de ordem distribuída	52
5 Um exemplo de aplicação do modelo PNP-A	61
5.1 Preparação das amostras e resultados experimentais	61
5.2 Equações fundamentais e procedimento de ajuste	64
5.3 Análise dos resultados e conclusões	68
Apêndices	
A Otimização por Enxame de Partículas	73
A.1 Problemas de otimização	73
A.2 <i>Particle Swarm Optimization</i> (PSO)	74
Referências Bibliográficas	80

Introdução

A espectroscopia de impedância eletroquímica (*electrochemical impedance spectroscopy*, EIS) ou apenas espectroscopia de impedância (EI) [1, 2, 3, 4] é uma técnica eletroquímica que pode ser utilizada para caracterizar muitas propriedades elétricas de materiais e, principalmente, para investigar a dinâmica de ligação de cargas nas regiões interfaciais de eletrodos condutores, com a carga móvel no volume de materiais sólidos (tais como semicondutores e dielétricos) ou líquidos (por exemplo, misturas iônicas e eletrólitos fracos). As aplicações da EI são muito diversas, tais como: investigação de mecanismos em reações eletroquímicas [5], medidas de propriedades dielétricas [6] e de transporte em materiais [7], estudo de biosensores [8] e de células de combustível [9], análise de filmes anodizantes e de inibidores de corrosão [10]. Dentre as características da EI, podemos destacar as seguintes: (i) a técnica não é destrutiva; (ii) a existência de equipamentos sofisticados e controlados por computador permite a automatização dos experimentos; (iii) formas aproximadas (geralmente lineares) para as equações matemáticas relevantes podem ser utilizadas, uma vez que a perturbação imposta ao sistema é pequena devido ao uso de sinais elétricos de baixa amplitude.

Podemos considerar que, entre 1880 e 1900, Oliver Heaviside [2] criou os fundamentos para a espectroscopia de impedância ao aplicar as transformações de Laplace à resposta transiente de circuitos elétricos. Além disso, ele também foi o primeiro a usar os termos impedância, admitância e reatância, introduzindo seus conceitos no tratamento de circuitos elétricos. Do ponto de vista da aplicação a sistemas físicos [4], entretanto, a história da EI iniciou-se em 1894, com o trabalho de Walther Nernst. Ele aplicou a ponte elétrica inventada por Charles Wheatstone para medir as constantes dielétricas de eletrólitos aquosos e de diversos fluidos orgânicos. O método de Nernst foi rapidamente empregado por outros pesquisadores nas medidas de propriedades dielétricas e da resistência de células galvânicas. Em 1899, Emil Warburg desenvolveu expressões para a resposta de impedância associada com as leis de difusão, desenvolvidas quase 50 anos antes por Adolf Fick, e introduziu o circuito elétrico análogo para sistemas eletroquímicos, nos quais a capacitância e a resistência são funções da frequência.

A técnica de EI consiste, essencialmente, na determinação da impedância de um dado sistema. Essa impedância, do ponto de vista da teoria dos circuitos elétri-

cos [11, 12], é o resultado da ação conjunta de resistências e reatâncias (capacitivas e indutivas), quando o sistema é submetido a uma corrente ou um potencial elétrico variável no tempo. Essa resposta em impedância contém informações sobre o sistema analisado, de modo que os parâmetros derivados da técnica de EI se situam, geralmente, em duas categorias: uma com parâmetros pertinentes ao material em si, tais como condutividade, constante dielétrica, mobilidade das partículas e concentração de equilíbrio das cargas; e outra com parâmetros relacionados à interface entre o material e o eletrodo, dentre eles, a capacitância da região interfacial, o coeficiente de difusão, a injeção e o acúmulo de cargas.

Assim como ocorre na maioria dos ramos da ciência, na espectroscopia de impedância, os dados experimentais são interpretados em termos de **modelos teóricos**. Com relação à análise de resultados da EI, os diversos modelos utilizados podem ser classificados em três grandes classes [3]:

1. **Modelos microscópicos** ou descrições atomísticas: eles procuram correlacionar as propriedades e os comportamentos observados com mecanismos microscópicos que ocorrem no interior da amostra ou em suas interfaces [13, 14];
2. **Modelos difusivos**: o transporte de espécies móveis nesses modelos, cujo eletrodo e volume do eletrólito são considerados como meios contínuos, é descrito por equações diferenciais e a transferência de cargas através das interfaces obedece a leis de taxa de reação, servindo como condições de contorno para essas equações [15, 16];
3. **Modelos com CEE** (circuitos elétricos equivalentes): os circuitos hipotéticos, constituídos por elementos passivos com propriedades elétricas bem definidas, são usados para descrever a resposta em impedância do sistema em um dado intervalo de frequências [17, 18].

Técnicas de regressão não-linear com variáveis complexas [19], baseadas no uso de circuitos elétricos equivalentes, tornaram-se o método predominante para a interpretação de dados de impedância. Entretanto, os circuitos equivalentes são análogos de um dado sistema e, por isso, as informações que eles podem fornecer sobre os processos físicos envolvidos é muito limitada, mesmo quando esses circuitos reproduzem com fidelidade as propriedades observadas. Por outro lado, com os modelos físicos (microscópicos ou difusivos), é possível reproduzir o fenômeno de interesse (a impedância, nesse caso) e, também, descrever os processos físicos e eletroquímicos que

ocorrem no sistema. No que diz respeito à formulação matemática, os modelos físicos são mais complexos que os modelos com CEE, por utilizarem fenômenos e conceitos de diversas áreas, como a físico-química e a teoria de circuitos, por exemplo.

De forma geral, todo modelo deve ser uma descrição plausível dos fenômenos, podendo envolver, em uma primeira abordagem, apenas os aspectos essenciais da situação real. A validade da expressão final para a impedância, que é o objetivo do modelo neste caso, pode ser verificada por meio de comparações com resultados experimentais ou pela análise de suas previsões sobre o comportamento do sistema em situações particulares. Dentre os modelos difusivos existentes, o modelo **Poisson-Nernst-Planck usual** (PNP) pode ser considerado um modelo físico básico [15], por conter os elementos essenciais relacionados com os fenômenos de difusão e migração de íons em um eletrólito fraco submetido a um gradiente de potencial elétrico [20, 21, 22].

Na elaboração do modelo PNP usual, as seguintes hipóteses são utilizadas: os eletrodos são bloqueantes e não adsorvem seletivamente os íons, que possuem a mesma mobilidade e se difundem governados por um único coeficiente de difusão. Verificamos, entretanto, que muitos dados experimentais não podem ser reproduzidos com a impedância obtida sob essas condições. Isso indica que é necessário considerar outras hipóteses na formulação do modelo PNP. Nesse sentido encontramos, na literatura, diversas referências ao fenômeno da adsorção, que é considerado o principal mecanismo de influência dos íons sobre a impedância [23, 24, 25]. A adsorção, todavia, não é capaz de reproduzir sozinha o comportamento observado de muitos sistemas, pois existem situações em que pode ocorrer acúmulo de íons nas proximidades dos eletrodos mesmo não existindo adsorção. Nesse contexto, a equação de difusão fracionária tem sido utilizada no desenvolvimento de vários modelos para interpretar a impedância [26, 27, 28, 29].

Tendo em vista que uma comparação entre alguns desses modelos [30, 31] mostrou que a difusão anômala [32, 33] tem um papel relevante na descrição dos resultados experimentais, apresentamos o desenvolvimento de um modelo no qual a difusão dos íons é governada por uma equação de difusão fracionária de ordem distribuída [34]. Nesse modelo, as condições de contorno são descritas por uma equação íntegro-diferencial que controla a cinética nas interfaces dos eletrodos que limitam a amostra. Essas condições de contorno incorporam, em particular, a equação cinética usual expressa em termos de um *kernel*, dependente do tempo, o qual pode ser adequadamente escolhido para abranger os casos que não são descritos satisfatoriamente no formalismo usual com eletrodos bloqueantes. Essa equação cinética pode ser utilizada, por exemplo,

para descrever o processo de adsorção-dessorção nos eletrodos. A equação de difusão fracionária de ordem distribuída está relacionada à difusão anômala e permite investigar situações em que se observam regimes difusivos diferentes do usual.

Ao longo desta tese, apresentamos o desenvolvimento desse modelo, que denominamos modelo PNP-A (Poisson-Nernst-Planck com difusão anômala), com o qual efetuamos uma análise numérica de resultados experimentais obtidos com amostras de um sistema líquido-cristalino [35]. Os valores obtidos para os parâmetros de interesse são condizentes com o esperado, indicando que o modelo PNP-A pode ser útil na interpretação da impedância de sistemas que apresentem um comportamento análogo ao abordado aqui.

Organizamos esta tese com o objetivo de facilitar a compreensão dos fenômenos e procedimentos envolvidos na elaboração do modelo PNP-A. Para isso, introduzimos, no primeiro capítulo, a definição de impedância elétrica e uma breve descrição de alguns fenômenos eletroquímicos relacionados a essa grandeza. No segundo capítulo, descrevemos os aspectos essenciais de três fenômenos relacionados com o transporte de massa em um meio fluido: a difusão de partículas, a migração de íons e a adsorção em superfícies. O terceiro capítulo, em que vemos quais são os principais elementos de um modelo difusivo para a impedância, é dedicado ao desenvolvimento, em detalhes, do modelo Poisson-Nernst-Planck usual. No quarto capítulo, apresentamos uma generalização do modelo PNP usual, introduzindo, no formalismo desse modelo, uma equação de difusão fracionária de ordem distribuída. Com essa modificação, obtemos o modelo PNP-A, que é utilizado na análise sistemática de resultados experimentais de impedância apresentada no quinto e último capítulo.

Espectroscopia de Impedância

Quando um circuito elétrico é conectado a uma fonte de corrente alternada (CA), a noção de resistência como um parâmetro que usualmente se atribui a resistores precisa ser estendida, pois os capacitores e os indutores também oferecem resistência à passagem de uma corrente elétrica variável no tempo. A resistência que esses elementos opõem à corrente alternada é denominada resistência reativa ou **reatância**. A ação conjunta de resistências e reatâncias é definida como impedância elétrica ou, simplesmente, **impedância** [11, 12] do sistema.

Tendo em vista que a técnica de EI consiste, essencialmente, na determinação da impedância de um dado sistema, apresentaremos, neste primeiro capítulo alguns conceitos relacionados a essa grandeza. Descreveremos, também, alguns fatores que podem dar origem a uma impedância e, por meio de um exemplo, veremos como obter e representar graficamente um espectro de impedância.

1.1 Elementos passivos em corrente alternada

Quando submetido a um sinal sinusoidal, um circuito produz basicamente dois tipos de resposta: uma inicial, denominada **transiente**, que depende da natureza do sistema e desaparece mais ou menos rapidamente com o tempo; e outra, periódica, que sempre tem uma forma similar àquela da força externa aplicada e que existe enquanto o circuito permanecer ligado à fonte. A partir do momento em que o transiente se torna desprezível, isto é, muito pequeno em comparação à resposta periódica, dizemos que o circuito está no regime estacionário (ou estado estacionário). É nesse estado estacionário de resposta a um sinal sinusoidal que desenvolveremos nosso estudo sobre impedância elétrica.

Para iniciar, consideremos a voltagem sinusoidal

$$v(t) = V_m \cos(\omega t + \varphi), \quad (1.1)$$

em que V_m é a **amplitude**, φ é a **fase**, $\omega = 2\pi f$ é a **frequência angular** (em $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$) e f a frequência (em Hz). O termo $\omega t + \varphi$ é denominado **argumento** da função sinusoidal. Utilizando a relação de Euler [36],

$$e^{\pm j\theta} = \cos \theta \pm j \sin \theta, \quad (1.2)$$

em que $j = \sqrt{-1}$ e

$$\begin{aligned}\cos \theta &= \Re\{e^{j\theta}\} \quad (\text{parte real}), \\ \text{sen } \theta &= \Im\{e^{j\theta}\} \quad (\text{parte imaginária}),\end{aligned}$$

podemos colocar a eq. (1.1) na forma

$$v(t) = V_m \cos(\omega t + \varphi) = \Re\{V_m e^{j(\omega t + \varphi)}\}$$

ou

$$v(t) = \Re\{V_m e^{j\varphi} e^{j\omega t}\} = \Re\{\tilde{V} e^{j\omega t}\}, \quad (1.3)$$

sendo $\tilde{V} = V_m e^{j\varphi}$ o fasor associado à voltagem dada pela eq. (1.1).

Um **fasor** é um número complexo que representa a amplitude e a fase de um sinal sinusoidal. Os fasores são mais convenientes na análise de circuitos em CA do que as funções seno e cosseno, pois o cálculo com fasores é mais simples de ser efetuado.

Como exemplo dessa simplificação, consideremos a taxa de variação temporal da eq. (1.1):

$$\begin{aligned}\frac{dv(t)}{dt} &= -\omega V_m \text{sen}(\omega t + \varphi) = \omega V_m \cos(\omega t + \varphi + \frac{\pi}{2}) \\ &= \Re\{\omega V_m e^{j\varphi} e^{j\frac{\pi}{2}} e^{j\omega t}\} = \Re\{j\omega \tilde{V} e^{j\omega t}\},\end{aligned} \quad (1.4)$$

na qual usamos a relação $-\text{sen}(A) = \cos(A + \frac{\pi}{2})$ e, pela eq. (1.2), $e^{j\frac{\pi}{2}} = j$.

Esse resultado nos mostra que a operação de derivação $\frac{dv(t)}{dt}$ no domínio do tempo é transformada em $j\omega \tilde{V}$ no domínio dos fasores:

$$\frac{dv(t)}{dt} \text{ (domínio do tempo)} \iff j\omega \tilde{V} \text{ (domínio dos fasores)}.$$

De maneira semelhante, podemos mostrar que

$$\int v(t) dt \text{ (domínio do tempo)} \iff \frac{\tilde{V}}{j\omega} \text{ (domínio dos fasores)}.$$

Vamos analisar, agora, circuitos elétricos compostos apenas por elementos passivos (resistores, capacitores e indutores), ou seja, componentes que não produzem corrente ou potencial (figura 1.1).

Consideremos, inicialmente, um resistor (figura 1.1a). Se a corrente através desse elemento for $i(t) = I_m \cos(\omega t + \varphi)$, a voltagem sobre R será dada pela lei de Ohm:

$$v(t) = i(t)R = RI_m \cos(\omega t + \varphi). \quad (1.5)$$

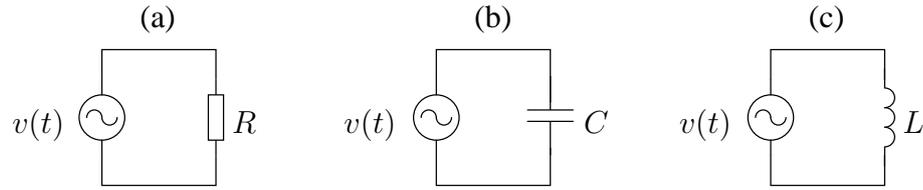


Figura 1.1: (a) Resistor (R), (b) capacitor (C) e (c) indutor (L), conectados a uma fonte de tensão alternada $v(t)$.

Usando os fasores $\tilde{V} = V_m e^{j\varphi}$ e $\tilde{I} = I_m e^{j\varphi}$, escrevemos a eq. (1.5) na forma

$$\tilde{V} = R \tilde{I}. \quad (1.6)$$

Desse resultado concluímos que a relação voltagem-corrente para o resistor no domínio dos fasores continua sendo a lei de Ohm. Em termos fasoriais, dizemos que a corrente e a tensão estão em fase entre si.

Para um capacitor (figura 1.1b), submetido a uma voltagem sinusoidal $v(t) = V_m \cos(\omega t + \varphi)$, a corrente será dada por

$$i(t) = C \frac{dv(t)}{dt} = -\omega C V_m \sin(\omega t + \varphi)$$

ou de maneira análoga ao que foi feito na eq. (1.3),

$$i(t) = \omega C V_m \cos(\omega t + \varphi + \frac{\pi}{2}) = \Re\{j\omega C \tilde{V} e^{j\omega t}\},$$

com $\tilde{V} = V_m e^{j\varphi}$. Usando a notação de fasores, obtemos para o capacitor

$$\tilde{I} = j\omega C \tilde{V} \quad \Rightarrow \quad \tilde{V} = \frac{1}{j\omega C} \tilde{I}. \quad (1.7)$$

A eq. (1.7) mostra que há uma defasagem de 90° entre a corrente e a voltagem, sendo que a corrente está adiantada em relação à voltagem no capacitor.

No caso de um indutor (figura 1.1c), se a corrente que percorre esse elemento for $i(t) = I_m \cos(\omega t + \varphi)$, então, a voltagem nos terminais desse indutor será

$$v(t) = L \frac{di(t)}{dt} = -\omega L I_m \sin(\omega t + \varphi).$$

De maneira semelhante ao que fizemos para obter a eq. (1.7), utilizamos fasores para escrever

$$\tilde{V} = j\omega L \tilde{I}. \quad (1.8)$$

Da eq. (1.8), podemos concluir que existe uma diferença de fase igual a 90° entre a corrente e a voltagem, assim como no caso do capacitor. Entretanto, no indutor, a corrente está atrasada em relação à voltagem.

1.2 Definição de impedância elétrica

Vamos reescrever as eqs. (1.6), (1.7) e (1.8) em termos da razão entre o fasor voltagem e o fasor corrente, isto é,

$$\frac{\tilde{V}}{\tilde{I}} = R, \quad \frac{\tilde{V}}{\tilde{I}} = \frac{1}{j\omega C}, \quad \frac{\tilde{V}}{\tilde{I}} = j\omega L. \quad (1.9)$$

A partir das eqs. (1.9), podemos obter a lei de Ohm na forma fasorial para qualquer tipo de elemento passivo:

$$\tilde{V} = Z \tilde{I} \quad \text{ou} \quad Z = \frac{\tilde{V}}{\tilde{I}}, \quad (1.10)$$

em que Z , denominada **impedância**, é uma grandeza que depende da frequência. Usando unidades do Sistema Internacional (SI) para R , C e L , a impedância será dada em ohms (Ω). Embora a impedância seja a razão entre dois fasores, ela não é um fasor, porque ela não corresponde a uma quantidade que varia de modo sinusoidal no tempo.

Podemos dizer que a impedância elétrica (Z) descreve uma medida de oposição a um sinal de corrente alternada. A impedância é um conceito mais geral do que a resistência, porque ela considera não somente as amplitudes da voltagem e da corrente, mas também as fases relativas (ou diferença de fase) entre essas grandezas. Quando o circuito é percorrido por uma corrente contínua (CC), não há distinção entre impedância e resistência: esta última equivale a uma impedância com ângulo de fase igual a zero.

O conceito de impedância elétrica foi introduzido pela primeira vez por Oliver Heaviside [2], em 1880 e, logo depois, foi desenvolvido em termos dos diagramas de vetores e na representação (notação) complexa feita por Arthur Kennelly e, particularmente, por Charles Steinmetz, que introduziu os fasores na análise de circuitos em corrente alternada.

Usando as eqs. (1.9) e a definição (1.10), obtemos, então, que

$$Z_R = R, \quad Z_C = \frac{1}{j\omega C}, \quad Z_L = j\omega L. \quad (1.11)$$

É comum designarmos o módulo da impedância do capacitor e do indutor como **reatância capacitiva** (X_C) e **reatância indutiva** (X_L), respectivamente:

$$|Z_C| = X_C = \frac{1}{\omega C} \quad \text{e} \quad |Z_L| = X_L = \omega L.$$

Quando $\omega = 0$, $X_C \rightarrow \infty$ e $X_L = 0$, confirmando o fato já conhecido de que um capacitor corresponde a um circuito aberto e um indutor atua como um curto-circuito quando conectados a uma fonte de corrente contínua. Por outro lado, quando $\omega \rightarrow \infty$, $X_C = 0$ e $X_L \rightarrow \infty$, indicando que um capacitor se comporta como um curto-circuito e um indutor como um circuito aberto para frequências muito altas.

As eqs. (1.11) indicam que podemos escrever a impedância Z utilizando a notação de números complexos. Em coordenadas cartesianas (ou retangulares), teremos

$$Z(j\omega) = Z' + jZ'', \quad (1.12)$$

sendo $\Re\{Z(j\omega)\} = Z'$ a parte real e $\Im\{Z(j\omega)\} = Z''$ a parte imaginária da impedância, tal que $|Z(j\omega)| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}$.

A forma polar da impedância pode ser escrita como

$$Z(j\omega) = |Z|e^{j\phi}, \quad (1.13)$$

em que $\Re\{Z(j\omega)\} = |Z| \cos \phi = \mathcal{R}$ e $\Im\{Z(j\omega)\} = |Z| \sin \phi = \mathcal{X}$, com

$$|Z| = \sqrt{\mathcal{R}^2 + \mathcal{X}^2} \quad \text{e} \quad \phi = \arctan\left(\frac{\mathcal{X}}{\mathcal{R}}\right). \quad (1.14)$$

Em ambas as representações, a parte real da impedância corresponde à resistência ôhmica e a parte imaginária está associada à reatância, que tem origem nos capacitores e/ou indutores existentes no circuito.

Em alguns casos, é mais conveniente trabalhar com o recíproco da impedância, denominado **admitância**, Y , que é a razão entre o fasor corrente e o fasor tensão através de um elemento ou circuito:

$$Y(j\omega) = \frac{1}{Z(j\omega)} = \frac{\tilde{I}}{\tilde{V}}. \quad (1.15)$$

A admitância de resistores, capacitores e indutores pode ser obtida facilmente a partir das eqs. (1.11).

A admitância, sendo uma quantidade complexa, pode ser escrita como

$$Y(j\omega) = Y' + jY'' = G + jB, \quad (1.16)$$

em que $\Re\{Y(j\omega)\} = G$ é denominada **condutância** e $\Im\{Y(j\omega)\} = B$ é conhecida como **susceptância**. Admitância, condutância e susceptância são expressas em siemens (S) ($1 \text{ S} = 1 \Omega^{-1}$), quando utilizamos unidades SI para R , C e L .

Das eqs. (1.12) e (1.16), temos que

$$G + jB = \frac{1}{Z' + jZ''},$$

a qual, após ser racionalizada, conduz a

$$G + jB = \frac{Z' - jZ''}{|Z|^2}. \quad (1.17)$$

Assim, as partes real e imaginária da admitância serão dadas por

$$G = \frac{Z'}{|Z|^2} \quad \text{e} \quad B = -\frac{Z''}{|Z|^2}. \quad (1.18)$$

Desta equação concluímos que $G = 1/Z'$ somente quando $Z'' = 0$, ou seja, em circuitos puramente resistivos.

Associação de impedâncias

As regras de Kirchhoff para malhas e nós [11] também são válidas na análise de circuitos em corrente alternada.

No domínio dos fasores (domínio da frequência), a somatória dos fasores voltagem ao longo de um percurso fechado é igual a zero:

$$\sum_{k=1}^n \tilde{V}_k = \tilde{V}_1 + \tilde{V}_2 + \cdots + \tilde{V}_n = 0 \quad (\text{Lei das malhas}). \quad (1.19)$$

Se i_1, i_2, \dots, i_n são as correntes que saem de (ou entram em) um dado nó, então,

$$\sum_{k=1}^n \tilde{I}_k = \tilde{I}_1 + \tilde{I}_2 + \cdots + \tilde{I}_n = 0 \quad (\text{Lei dos nós}), \quad (1.20)$$

sendo $\tilde{I}_1, \tilde{I}_2, \dots, \tilde{I}_n$ os fasores corrente para aquele nó.

Podemos mostrar que, para n elementos passivos em série, a impedância equivalente da associação é a soma das impedâncias individuais:

$$Z_{\text{tot}} = Z_1 + Z_2 + \cdots + Z_n. \quad (1.21)$$

Analogamente, a admitância equivalente para n elementos associados em paralelo é dada por

$$Y_{\text{tot}} = Y_1 + Y_2 + \cdots + Y_n. \quad (1.22)$$

Concluindo, quando temos uma associação em série, é mais conveniente somar as impedâncias e, para elementos em paralelo, somar as admitâncias facilita a análise do circuito.

1.3 Determinação da impedância

As medidas elétricas para avaliar o comportamento eletroquímico do material de um eletrodo e/ou de um eletrólito são feitas, geralmente, com células [37] constituídas por dois eletrodos idênticos aplicados às faces da amostra, de modo que o conjunto forma um capacitor.

Na figura 1.2, temos um diagrama simplificado que mostra uma configuração experimental para medidas de impedância. O método geral consiste em aplicar uma pequena perturbação [38] conhecida (um potencial ou uma corrente elétrica) aos eletrodos e observar a resposta (a corrente e/ou a voltagem resultante).

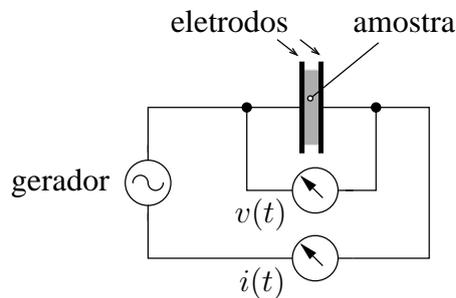


Figura 1.2: Diagrama simplificado mostrando os elementos de um arranjo experimental para medir a impedância Z de um material. Usando um gerador sinusoidal, as amplitudes da voltagem $v(t)$ e da corrente $i(t)$ podem, por exemplo, ser medidas simultaneamente com um osciloscópio, obtendo-se o módulo da impedância e o ângulo de fase para uma dada frequência.

Consideramos sempre que as propriedades do sistema eletrodo-amostra são invariantes no tempo, sendo que o propósito fundamental da espectroscopia de impedância é determinar essas propriedades, suas interrelações e suas dependências com variáveis controladas, tais como temperatura, pressão, voltagem e corrente de polarização.

A resposta à perturbação aplicada pode diferir em fase e amplitude em relação ao sinal aplicado ao sistema. Medidas da diferença de fase e da amplitude dos sinais de corrente e tensão, ou das partes real e imaginária da impedância, permitem a obtenção do espectro de impedância para o dispositivo formado com a amostra do material e os dois eletrodos.

Nesse sentido, existem várias técnicas de medição da impedância [3, 4]. As primeiras medidas experimentais utilizavam uma ponte de Wheatstone com um gerador de CA. Esse dispositivo permite determinar a resistência e a capacitância efetivas da célula em função da frequência [39] e, a partir desses valores, obtemos uma impe-

dância. Utilizando um osciloscópio de feixe duplo e dois canais, com um dos canais registrando o potencial aplicado e o outro a corrente resultante no circuito, é possível obter, além da impedância da amostra, a fase e as amplitudes da tensão e da corrente no circuito [40]. No método de detecção sensível à fase (*phase sensitive detection*, PSD), um amplificador tipo *lock-in* em conjunto com um potenciostato é utilizado para obter a impedância do material com boa precisão e a um custo relativamente baixo. Analisadores de resposta em frequência (*frequency response analyzer*, FRA) são instrumentos [5] que, por meio de uma integração digital realizada internamente, fornecem as partes real e imaginária da impedância. As principais vantagens dos FRAs são a excelente precisão e o grande intervalo de frequências (largura de banda), que vai desde 10 μHz até 30 MHz, aproximadamente [41].

1.4 Análogos elétricos de processos eletroquímicos

Como foi visto na Seção 1.2, os elementos passivos (resistores, capacitores e indutores ideais) respondem pela impedância elétrica de um circuito quando ele está conectado a uma fonte de corrente alternada. Entretanto, muitos sistemas físicos apresentam uma impedância característica, mesmo não sendo constituídos por elementos passivos discretos. Nesses casos, existem diversos mecanismos que podem dar origem à essa impedância. Em particular, estamos interessados nos fenômenos existentes em uma célula eletroquímica composta por dois eletrodos metálicos imersos em uma solução de eletrólito.

Ocorre uma grande variedade de processos microscópicos fundamentais em uma célula eletroquímica quando ela é estimulada eletricamente e a simultaneidade de todos eles produz a resposta elétrica global do sistema. Esses fenômenos incluem o transporte de elétrons através de condutores eletrônicos, a transferência de elétrons nas interfaces eletrodo-eletrólito [42] devido a reações de óxido-redução e o fluxo de partículas (ou de aglomerados de partículas) carregadas no eletrólito [43, 44, 45]. A taxa do fluxo de partículas carregadas (corrente elétrica) depende, basicamente, da resistência ôhmica dos eletrodos e do eletrólito e, também, das taxas de reação nas interfaces eletrodo-eletrólito.

Uma característica peculiar das reações eletroquímicas diz respeito à corrente elétrica, que é uma função não linear do potencial aplicado aos eletrodos. Verifica-se que a corrente que flui através destes sistemas é influenciada não apenas pela resistência ôhmica da célula (eletrodos+eletrólito), mas também pelo potencial necessário para

ativar reações nas quais ocorrem trocas de cargas elétricas. A observação experimental mostra que existe um potencial crítico da célula, o qual deve ser superado para que a corrente possa fluir pelo sistema [4].

Uma célula eletroquímica pode ser descrita como um conjunto de diversas fases, sendo as mais relevantes a fase metálica dos eletrodos e a fase do eletrólito, que pode ser líquido (uma solução aquosa, por exemplo) ou sólido (tais como um semicondutor ou um polímero). Em condições de equilíbrio, a fase do eletrólito é eletricamente neutra e as forças médias, que atuam durante um intervalo de tempo sobre uma partícula carregada (um íon, por exemplo), no volume do eletrólito, são isotrópicas e homogêneas. No limite de uma fase (por exemplo, na superfície de um eletrodo), a situação se modifica e ocorre uma quebra na simetria. As propriedades físicas (particularmente as elétricas) mudam bruscamente em uma interface, dando origem a distribuições heterogêneas de cargas (polarizações), que influenciam a condutividade elétrica global do sistema.

Para o caso de um eletrodo metálico, imerso em uma solução de eletrólito, tais polarizações fazem com que as espécies carregadas experimentem forças anisotrópicas, isto é, as forças na direção do eletrodo são diferentes daquelas na direção do volume da solução. Essas forças variam com a distância a partir do eletrodo, dando origem a uma orientação dos dipolos do solvente e a um excesso de carga iônica próximo da interface, no lado da solução (eletrólito).

A partir do momento em que o eletrólito adquire uma carga líquida, para que seja mantida a neutralidade elétrica, o eletrodo deve adquirir uma carga de mesmo módulo e sinal oposto sobre sua superfície. Assim, ocorre uma separação de cargas na interface eletrodo-solução e surge um gradiente de potencial. Em outras palavras, a interface se comporta como um capacitor. Esse arranjo de cargas na interface eletrodo-eletrólito recebe a denominação de **dupla camada**, existindo diversos modelos para explicar sua estrutura e comportamento [43, 44]. Na figura 1.3, podemos ver uma representação esquemática da dupla camada associada a um eletrodo carregado negativamente e imerso em uma solução de eletrólito.

A função do eletrodo é apenas fornecer elétrons para a (ou remover da) interface, sendo que essa carga depende do potencial aplicado. Essa troca de cargas entre o eletrodo e a solução do eletrólito é promovida por reações de óxido-redução que acontecem na interface e são denominadas **reações faradaicas**.

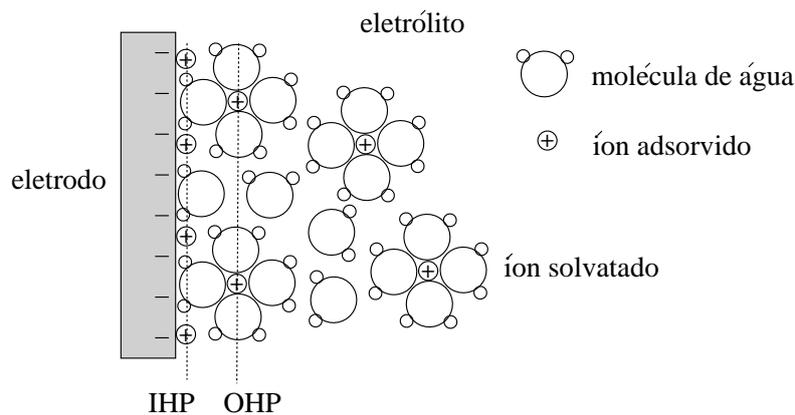


Figura 1.3: Esquema da dupla camada na interface entre um eletrodo, carregado negativamente, e um eletrólito aquoso. IHP é a linha do plano interno de Helmholtz (*inner Helmholtz plane*) e OHP indica o plano externo de Helmholtz (*outer Helmholtz plane*). O arranjo mostrado segue o modelo de Grahame [43].

Em algumas situações, os cátions (ou ânions) do eletrólito perdem sua camada mais próxima de moléculas de hidratação e, nesse caso, essas espécies podem aproximar-se muito da superfície do eletrodo, interagindo fortemente com ele. Nesse fenômeno, conhecido como **adsorção seletiva** de íons na superfície do eletrodo [46, 47, 48], participam as forças eletrostáticas e de van der Waals, embora as ligações químicas também contribuam para a adsorção em algumas situações.

Considerando o que foi exposto até aqui, podemos representar uma célula eletroquímica por meio de um circuito elétrico equivalente contendo uma combinação de resistências e capacitâncias. As indutâncias raramente são utilizadas, visto que, nos experimentos de espectroscopia de impedância, as correntes envolvidas sempre são de baixa intensidade e, conseqüentemente, os campos magnéticos produzidos por elas podem ser desprezados. Quando os resultados de impedância indicam a existência de indutâncias, principalmente em frequências muito elevadas, estas geralmente são causadas por problemas nos arranjos experimentais.

Na situação mais simples, o conjunto eletrodo-solução se comporta de maneira análoga a uma combinação em série de um capacitor ideal, de capacitância C_{dl} (distribuição de cargas na dupla camada), com uma resistência R_s que representa, normalmente, a resistência da solução (eletrólito) (figura 1.4a). Nessa configuração, dizemos que o eletrodo é **bloqueante** ou que ele está idealmente polarizado, não existindo movimentação de cargas elétricas entre ele e a solução do eletrólito. Em outras pa-

lavras, um potencial constante aplicado a um eletrodo bloqueante não produz uma corrente no eletrólito.

Para uma grande classe de sistemas, podemos adicionar, em paralelo com C_{dl} , uma impedância Z_f para representar os processos que ocorrem na interface eletrodo-solução (figura 1.4b). Essa impedância pode, em alguns casos, ser subdividida ainda em uma resistência R_{ct} (devido ao processo de transferência de cargas no eletrodo) em série com uma impedância relacionada a fenômenos de transporte de massa (difusão) de espécies eletroativas, denominada **impedância de Warburg**, Z_W [3, 4] (figura 1.4c). Esse circuito é conhecido como modelo de Randles [49].

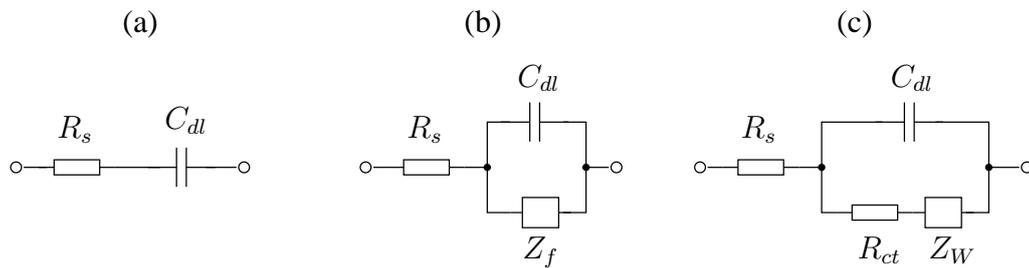


Figura 1.4: Circuitos elétricos equivalentes representando: (a) uma célula eletroquímica simples, com eletrodo bloqueante; (b) uma situação na qual ocorre uma reação faradaica no eletrodo, indicada pela impedância Z_f ; (c) um sistema no qual se considera, também, o fenômeno de difusão, representado pela impedância de Warburg, Z_W . Esse circuito é conhecido como modelo de Randles, no qual R_{ct} equivale ao processo de transferência de cargas no eletrodo. Em todos os circuitos, R_s representa a resistência do eletrólito e C_{dl} a capacitância da dupla camada.

Uma célula eletroquímica ou a amostra de um material é sempre finita em extensão e sua resposta em impedância geralmente exhibe algum tipo de resposta distribuída. Quando um elemento de circuito é distribuído, isto é, quando ele não pode ser considerado um ponto no espaço, verificamos que não é possível expressar exatamente sua impedância apenas pela combinação de um número finito de elementos ideais de circuito. Nesse caso, o circuito equivalente deve conter elementos distribuídos para que ele reproduza o espectro de impedância observado.

O elemento de fase constante (*constant-phase element*, CPE) é comumente utilizado para representar a impedância dos elementos distribuídos de um dado sistema [50]. A admitância de um CPE pode ser escrita na forma

$$Y_{\text{CPE}} = A_0(j\omega)^\alpha, \quad (1.23)$$

em que A_0 e α , com $0 \leq \alpha \leq 1$, são parâmetros independentes da frequência. Observamos que a eq. (1.23) descreve um capacitor ideal para $\alpha = 1$ ($A_0 = C$) e um

resistor ideal para $\alpha = 0$ ($A_0 = R$). O elemento de fase constante foi mencionado pela primeira vez por Cole e Cole [51] e recebe essa denominação porque o seu ângulo de fase independe da frequência.

1.5 Representação gráfica da impedância

Do ponto de vista experimental, o estudo de um dado sistema geralmente tem como resultado um conjunto de valores medidos (dados experimentais), os quais representam a resposta do sistema a um determinado tipo de perturbação aplicada durante o experimento. Nesse contexto, a representação gráfica dos dados experimentais é um método importante [52] porque, além de fornecer uma representação visual para o comportamento do sistema, permite a obtenção de parâmetros relativos ao fenômeno estudado. Em particular, a representação gráfica é uma forma bastante utilizada na comparação entre um determinado modelo para o sistema e os dados experimentais.

Como foi mencionado anteriormente, a impedância de um circuito geralmente possui uma parte real e uma parte imaginária, e a representação gráfica dessas quantidades é denominada **espectro de impedância**. As representações mais comuns para a impedância [3, 4, 49, 53], no contexto dos circuitos elétricos, são os diagramas de Nyquist (ou de Argand) e de Bode.

No diagrama de Nyquist (plano complexo), a parte imaginária Z'' da impedância é representada em função da parte real Z' para diversos valores da frequência ω . Desse modo, cada ponto nesse tipo de gráfico representa a impedância a uma dada frequência. No diagrama de Bode, o módulo da impedância, $|Z|$, e o ângulo de fase ϕ são representados em função do logaritmo da frequência angular ω .

Como exemplo, vamos obter o espectro de impedância associado ao circuito mostrado na figura 1.5a.

Aplicando a esse circuito as regras descritas anteriormente para a associação de impedâncias, obtemos, para a impedância equivalente, a expressão

$$Z = R_1 + \frac{1}{\frac{1}{R_2} + j\omega C_1},$$

que, após racionalizar e organizar os termos, resulta em

$$Z = \frac{R_1 + R_2 + R_1(\omega R_2 C_1)^2}{1 + (\omega R_2 C_1)^2} - j \frac{\omega R_2^2 C_1}{1 + (\omega R_2 C_1)^2}. \quad (1.24)$$

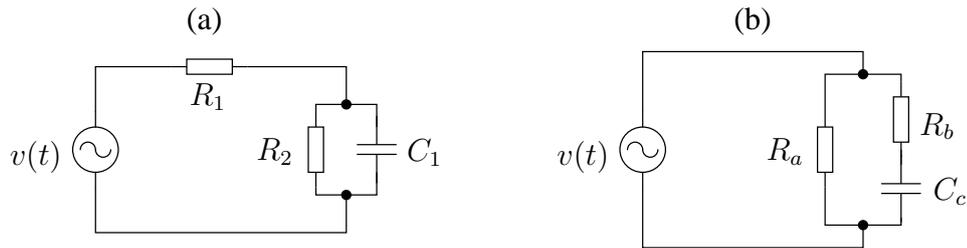


Figura 1.5: Dois circuitos diferentes que possuem a mesma impedância equivalente quando $R_a = R_1 + R_2$, $R_b = R_1(1 + \frac{R_1}{R_2})$ e $C_c = C_1(1 + \frac{R_1}{R_2})^{-2}$.

A frequência característica desse circuito é dada por $\omega_c = 1/R_2C_1$, correspondendo à frequência na qual Z'' tem um extremo (um mínimo, nesse caso). Os limites de interesse para a impedância dada pela eq. (1.24) são $Z = R_1 + R_2$ quando $\omega = 0$ e $Z \rightarrow R_1$ para $\omega \rightarrow \infty$.

Na figura 1.6a, podemos ver o diagrama de Nyquist para o circuito da figura 1.5a. Notamos que a curva da impedância forma um semicírculo, o que caracteriza circuitos com apenas uma constante de tempo. O módulo de Z pode ser obtido determinando-se o comprimento do segmento de reta que une a origem a um ponto da curva, e a fase ϕ é o ângulo medido entre esse segmento de reta e o eixo de Z' . Uma desvantagem do diagrama de Nyquist é que não fica explícita qual a frequência correspondente a cada ponto da curva.

A figura 1.6b mostra a admitância, que, nesse caso, tem a forma de um semicírculo devido à presença de R_1 .

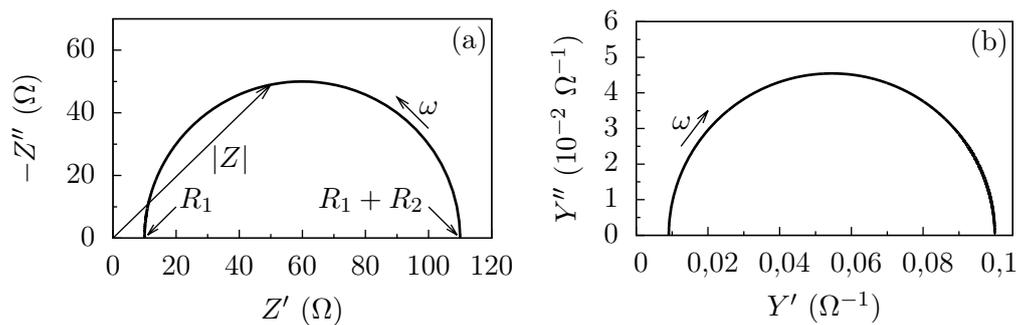


Figura 1.6: (a) Diagrama de Nyquist: partes real (Z') e imaginária (Z'') da impedância dada pela eq. (1.24). Notamos que, para $\omega = 0$, temos $Z = R_1 + R_2$. (b) Componentes da admitância total $Y = Y' + jY''$. Quando $\omega \rightarrow \infty$, $Y = 1/R_1$. Os dois gráficos são referentes ao circuito mostrado na figura 1.5a, com $R_1 = 10 \Omega$, $R_2 = 100 \Omega$ e $C_1 = 20 \mu\text{F}$.

O diagrama de Bode correspondente à eq. (1.24) é mostrado na figura 1.7a. Como podemos ver neste gráfico, o módulo de Z apresenta duas mudanças de regime: uma delas próximo de $\omega = \omega_c$ e outra na região caracterizada pela frequência $\omega^* = 1/R_1C_1 = 5 \times 10^3 \text{ rad.s}^{-1}$.

Na figura 1.7b, podemos observar que a parte real de Z é aproximadamente constante em duas regiões, uma delas relacionada com o limite $\omega \rightarrow 0$ e a outra com o limite de $\omega \rightarrow \infty$.

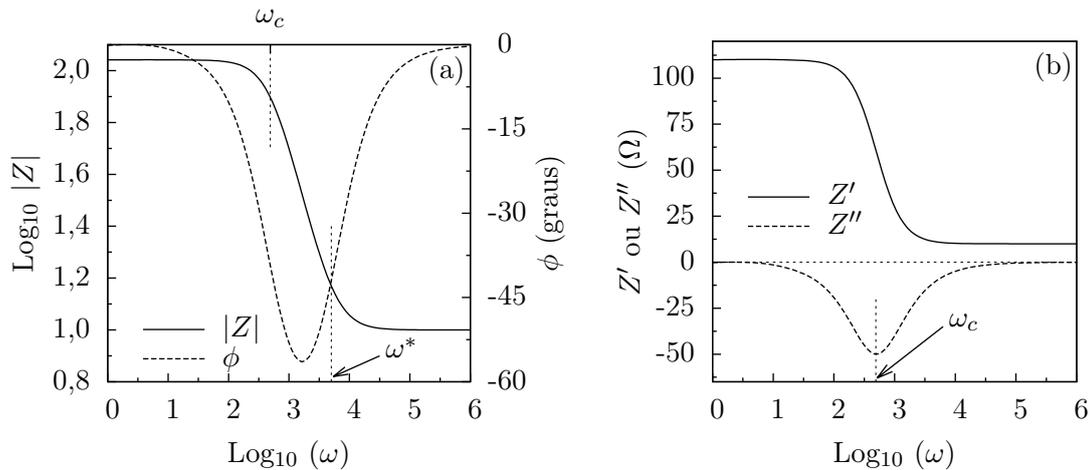


Figura 1.7: (a) Diagrama de Bode: módulo da impedância $|Z|$ e ângulo de fase ϕ em função da frequência ω . Nesse gráfico, $\omega^* = 1/R_1C_1 = 5 \times 10^3 \text{ rad.s}^{-1}$. (b) Partes real (Z') e imaginária (Z'') da impedância em função de ω . A parte imaginária tem um mínimo na frequência $\omega_c = 1/R_2C_1 = 500 \text{ rad.s}^{-1}$. Os dois gráficos são referentes ao circuito mostrado na figura 1.5a, com $R_1 = 10 \Omega$, $R_2 = 100 \Omega$ e $C_1 = 20 \mu\text{F}$.

Os diagramas de Nyquist são mais usados na literatura eletroquímica, porque eles possibilitam uma predição dos elementos do circuito, facilitando a construção de um modelo elétrico equivalente para o sistema. Por outro lado, os diagramas de Bode são utilizados principalmente na análise de circuitos.

Assim como podemos ter dois (ou mais) circuitos que apresentam a mesma resistência total em corrente contínua, é possível que dois circuitos diferentes tenham a mesma impedância. Por exemplo, para valores adequados de R_a , R_b e C_c , o circuito mostrado na figura 1.5b possui a mesma impedância do circuito da parte (a) dessa figura. Para demonstrar esse caso, calculamos inicialmente a admitância do circuito (1.5b):

$$Y_B = \frac{1}{R_a} + \frac{1}{R_b + \frac{1}{j\omega C_c}},$$

a partir da qual, usando a relação $Z = 1/Y$, obtemos

$$Z_B = \frac{R_a R_b (R_a + R_b) (\omega C_c)^2 + R_a}{1 + [\omega C_c (R_a + R_b)]^2} - j \frac{\omega R_a^2 C_c}{1 + [\omega C_c (R_a + R_b)]^2}. \quad (1.25)$$

Para que essa impedância seja igual àquela apresentada pelo circuito da figura 1.5a, devemos ter

$$Z' = Z'_B \quad \text{e} \quad Z'' = Z''_B, \quad (1.26)$$

com Z' e Z'' obtidas da eq. (1.24). Como temos três incógnitas (R_a , R_b e C_c) e apenas duas equações, precisamos de alguma condição que permita determinar uma das variáveis desconhecidas.

Analisando o circuito da figura 1.5a concluímos que, para $\omega = 0$, $Z = R_1 + R_2$. Nessa mesma condição, o circuito da figura 1.5b terá impedância $Z_B = R_a$. Logo, para $\omega = 0$, obtemos que $R_a = R_1 + R_2$ e, assim, ficamos com apenas duas incógnitas e as duas equações (1.26). A solução dessas equações é dada por

$$R_b = R_1 \left(1 + \frac{R_1}{R_2}\right) \quad \text{e} \quad C_c = C_1 \left(1 + \frac{R_1}{R_2}\right)^{-2}.$$

Esse último exemplo ilustra uma questão importante relacionada à utilização de circuitos elétricos para modelar a impedância [3, 4] de fenômenos eletroquímicos: dentre todos os circuitos equivalentes, do ponto de vista da impedância, qual é o mais adequado para descrever um sistema se todos os circuitos reproduzem o mesmo espectro de impedância?

Uma solução para esse problema exige, em muitos casos, a realização de experimentos complementares ao de impedância. Uma análise desses novos resultados pode auxiliar na escolha do melhor modelo ou, pelo menos, contribuir para a identificação daqueles que não satisfazem todas as medidas efetuadas.

Funções derivadas da impedância

Do ponto de vista experimental, as partes real e imaginária da impedância são as quantidades mensuráveis mais comuns. No contexto dos modelos teóricos, existem algumas grandezas de interesse, denominadas genericamente como **imitâncias** [3], que são obtidas a partir da impedância $Z = Z' + jZ''$, sendo a admitância $Y = Z^{-1}$ o exemplo mais simples. Outras imitâncias comumente utilizadas são:

- A **função módulo**, definida como $M = j\omega C_0 Z$, e a **permissividade** (ou constante) **dielétrica complexa**, dada por

$$\epsilon = M^{-1} = \frac{Y}{j\omega C_0} = \epsilon' - j\epsilon''. \quad (1.27)$$

Em ambas as expressões, $C_0 = \varepsilon_0 S/d$ é a capacitância da célula eletroquímica vazia, cujos eletrodos de área S estão separados pela distância d . A constante ε_0 é a permissividade dielétrica do vácuo. A parte real (ϵ') está relacionada com as propriedades dielétricas usuais do meio, enquanto que a parte imaginária (ϵ'') está associada ao fator de perda dielétrica [3];

- A **capacitância efetiva** [4], que é definida como

$$C_{\text{eff}} = -\frac{1}{\omega Z''}. \quad (1.28)$$

No limite de frequências elevadas, C_{eff} fornece valores muito precisos para a capacitância da dupla camada, ou seja, $\lim_{\omega \rightarrow \infty} C_{\text{eff}} \simeq C_{dl}$;

- A **condutividade equivalente**, $\sigma_{\text{eq}} = (d/S)(Z')^{-1}$, e a **constante dielétrica equivalente**, $\varepsilon_{\text{eq}} = -(d/\omega S)(Z'')^{-1}$, que são parâmetros fenomenológicos [15] que caracterizam as propriedades físicas da célula eletrolítica.

Difusão, Migração e Adsorção

Na Seção 1.4, vimos que um circuito elétrico equivalente (CEE), composto por elementos passivos, geralmente resistores e capacitores, pode ser usado como modelo para representar uma célula eletroquímica. Nos modelos físicos, que são uma alternativa ao CEE, os fenômenos físico-químicos que ocorrem no sistema são descritos por equações diferenciais, com suas respectivas condições iniciais e de contorno. Tendo em vista que a medida da corrente elétrica resultante (e de sua fase) é um fator comum nos diversos métodos para determinar a impedância, obter uma expressão para a corrente elétrica no eletrólito constitui um item importante na elaboração de um modelo difusivo.

A corrente elétrica em condutores metálicos e em semicondutores tem sua origem no movimento de elétrons. No caso de soluções de eletrólitos, a corrente elétrica é composta pelo deslocamento de íons presentes na solução. Existem basicamente quatro fatores que causam o movimento de íons em uma solução: agitação mecânica, gradientes de temperatura, gradientes de concentração e gradientes de potencial elétrico. Como as medidas de impedância ocorrem, normalmente, em condições isotérmicas e na ausência de perturbações mecânicas, os gradientes de concentração e de potencial são os mecanismos mais relevantes e que serão abordados neste capítulo.

2.1 Difusão de partículas em uma solução

O fenômeno conhecido como **difusão** [54, 55] está relacionado à existência de um gradiente de concentração em um dado meio, ou seja, quando a distribuição espacial das partículas não é homogênea. Por exemplo, quando colocamos algumas gotas de corante em um recipiente com água, observamos que, inicialmente, a água muda de cor apenas em uma região, nas proximidades onde as gotas estão localizadas e, com o passar do tempo, toda a água fica colorida homogeneamente. Portanto, a concentração (ou a densidade) de uma dada substância, por unidade de volume, é uma grandeza relevante no estudo da difusão. No caso do corante, a “substância” seria a massa e, no caso de uma corrente elétrica, o número de elétrons (ou íons).

Vamos usar $\rho(\mathbf{r}, t)$ para representar a densidade de partículas nas vizinhanças do ponto \mathbf{r} , localizado em um meio contínuo no instante de tempo t . Suponhamos que o ponto \mathbf{r} esteja contido em um volume fixo V , delimitado por uma superfície fechada

de área A . O número de partículas contidas no volume V , em um determinado instante de tempo, é dado por

$$N = \int_V \rho(\mathbf{r}, t) dV.$$

A taxa de variação temporal dessa quantidade será

$$\frac{dN}{dt} = \frac{d}{dt} \int_V \rho(\mathbf{r}, t) dV = \int_V \frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) dV. \quad (2.1)$$

Como as partículas não podem ser criadas ou destruídas, qualquer variação em N deve ter origem no fluxo de partículas através da superfície que limita o volume V . Denotando por \mathbf{v} a velocidade das partículas, então, $\mathbf{j} = \rho \mathbf{v}$ representa o número de partículas, por unidade de área e de tempo, que atravessa a superfície de área A . Esse fluxo é denominado **densidade de corrente**, de modo que

$$J_s = \oint_A (\rho \mathbf{v}) \cdot \hat{\mathbf{n}} dA, \quad (2.2)$$

representa o fluxo de partículas que deixam o volume V . Nessa equação, $\hat{\mathbf{n}}$ é um vetor unitário perpendicular à superfície fechada A e que aponta para fora dela.

A conservação do número de partículas exige que

$$\frac{dN}{dt} = \int_V \frac{\partial \rho}{\partial t} dV = - \oint_A (\rho \mathbf{v}) \cdot \hat{\mathbf{n}} dA. \quad (2.3)$$

Usando o teorema de Gauss, podemos escrever o último termo (integral de superfície) da eq. (2.3) como uma integral no volume, ou seja,

$$\oint_A (\rho \mathbf{v}) \cdot \hat{\mathbf{n}} dA = \int_V \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) dV. \quad (2.4)$$

Substituindo a eq. (2.4) na eq. (2.3) e considerando $\mathbf{j} = \rho \mathbf{v}$, obtemos

$$\int_V \left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} \right) dV = 0. \quad (2.5)$$

Como o volume V é arbitrário e não nulo, concluímos da eq. (2.5) que

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0. \quad (2.6)$$

A eq. (2.6) é conhecida como **equação de continuidade** e, no presente contexto, ela é uma expressão para a lei de conservação da massa.

Visto que a difusão ocorre das regiões de maior concentração para as de menor concentração, podemos relacionar a densidade de corrente com o negativo do gradiente da função $\rho(\mathbf{r}, t)$ na forma

$$\mathbf{j} = -D\nabla\rho, \quad (2.7)$$

conhecida como **primeira lei de Fick**. A grandeza D é o coeficiente de difusão, um fator de proporcionalidade entre o fluxo e o gradiente de concentração e que depende das propriedades do meio. Muitos fenômenos difusivos obedecem à primeira lei de Fick, que é uma relação empírica válida apenas quando $\nabla\rho$ é uma quantidade pequena.

Supondo que a substância que se difunde não é absorvida ou emitida pelo meio onde ocorre a difusão, então, a equação de continuidade deve ser válida. Substituindo a eq. (2.7) na eq. (2.6), obtemos

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} - D\nabla^2\rho = 0, \quad (2.8)$$

denominada **equação de difusão usual**.

Diversas situações podem ser representadas por um modelo idealizado unidimensional, no qual as densidades (ou concentrações) dependem apenas de uma coordenada espacial. Nesse caso, supondo que $\rho = \rho(z, t)$, a eq. (2.8) se reduz a

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} - D\frac{\partial^2\rho}{\partial z^2} = 0. \quad (2.9)$$

2.2 Migração de íons em um eletrólito

Na seção anterior, consideramos somente o movimento das partículas devido à distribuição não-homogênea da densidade $\rho(\mathbf{r}, t)$, à qual associamos uma corrente de difusão dada por $\mathbf{j}_D = -D\nabla\rho$.

A **migração** [45] ocorre devido a gradientes de potencial elétrico, que afetam apenas as partículas carregadas, tais como íons, moléculas com momento de dipolo elétrico ou, ainda, moléculas neutras que adquirem um momento de dipolo devido ao campo elétrico existente em suas vizinhanças.

Suponhamos que uma força externa $\mathbf{F} = -\nabla U(\mathbf{r})$, na qual $U(\mathbf{r})$ é o potencial de \mathbf{F} , atue sobre as partículas. Nesse caso, \mathbf{F} é responsável por uma corrente que, no limite de $|\mathbf{F}|$ pequeno, pode ser escrita como

$$\mathbf{j}_F = \mu\rho\mathbf{F}, \quad (2.10)$$

sendo μ a **mobilidade** e \mathbf{j}_F a **corrente de deriva** que surge devido à força \mathbf{F} . A corrente total será, então,

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_D + \mathbf{j}_F = -D\nabla\rho + \mu\rho\mathbf{F}. \quad (2.11)$$

A equação de continuidade (2.6), nessa situação, fica da seguinte forma:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = \nabla(D\nabla\rho + \mu\rho\nabla U), \quad (2.12)$$

e que, para o caso unidimensional, se reduz a

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial\rho}{\partial z} + \mu\rho \frac{\partial U}{\partial z} \right). \quad (2.13)$$

A solução da eq. (2.12) (ou da eq. 2.13) depende, além da forma do potencial $U(\mathbf{r})$, das condições iniciais e de contorno específicas de cada situação. Por exemplo, se a concentração de íons é muito pequena, de modo que o campo elétrico no interior da amostra pode ser considerado igual ao campo externo aplicado ao sistema, então, a equação de Poisson,

$$\nabla^2\phi = -\frac{\rho}{\epsilon}, \quad (2.14)$$

fornece uma relação entre o potencial elétrico (força externa) $\phi(\mathbf{r})$ e a concentração ρ de portadores de carga na amostra.

A eq. (2.12), quando usamos $U = \phi(\mathbf{r})$, é conhecida como **equação de Nernst-Planck** e descreve a influência de um gradiente de concentração e de um gradiente de campo elétrico sobre o fluxo de portadores de carga, geralmente íons [20, 21, 22].

Existe um resultado importante relacionado ao estado de equilíbrio no qual a corrente total é nula e, portanto, $\rho = \rho(z)$ apenas. Nesse caso, obtemos da eq. (2.13),

$$D \frac{d\rho}{dz} + \mu\rho \frac{dU}{dz} = 0, \quad (2.15)$$

tal que

$$\frac{d\rho}{dz} = -\frac{\mu\rho}{D} \frac{dU}{dz}. \quad (2.16)$$

De acordo com a mecânica estatística de Boltzmann, a distribuição de $\rho(z)$ é dada por

$$\rho(z) = \rho_0 \exp\left(-\frac{U(z)}{k_B T}\right), \quad (2.17)$$

sendo k_B a constante de Boltzmann e ρ_0 a concentração quando $U(z) = 0$.

A derivada da eq. (2.17) em relação a z fornece

$$\frac{d\rho}{dz} = -\frac{\rho}{k_B T} \frac{dU}{dz}. \quad (2.18)$$

Substituindo a eq. (2.18) na eq. (2.16) obtemos

$$\frac{\mu}{D} = \frac{1}{k_B T}. \quad (2.19)$$

Esse resultado é relevante porque, se a partir de um modelo para a impedância de um sistema for possível determinar o coeficiente de difusão D , então, a eq. (2.19), conhecida como equação de Einstein-Smoluchowski, permite estimar a mobilidade μ dos portadores de carga existentes na amostra.

Do ponto de vista qualitativo, a migração de íons (ou portadores de carga) depende de diversos fatores [43], dentre os quais, podemos citar: *(i)* as **forças de fricção**, que dependem do tamanho do íon e do seu grau de solvatação (no caso de soluções aquosas); *(ii)* o **efeito eletroforético**, que surge devido ao fato de que íons de cargas opostas se movem em direções contrárias, sendo que as forças atrativas entre eles tendem a reduzir a velocidade de deriva dos íons; *(iii)* o **efeito de relaxação**, cuja origem se deve a uma “atmosfera iônica”, formada por moléculas do solvente, que se desloca junto com o portador de carga. Essa atmosfera iônica sofre deformações durante o deslocamento do íon, interferindo no movimento de deriva das partículas.

2.3 Adsorção de partículas em superfícies

A maioria das superfícies sólidas, quando em contato com uma solução aquosa, adquire algum tipo de carga elétrica. Em sistemas macroscópicos, a presença dessa carga superficial pode ser desprezada. Entretanto, na escala microscópica envolvendo interfaces sólido-líquido, mesmo a presença de uma pequena carga superficial tem uma influência significativa, por exemplo, sobre a estabilidade e as propriedades eletrocinéticas do sistema como um todo.

Uma interface pode adquirir uma carga elétrica por diversos mecanismos [48], dentre eles: ionização direta dos grupos superficiais, na qual um dos íons (positivo ou negativo) está permanentemente ligado à superfície; a substituição de íons superficiais, na qual alguns íons da estrutura são substituídos por outros de valência igual ou menor; e a adsorção iônica específica (ou seletiva), na qual as partículas ficam presas sobre a superfície.

Para que uma partícula seja adsorvida, ela precisa perder energia durante a sua colisão com a superfície. Essa energia é transformada em vibrações da rede e dissipada como movimento térmico. Na **adsorção química** (*chemisorption*) ocorre uma ligação química, em geral covalente, entre os átomos ou moléculas da superfície (substrato ou adsorvente) e os átomos ou moléculas que são adsorvidas. Nesse caso, as partículas adsorvidas tendem a ligar-se à superfície¹ em locais que maximizam o seu número de coordenação com o substrato [47]. A **adsorção física** (*physisorption*) tem origem em forças de interação tipo van der Waals (atração dipolar, por exemplo) entre a superfície e as partículas (átomos ou moléculas) do meio. No processo conhecido como **dessorção**, a partícula adsorvida precisa ganhar energia suficiente para romper a ligação com a superfície e, assim, retornar à solução.

De todas as partículas que atingem a superfície, aquelas que são adsorvidas formam camadas de átomos ou moléculas que se sobrepõem sobre a superfície. Nesse sentido, o processo de adsorção pode ser descrito por uma reação química:



a qual, em algum momento, atinge o equilíbrio dinâmico.

Definimos a razão de ocupação ou simplesmente **cobertura** da superfície [15] como

$$\sigma_R = \frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{\text{número de locais de adsorção ocupados}}{\text{número total de locais disponíveis}}. \quad (2.20)$$

Quando o equilíbrio é atingido, a cobertura da superfície depende da densidade (concentração) da fase líquida e a variação de σ_R com a densidade a uma dada temperatura é denominada **isoterma de adsorção**.

A isoterma de adsorção mais simples é conhecida como isoterma de Langmuir, que foi proposta para descrever a adsorção de gases em superfícies metálicas [47] e está fundamentada em três condições (hipóteses):

1. A adsorção ocorre somente até a formação de uma única camada;
2. Todos os locais de adsorção são equivalentes e a superfície é uniforme, ou seja, ela é perfeitamente plana em uma escala microscópica;
3. A adsorção de uma partícula em um local independe dos locais vizinhos estarem ocupados, isto é, não há interação entre as partículas adsorvidas.

¹No fenômeno de **absorção**, as partículas atravessam a superfície e se distribuem no interior da substância absorvente.

Admitindo, então, que a adsorção seja um processo elementar, a taxa de adsorção pode ser considerada proporcional à densidade de A no volume e ao número de locais de adsorção disponíveis na superfície [15], isto é,

$$\frac{d\sigma}{dt} = \kappa_a \rho (\sigma_0 - \sigma), \quad (2.21)$$

em que κ_a é uma constante de adsorção e ρ é a densidade de partículas no volume próximo da superfície.

A taxa de dessorção, isto é, a variação de σ devido à desocupação de locais de adsorção, é proporcional ao número de partículas adsorvidas, ou seja,

$$\frac{d\sigma}{dt} = -\kappa_d \sigma, \quad (2.22)$$

sendo κ_d uma constante de dessorção.

No estado de equilíbrio, a soma das variações dadas pelas eqs. (2.21) e (2.22) é nula, tal que

$$\kappa_a \rho (\sigma_0 - \sigma) = \kappa_d \sigma. \quad (2.23)$$

Usando $\sigma_R = \sigma/\sigma_0$ e introduzindo a quantidade $\rho_R = \rho/\rho_0$, na qual ρ_0 é a densidade de partículas no volume da amostra quando não ocorre adsorção, escrevemos a eq. (2.23) como

$$\frac{\kappa \tau \rho_0}{\sigma_0} (\rho_R - \rho_R \sigma_R) = \sigma_R. \quad (2.24)$$

Nessa equação, $\tau = 1/\kappa_d$ representa um tempo característico associado com o processo de dessorção e o parâmetro $\kappa = \kappa_a \sigma_0$ está relacionado com o fenômeno de adsorção. É interessante notar que o produto $\kappa \tau$ tem dimensão de comprimento.

Resolvendo para σ_R , obtemos da eq. (2.24) a expressão para a isoterma de Langmuir [46, 47]:

$$\sigma_R = \frac{K \rho_R}{1 + K \rho_R}, \quad (2.25)$$

em que

$$K = \frac{\kappa \tau \rho_0}{\sigma_0}.$$

Em termos de $\kappa = \kappa_a \sigma_0$ e $\tau = 1/\kappa_d$, podemos colocar as eqs. (2.21) e (2.22) na forma

$$\frac{d\sigma}{dt} = \kappa \rho \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_0}\right) \quad \text{e} \quad \frac{d\sigma}{dt} = -\frac{1}{\tau} \sigma, \quad (2.26)$$

respectivamente. Usando as eqs. (2.26), podemos escrever a equação

$$\frac{d\sigma}{dt} = \kappa \rho \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_0}\right) - \frac{1}{\tau} \sigma \quad (2.27)$$

para a cinética de adsorção [15], sendo ρ a densidade de partículas em uma dada posição do meio e σ a densidade superficial de partículas. A eq. (2.27) mostra que a taxa de variação da densidade superficial de partículas adsorvidas depende da densidade de partículas nas proximidades da superfície e da densidade superficial de partículas já adsorvidas.

No limite em que σ_0 é muito grande, isto é, quando $\sigma \ll \sigma_0$, temos que $\sigma/\sigma_0 \approx 0$. Nesse caso, resulta da eq. (2.27) a forma

$$\frac{d\sigma}{dt} = \kappa \rho - \frac{1}{\tau} \sigma, \quad (2.28)$$

da qual obtemos

$$\frac{d\sigma_R}{dt} = \frac{\kappa \rho_0}{\sigma_0} \rho_R - \frac{1}{\tau} \sigma_R. \quad (2.29)$$

Assim, no estado de equilíbrio ($d\sigma_R/dt = 0$), as quantidades σ_R e ρ_R se relacionam por meio da expressão

$$\rho_R = \frac{1}{K} \sigma_R. \quad (2.30)$$

Esse resultado mostra que, no limite de $\sigma \ll \sigma_0$, ρ_R é proporcional a σ_R .

2.4 Difusão na presença de adsorção

Para ilustrar como a dinâmica de adsorção pode alterar a difusão das partículas em um dado sistema, vamos considerar uma situação de interesse prático na qual o processo de difusão ocorre em um porta-amostras plano de espessura d , cujas superfícies maiores estejam localizadas em $z = \pm d/2$. Desejamos obter o perfil da concentração $\rho(z, t)$, no estado de equilíbrio, para dois casos particulares: na ausência de adsorção e quando ocorre adsorção seletiva nas superfícies do porta-amostras.

No primeiro caso, procuramos soluções para a eq. (2.9) quando não ocorre adsorção, ou seja, quando a corrente de difusão é dada pela eq. (2.7) na forma

$$j = -D \frac{\partial \rho}{\partial z}. \quad (2.31)$$

A grandeza $\rho(z, t)$ deve satisfazer, nessa situação, duas condições. A primeira delas,

$$\rho(z, t) = \rho(-z, t), \quad (2.32)$$

é imposta pela simetria do problema e a segunda, uma consequência da conservação do número de partículas por unidade de área, é dada por

$$\int_{-d/2}^{d/2} \rho(z, t) dz = \rho_0 d, \quad (2.33)$$

sendo $\rho_0 = \rho(z, t = 0)$ a densidade inicial, considerada homogênea no volume da amostra. Além disso, a ausência de adsorção implica a condição de contorno

$$j(\pm d/2, t) = 0, \quad \forall t. \quad (2.34)$$

Vamos supor, para a eq. (2.9), uma solução na forma

$$\rho(z, t) = \rho_{eq}(z) + \delta\rho(z, t), \quad (2.35)$$

em que

$$\rho_{eq}(z) = \lim_{t \rightarrow \infty} \rho(z, t) \quad (2.36)$$

é a distribuição das partículas no estado de equilíbrio. Portanto,

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \delta\rho(z, t) = 0. \quad (2.37)$$

Substituindo a eq. (2.35) na eq. (2.9), obtemos

$$\frac{d^2 \rho_{eq}(z)}{dz^2} = 0, \quad (2.38)$$

e

$$\frac{\partial(\delta\rho)}{\partial t} = D \frac{\partial^2(\delta\rho)}{\partial z^2}. \quad (2.39)$$

Para a eq. (2.38), podemos escrever que

$$\rho_{eq}(z) = \rho_{eq} + \alpha z. \quad (2.40)$$

A condição (2.32) implica $\alpha = 0$, de modo que

$$\rho_{eq}(z) = \rho_{eq} = \text{constante}. \quad (2.41)$$

Supondo uma solução do tipo $\delta\rho(z, t) = \Psi(z) \Theta(t)$, obtemos da eq. (2.39)

$$\frac{1}{\Theta} \frac{d\Theta}{dt} = D \frac{1}{\Psi} \frac{d^2\Psi}{dz^2}. \quad (2.42)$$

Vemos que o lado esquerdo da eq. (2.42) depende apenas de t , enquanto o lado direito dessa expressão depende somente da variável z . Desse modo, ambos os lados são iguais a uma mesma constante, a qual escolhemos como sendo igual a $-\beta^2$. Ficamos, assim, com duas equações diferenciais ordinárias:

$$\frac{1}{\Theta} \frac{d\Theta}{dt} = -\beta^2 \quad (2.43)$$

e

$$D \frac{1}{\Psi} \frac{d^2 \Psi}{dz^2} = -\beta^2. \quad (2.44)$$

Para a eq. (2.43), temos a solução

$$\Theta(t) = e^{-\beta^2 t}. \quad (2.45)$$

No caso da eq. (2.44), consideramos uma solução na forma

$$\Psi(z) = A \cos(\omega_\beta z) + B \sin(\omega_\beta z), \quad (2.46)$$

em que A e B são constantes e $\omega_\beta = \beta/\sqrt{D}$. A solução completa será

$$\Psi(z)\Theta(t) = [A \cos(\omega_\beta z) + B \sin(\omega_\beta z)] e^{-\beta^2 t}. \quad (2.47)$$

Usando a eq. (2.47), podemos escrever uma solução geral para a eq. (2.39):

$$\delta\rho(z, t) = \sum_{\beta} C_{\beta} \cos(\omega_{\beta} z) e^{-\beta^2 t}. \quad (2.48)$$

Substituindo, agora, as eqs. (2.41) e (2.48) na eq. (2.35), teremos que

$$\rho(z, t) = \rho_{eq} + \sum_{\beta} C_{\beta} \cos(\omega_{\beta} z) e^{-\beta^2 t}. \quad (2.49)$$

A condição (2.33), quando usamos a eq. (2.49), é dada por

$$\int_{-d/2}^{d/2} \left[\rho_{eq} + \sum_{\beta} C_{\beta} \cos(\omega_{\beta} z) e^{-\beta^2 t} \right] dz = \rho_0 d, \quad (2.50)$$

cuja integração resulta em

$$\sum_{\beta} C_{\beta} \frac{2}{\omega_{\beta}} \sin(\omega_{\beta} d/2) e^{-\beta^2 t} = (\rho_0 - \rho_{eq}) d, \quad (2.51)$$

da qual obtemos

$$\sum_{\beta} C_{\beta} \frac{\sin(\omega_{\beta} d/2)}{\omega_{\beta} d/2} e^{-\beta^2 t} = \rho_0 - \rho_{eq}. \quad (2.52)$$

Usando a eq. (2.49) para calcular a corrente de difusão (eq. 2.31), teremos que

$$j = D \sum_{\beta} C_{\beta} \omega_{\beta} \sin(\omega_{\beta} z) e^{-\beta^2 t}, \quad (2.53)$$

a qual, após aplicarmos a condição (2.34), resulta em

$$\sum_{\beta} C_{\beta} (\omega_{\beta} d/2) \sin(\omega_{\beta} d/2) e^{-\beta^2 t} = 0. \quad (2.54)$$

A solução para as eqs. (2.52) e (2.54) é $\rho_{eq} = \rho_0$ e $C_\beta = 0$. Isso indica que, se não ocorre adsorção nas superfícies que limitam o sistema, a distribuição de partículas no eletrólito permanece inalterada.

Veremos, agora, como o fenômeno da adsorção altera o perfil da concentração $\rho(z, t)$ no estado de equilíbrio do sistema. As equações válidas no volume da amostra continuam sendo a eq. (2.9) e, para superfícies iguais, a eq. (2.32).

A primeira das duas condições a serem satisfeitas é dada pela eq. (2.33), incluindo-se agora a densidade superficial de partículas $\sigma = \sigma(t)$, ou seja,

$$2\sigma(t) + \int_{-d/2}^{d/2} \rho(z, t) dz = \rho_0 d, \quad (2.55)$$

em que $\rho_0 d$ é o número inicial de partículas por unidade de área. A segunda condição imposta é dada por uma condição de contorno nas superfícies:

$$j(\pm d/2, t) = -D \left(\frac{\partial \rho}{\partial z} \right)_{z=\pm d/2} = \frac{d\sigma}{dt}. \quad (2.56)$$

O processo de adsorção será descrito pela equação cinética (2.28) reescrita como

$$\frac{d\sigma}{dt} = \kappa \rho(\pm d/2, t) - \frac{1}{\tau} \sigma(t), \quad (2.57)$$

sendo κ e τ parâmetros cujos significados foram vistos na Seção 2.3. Lembrando que τ tem dimensão de tempo e κ de comprimento/tempo, a eq. (2.57), na forma

$$\tau \frac{d\sigma}{dt} = \kappa \tau \rho(\pm d/2, t) - \sigma(t),$$

mostra que existe uma distância intrínseca $\kappa \tau$ que deve estar relacionada com o alcance das forças responsáveis pelo fenômeno da adsorção na interface.

Para solucionar o problema, usaremos $\rho(z, t)$ na forma dada pela eq. (2.35), com as condições (2.36) e (2.37). A densidade de partículas adsorvidas, por analogia com a eq. (2.35), será

$$\sigma(t) = \sigma_{eq} + \delta\sigma(t), \quad \text{com} \quad \lim_{t \rightarrow \infty} \delta\sigma(t) = 0. \quad (2.58)$$

Substituindo as eqs. (2.35) e (2.58) na eq. (2.57), obtemos, para o estado de equilíbrio ($t \rightarrow \infty$),

$$\kappa \rho_{eq} - \frac{1}{\tau} \sigma_{eq} = 0,$$

tal que

$$\sigma_{eq} = \kappa \tau \rho_{eq}. \quad (2.59)$$

Além disso, no limite de $t \rightarrow \infty$, escrevemos a eq. (2.55) como

$$2\sigma_{eq} + \rho_{eq} d = \rho_0 d. \quad (2.60)$$

Das eqs. (2.59) e (2.60), obtemos, finalmente, as relações:

$$\rho_{eq} = \frac{\rho_0}{1 + 2\kappa\tau/d} \quad \text{e} \quad \sigma_{eq} = \frac{\kappa\tau/d}{1 + 2\kappa\tau/d} \rho_0 d. \quad (2.61)$$

A presença do produto $\kappa\tau$ nas eqs. (2.61) nos permite concluir que a adsorção modifica a distribuição de partículas no volume da amostra. É interessante ressaltar que, se $\kappa\tau \ll d$ quando $\sigma \ll \sigma_0$, então, $\rho_{eq} \approx \rho_0$. Isso significa que, para um eletrólito fraco limitado por superfícies nas quais ocorre pouca adsorção, o perfil da distribuição de partículas no volume é semelhante ao da situação em que não existe adsorção nas superfícies que delimitam o sistema.

O Modelo PNP Convencional

Como foi ilustrado na Seção 1.5, existe a possibilidade de que dois ou mais circuitos apresentem a mesma resposta em impedância. Além disso, os modelos com circuitos equivalentes são apenas análogos de um dado sistema, mesmo quando esses circuitos reproduzem com fidelidade as propriedades observadas.

Por outro lado, os modelos físicos geralmente proporcionam um conjunto de informações mais abrangentes pois, além de reproduzir o fenômeno de interesse (a impedância, neste caso), eles permitem descrever os processos físicos e eletroquímicos que ocorrem no sistema.

Nesse sentido, utilizaremos este capítulo para introduzir alguns elementos que, juntamente com os conceitos apresentados até aqui, tornam possível elaborar um modelo difusivo básico para a resposta em impedância, denominado **modelo Poisson-Nernst-Planck usual** (PNP). Esse modelo contém os elementos essenciais relacionados com os fenômenos de difusão e migração de íons em um eletrólito fraco submetido a um gradiente de potencial elétrico [20, 21].

3.1 Descrição geral do modelo Poisson-Nernst-Planck

Para desenvolver o modelo, consideramos como sistema um porta-amostras plano com espessura d , preenchido com um líquido isotrópico. O eixo z de um sistema de referência cartesiano, utilizado na descrição, é perpendicular às superfícies maiores, situadas em $z = \pm d/2$. Iremos admitir que, no equilíbrio termodinâmico, o líquido contém uma densidade \mathcal{N} de íons positivos e negativos (em sinal), uniformemente distribuídos. Nessa situação, não existindo adsorção seletiva de íons, o líquido é local e globalmente neutro [15].

Vamos considerar que os íons monovalentes e de carga q são adimensionais e estão dispersos em um meio homogêneo de permissividade dielétrica ε . Os eletrodos são perfeitamente bloqueantes e não adsorvem seletivamente os íons do meio.

A presença de uma diferença de potencial externa produz uma perturbação na distribuição dos íons no líquido, de modo que ele permanece globalmente neutro, mas agora ele está localmente carregado. Iremos considerar, também, que a amostra é submetida a um potencial elétrico sinusoidal no tempo, de amplitude V_0 e frequência $f = \omega/(2\pi)$.

Usando N_p e N_m para representar, respectivamente, a densidade de íons positivos e negativos, teremos $N_p(z, t) = N_m(z, t) = \mathcal{N}$ quando $V_0 = 0$ e $N_p(z, t) \neq N_m(z, t)$ para $V_0 \neq 0$.

A conservação do número de partículas impõe a condição

$$\int_{-d/2}^{d/2} N_p(z, t) dz = \int_{-d/2}^{d/2} N_m(z, t) dz = \mathcal{N} d, \quad (3.1)$$

supondo que não haja recombinação e que os eletrodos sejam perfeitamente bloqueantes. Iremos impor [56] que a amplitude V_0 do potencial externo é tal que as densidades dos íons diferem muito pouco de \mathcal{N} . Nesse caso, temos

$$N_\alpha = \mathcal{N} + n_\alpha(z, t), \quad (3.2)$$

e a hipótese utilizada implica $n_\alpha(z, t) \ll \mathcal{N}$, sendo $\alpha = p$ ou m .

A eq. (3.1), considerando a eq. (3.2), conduz a

$$\int_{-d/2}^{d/2} n_p(z, t) dz = \int_{-d/2}^{d/2} n_m(z, t) dz = 0, \quad (3.3)$$

garantindo a neutralidade global.

As equações fundamentais do modelo são a equação de Poisson,

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -\frac{q}{\varepsilon}(N_p - N_m), \quad (3.4)$$

relacionando o potencial elétrico com os portadores de carga q da amostra, e a equação de Nernst-Planck (eq. 2.12) unidimensional, governando a densidade de íons positivos e negativos,

$$\frac{\partial N_\alpha}{\partial t} = -\frac{\partial j_\alpha}{\partial z}, \quad (3.5)$$

com j_α (eq. 2.11) escrita na forma

$$j_\alpha = -D_\alpha \left(\frac{\partial N_\alpha}{\partial z} \pm \frac{q N_\alpha}{k_B T} \frac{\partial V}{\partial z} \right), \quad (3.6)$$

na qual o sinal positivo é usado quando $\alpha = p$ e o sinal negativo quando $\alpha = m$.

Como os eletrodos são, por suposição, perfeitamente bloqueantes, temos a primeira condição de contorno para j_α :

$$j_\alpha(\pm d/2, t) = 0. \quad (3.7)$$

As outras condições de contorno para o problema estão relacionadas com a imposição de que a diferença de potencial $V(\pm d/2, t) = \pm(V_0/2) e^{i\omega t}$, sendo $i = \sqrt{-1}$.

Como foi dito, limitaremos nossa análise à situação na qual o potencial aplicado é da forma $V(z, t) = V_0 e^{i\omega t}$, com V_0 tal que $n_\alpha(z, t) \ll \mathcal{N}$. Com isso, o campo elétrico na célula é

$$E(z, t) = -\frac{\partial V(z, t)}{\partial z} = -\phi'(z) e^{i\omega t}, \quad (3.8)$$

em que $\phi'(z)$ indica a derivada de ϕ em relação à coordenada z . Aplicando a lei de Gauss na interface, obtemos que $E(d/2, t) = -\tilde{\sigma}(t)/\epsilon$, sendo $\tilde{\sigma}(t)$ a densidade de carga elétrica em $z = d/2$.

Logo, $\tilde{\sigma}(t) = \epsilon\phi'(d/2) e^{i\omega t}$ e a carga elétrica total em $z = d/2$ será

$$Q(t) = \tilde{\sigma}(t)S = \epsilon\phi'(d/2)S e^{i\omega t}, \quad (3.9)$$

sendo S a superfície do eletrodo. Portanto, a corrente elétrica no circuito externo será dada por

$$I(t) = \frac{dQ(t)}{dt} = i\omega\epsilon\phi'(d/2)S e^{i\omega t} \quad (3.10)$$

e a impedância que estamos procurando, para a célula com o líquido isotrópico, é obtida por meio da expressão

$$Z = \frac{V_0 e^{i\omega t}}{I(t)} = \frac{V_0}{i\omega\epsilon\phi'(d/2)S}. \quad (3.11)$$

Essa relação será utilizada na próxima seção para determinarmos a impedância do sistema em uma situação na qual os íons possuem a mesma mobilidade.

3.2 Influência dos íons sobre a impedância

Nesta seção, iremos determinar, inicialmente, a distribuição dos íons quando o potencial elétrico externo depende do tempo de forma sinusoidal. Depois, será obtida a contribuição iônica para a corrente no circuito externo e, finalmente, deduziremos a impedância equivalente da célula.

Além das hipóteses descritas no início deste capítulo, vamos considerar, também, que os íons possuem a mesma mobilidade μ e sua difusão é governada pelo mesmo coeficiente D . Nessa situação, em que $\mu_p = \mu_m = \mu$, temos $N_p(z, t) = N_m(-z, t)$.

Usando a eq. (3.2) na eq. (3.6), com as condições $n_\alpha(z, t) \ll \mathcal{N}$ e $D_p = D_m = D$, teremos

$$j_\alpha = -D \left\{ \frac{\partial n_\alpha}{\partial z} \pm \frac{\mathcal{N}q}{k_B T} \frac{\partial V}{\partial z} \right\}. \quad (3.12)$$

Substituindo a eq. (3.12) na eq. (3.5) obtemos

$$\frac{\partial n_\alpha}{\partial t} = D \left\{ \frac{\partial^2 n_\alpha}{\partial z^2} \pm \frac{\mathcal{N}q}{k_B T} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right\}. \quad (3.13)$$

Além disso, a substituição da eq. (3.2) na eq. (3.4), fornece

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -\frac{q}{\varepsilon}(n_p - n_m). \quad (3.14)$$

As eqs. (3.13) e (3.14) mostram que, se $V(\pm d/2, t) = \pm(V_0/2) e^{i\omega t}$, então, no estado estacionário, $n_\alpha = \eta_\alpha(z) e^{i\omega t}$ e $V(z, t) = \phi(z) e^{i\omega t}$, em que

$$\phi(\pm d/2) = \pm V_0/2 \quad (3.15)$$

para as condições de contorno impostas sobre o potencial aplicado. Dessa condição, segue que, no estado estacionário, a eq. (3.14) pode ser reescrita como

$$\phi''(z) = -\frac{q}{\varepsilon}[\eta_p(z) - \eta_m(z)]. \quad (3.16)$$

Da eq. (3.13), obtemos

$$i\omega \eta_{p,m}(z) = D \left\{ \eta_{p,m}''(z) \pm \frac{\mathcal{N}q}{\varepsilon k_B T} [\eta_m(z) - \eta_p(z)] \right\}. \quad (3.17)$$

Usando o comprimento de Debye [42, 44, 48]: $\lambda = \sqrt{\varepsilon k_B T / (2\mathcal{N}q^2)}$ na eq. (3.17), ficamos com

$$\frac{i\omega}{D} \eta_{p,m}(z) = \eta_{p,m}''(z) \pm \frac{1}{2\lambda^2} [\eta_m(z) - \eta_p(z)]. \quad (3.18)$$

Desenvolvendo a eq. (3.18) para os íons positivos, obtemos

$$\frac{i\omega}{D} \eta_p(z) = \eta_p''(z) + \frac{1}{2\lambda^2} [\eta_m(z) - \eta_p(z)], \quad (3.19)$$

tal que

$$\eta_p''(z) - \eta_p(z) \left(\frac{1}{2\lambda^2} + \frac{i\omega}{D} \right) + \frac{1}{2\lambda^2} \eta_m(z) = 0. \quad (3.20)$$

Seja $l^2 = 2\lambda^2/[1 + 2i(\omega/D)\lambda^2]$. Com isso, escrevemos a eq. (3.20) na forma

$$\eta_p''(z) - \frac{1}{l^2} \eta_p(z) + \frac{1}{2\lambda^2} \eta_m(z) = 0. \quad (3.21)$$

Procedendo de maneira análoga para o caso dos íons negativos, verificamos que as funções $\eta_\alpha(z)$ são soluções das equações diferenciais

$$\eta_{p,m}''(z) - \frac{1}{l^2} \eta_{p,m}(z) + \frac{1}{2\lambda^2} \eta_{m,p}(z) = 0. \quad (3.22)$$

Procuramos soluções das eqs. (3.22) na forma $\eta_\alpha(z) = C_\alpha e^{\nu z}$. Nesse caso, a substituição dessa expressão nas eqs. (3.22) resulta em

$$\left(\nu^2 - \frac{1}{l^2} \right) C_p + \frac{1}{2\lambda^2} C_m = 0, \quad (3.23a)$$

$$\left(\nu^2 - \frac{1}{l^2} \right) C_m + \frac{1}{2\lambda^2} C_p = 0. \quad (3.23b)$$

As eqs. (3.23) admitem uma solução diferente de $C_p = C_m = 0$ somente se

$$\left(\nu^2 - \frac{1}{l^2}\right)^2 = \frac{1}{4\lambda^4}. \quad (3.24)$$

Resolvendo a eq. (3.24), obtemos os expoentes característicos do problema:

$\nu_{1,2} = \pm \beta$ e $\nu_{3,4} = \pm \gamma$, sendo

$$\beta = \frac{1}{\lambda} \sqrt{1 + i \frac{\omega}{D} \lambda^2} \quad \text{e} \quad \gamma = \sqrt{i \frac{\omega}{D}}. \quad (3.25)$$

Da eq. (3.23), também obtemos a razão

$$\frac{C_m}{C_p} = -2\lambda^2 \left(\nu^2 - \frac{1}{l^2}\right), \quad (3.26)$$

a qual, considerando (3.25), fornece

$$\frac{C_m^1}{C_p^1} = \frac{C_m^2}{C_p^2} = -1 \quad \text{e} \quad \frac{C_m^3}{C_p^3} = \frac{C_m^4}{C_p^4} = 1. \quad (3.27)$$

Desse resultado segue que as funções $\eta_\alpha(z) = C_\alpha e^{\nu z}$ são do tipo

$$\eta_p(z) = C_p^1 e^{\beta z} + C_p^2 e^{-\beta z} + C_p^3 e^{\gamma z} + C_p^4 e^{-\gamma z}, \quad (3.28a)$$

$$\eta_m(z) = -C_p^1 e^{\beta z} - C_p^2 e^{-\beta z} + C_p^3 e^{\gamma z} + C_p^4 e^{-\gamma z}. \quad (3.28b)$$

A partir da condição $N_p(z) = N_m(-z)$, relacionada à hipótese de que os íons positivos e negativos têm igual mobilidade, concluimos que $\eta_p(z) = \eta_m(-z)$ quando consideramos a eq. (3.2).

Impondo essas condições obtemos, das eqs. (3.28), $C_p^1 + C_p^2 = 0$ e $C_p^3 - C_p^4 = 0$. Consequentemente, $C_p^1 = -C_p^2$ e $C_p^3 = C_p^4$, tal que

$$\eta_p(z) = 2C_p^1 \sinh(\beta z) + 2C_p^3 \cosh(\gamma z), \quad (3.29a)$$

$$\eta_m(z) = -2C_p^1 \sinh(\beta z) + 2C_p^3 \cosh(\gamma z). \quad (3.29b)$$

Fazendo $p_0 = 2C_p^1$ e $m_0 = 2C_p^3$, podemos escrever

$$\eta_\alpha(z) = m_0 \cosh(\gamma z) \pm p_0 \sinh(\beta z), \quad (3.30)$$

que são as soluções que procuramos para as eqs. (3.22).

A conservação do número de partículas está contida na eq. (3.3), a qual pode ser reescrita na forma

$$\int_{-d/2}^{d/2} \eta_\alpha(z) dz = 0. \quad (3.31)$$

A condição (3.31), usando a eq. (3.30), só é satisfeita quando $m_0 = 0$. Portanto, $\eta_\alpha(z) = \pm p_0 \sinh(\beta z)$, sendo p_0 uma constante de integração a ser determinada pela aplicação das condições de contorno (3.7) e (3.15).

O perfil do potencial elétrico, dado pela eq. (3.16), no presente caso, será

$$\phi''(z) = -2(q/\varepsilon) p_0 \sinh(\beta z). \quad (3.32)$$

Considerando que, em nossa análise, $\phi(z) = -\phi(-z)$, obtemos da eq. (3.32)

$$\phi(z) = -2(q/\varepsilon\beta^2) p_0 \sinh(\beta z) + cz. \quad (3.33)$$

A constante de integração c é determinada pelas condições de contorno (3.7) e (3.15).

De acordo com a eq. (3.12), as densidades de corrente são dadas por

$$j_\alpha = -D \left[\eta'_\alpha \pm \frac{\mathcal{N}q}{k_B T} \phi'(z) \right] e^{i\omega t}. \quad (3.34)$$

Usando os resultados obtidos anteriormente, teremos que

$$j_\alpha = \mp D \left[\left(\beta - \frac{1}{\lambda^2 \beta} \right) p_0 \cosh(\beta z) + \frac{\mathcal{N}q}{k_B T} c \right] e^{i\omega t}, \quad (3.35)$$

a qual, usando (3.25), escrevemos como

$$j_\alpha = \mp D \left[\frac{i\omega}{\beta D} p_0 \cosh(\beta z) + \frac{\mathcal{N}q}{k_B T} c \right] e^{i\omega t}. \quad (3.36)$$

Por meio das eqs. (3.33) e (3.36), as condições de contorno do problema se tornam

$$\phi(\pm d/2) = \pm V_0/2 \quad \Rightarrow \quad -2(q/\varepsilon\beta^2) p_0 \sinh(\beta d/2) + c(d/2) = V_0/2, \quad (3.37a)$$

$$j_\alpha(\pm d/2, t) = 0 \quad \Rightarrow \quad i(\omega/\beta D) p_0 \cosh(\beta d/2) + (\mathcal{N}q/k_B T) c = 0. \quad (3.37b)$$

Resolvendo (3.37) em relação a p_0 e c , obtemos

$$p_0 = -\frac{\mathcal{N}q\beta}{2k_B T} \frac{1}{(1/\lambda^2\beta) \sinh(\beta d/2) + i(\omega d/2D) \cosh(\beta d/2)} V_0, \quad (3.38a)$$

$$c = i \frac{\omega}{2D} \frac{\cosh(\beta d/2)}{(1/\lambda^2\beta) \sinh(\beta d/2) + i(\omega d/2D) \cosh(\beta d/2)} V_0. \quad (3.38b)$$

Com esse resultado, o problema fica praticamente resolvido, visto que o potencial (eq. 3.33) e as densidades de corrente (eq. 3.36) estão completamente determinados.

Sabemos que a impedância, nesse caso, é dada pela eq. (3.11), isto é,

$$Z = -i \frac{1}{\omega \varepsilon S} \frac{V_0}{\phi'(d/2)}. \quad (3.39)$$

Da eq. (3.33), temos

$$\phi'(d/2) = -\frac{2q}{\varepsilon\beta} p_0 \cosh(\beta d/2) + c. \quad (3.40)$$

Substituindo a eq. (3.38) na eq. (3.40), ficamos com

$$\frac{1}{\phi'(d/2)} = \frac{2}{\beta^2 V_0} \left\{ \frac{1}{\lambda^2 \beta} \tanh\left(\beta \frac{d}{2}\right) + i \frac{\omega d}{2D} \right\}. \quad (3.41)$$

Portanto, a expressão para a impedância da célula será

$$Z = -i \frac{2}{\omega \varepsilon \beta^2 S} \left\{ \frac{1}{\lambda^2 \beta} \tanh\left(\beta \frac{d}{2}\right) + i \frac{\omega d}{2D} \right\}. \quad (3.42)$$

No caso de um dielétrico verdadeiro $\mathcal{N} = 0$, tal que $\lambda \rightarrow \infty$. Com essa condição, a eq. (3.42) fornece

$$Z = \frac{1}{i \omega \varepsilon S/d}, \quad (3.43)$$

como seria esperado para a impedância de um capacitor ideal.

Para obter as partes real (Z') e imaginária (Z'') da impedância da célula, precisamos determinar, inicialmente, as partes real e imaginária de $\beta = \beta_r + i\beta_i$.

Da eq. (3.25), obtemos a forma

$$\beta\beta^* = \frac{1}{\lambda^2} \sqrt{1 + \left(\frac{\omega\lambda^2}{D}\right)^2} = \frac{M}{\lambda^2} \Rightarrow \beta_r^2 + \beta_i^2 = \frac{M}{\lambda^2}, \quad (3.44)$$

sendo β^* o complexo conjugado de β e $M = \sqrt{1 + (\omega\lambda^2/D)^2}$.

Temos, ainda, que

$$\beta^2 = \frac{1}{\lambda^2} \left(1 + i \frac{\omega\lambda^2}{D}\right) = \beta_r^2 - \beta_i^2 + i2\beta_r\beta_i \Rightarrow \beta_r^2 - \beta_i^2 = \frac{1}{\lambda^2}. \quad (3.45)$$

Resolvendo as eqs. (3.44) e (3.45) para β_r e β_i , obtemos

$$\beta_r = (1/\lambda) \sqrt{(M+1)/2} \quad \text{e} \quad \beta_i = (1/\lambda) \sqrt{(M-1)/2}. \quad (3.46)$$

Se $z = x + iy$ for um número complexo qualquer [36], então, a relação

$$\tanh(z) = \frac{\tanh(x) + i \tan(y)}{1 + i \tanh(x) \tan(y)}$$

pode ser usada para escrevermos

$$\tanh(\beta d/2) = \frac{A + iB}{1 + iAB}, \quad (3.47)$$

em que $A = \tanh(\beta_r d/2)$ e $B = \tan(\beta_i d/2)$. Racionalizando a eq. (3.47), teremos

$$\tanh(\beta d/2) = \frac{A(1+B^2)}{1+(AB)^2} + i \frac{B(1-A^2)}{1+(AB)^2} = m + in. \quad (3.48)$$

Com isso, a eq. (3.42) se reduz à forma

$$Z = \frac{2}{\omega \varepsilon \beta^2 S} \left\{ \frac{n - im}{\lambda^2 \beta} + \frac{\omega d}{2D} \right\}, \quad (3.49)$$

da qual obtemos as expressões para as partes real e imaginária da impedância:

$$Z'(\omega) = R = \frac{2\lambda^2}{\omega \varepsilon M^2 S} \left\{ \frac{n\beta_r - m\beta_i}{M} + \frac{\omega d}{2D} - \frac{\omega \lambda^2}{D} \left(\frac{m\beta_r + n\beta_i}{M} \right) \right\}, \quad (3.50a)$$

$$Z''(\omega) = X = -\frac{2\lambda^2}{\omega \varepsilon M^2 S} \left\{ \frac{m\beta_r + n\beta_i}{M} + \frac{\omega \lambda^2}{D} \left(\frac{n\beta_r - m\beta_i}{M} + \frac{\omega d}{2D} \right) \right\}. \quad (3.50b)$$

É interessante notar que a quantidade $M = \sqrt{1 + (\omega \lambda^2 / D)^2}$ é tal que, se definirmos uma frequência $\omega_r = D/\lambda^2$, quando $\omega \ll \omega_r$, teremos que $M \rightarrow 1$, enquanto que, para $\omega \gg \omega_r$, o resultado será $M \rightarrow \omega/\omega_r \gg 1$. Dessa forma, quando $\omega \sim \omega_r$, é esperada uma mudança no comportamento de R e X com a frequência.

Para representar graficamente a impedância (3.42), vamos supor que a célula é um porta-amostras plano, de espessura $d = 50 \mu\text{m}$, preenchido com um líquido isotrópico de permissividade dielétrica $\varepsilon = 6,7 \varepsilon_0$, sendo $\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ a permissividade do espaço livre (vácuo). Além desses valores, iremos considerar [15] a densidade de íons $\mathcal{N} = 4,2 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$, o coeficiente de difusão $D = 8,2 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ e que os eletrodos têm uma superfície $S = 2 \times 10^{-4} \text{ m}^2$. Para esses valores, $\lambda \simeq 1,05 \times 10^{-7} \text{ m}$ e $\omega_r \simeq 743 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$.

Na figura 3.1a, podemos ver o comportamento de $Z'(\omega)$. A parte real de Z tende a um valor constante quando $\omega \rightarrow 0$, exibe um platô até $\omega \sim \omega_r$ e decresce a zero quando $\omega \rightarrow \infty$. A parte imaginária da impedância é mostrada na figura 3.1b. Essa quantidade tende a $-\infty$ para $\omega \rightarrow 0$ e, a partir de valores negativos, tende a zero quando $\omega \rightarrow \infty$. Entre esses dois extremos $Z''(\omega)$ tem um máximo e, depois, um mínimo em $\omega \sim \omega_r$.

A figura 3.2 mostra o comportamento do módulo e do ângulo de fase ϕ da impedância dada pela eq. (3.42). Quando $\omega \sim \omega_r$, notamos, nestes gráficos, que $|Z|$ muda de tendência e $\phi \simeq -45^\circ$ nesse ponto indica que $R \simeq X$.

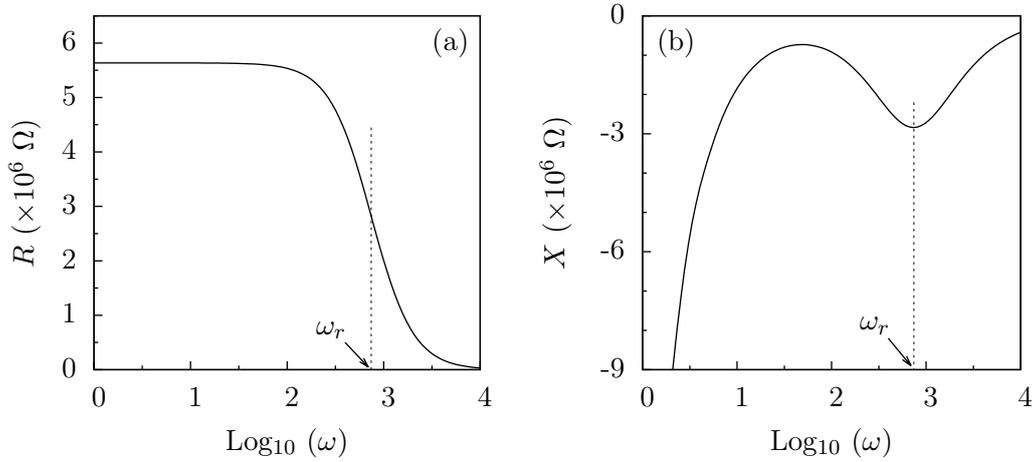


Figura 3.1: (a) Parte real (R) e (b) parte imaginária (X) da impedância dada pela eq. (3.42) em função da frequência ω . Notamos que, em $\omega \sim \omega_r$, a parte real muda de comportamento, enquanto que a parte imaginária tem um mínimo nesse ponto. Quando $\omega \rightarrow 0$, R tende a um valor constante (platô) e $X \rightarrow -\infty$.

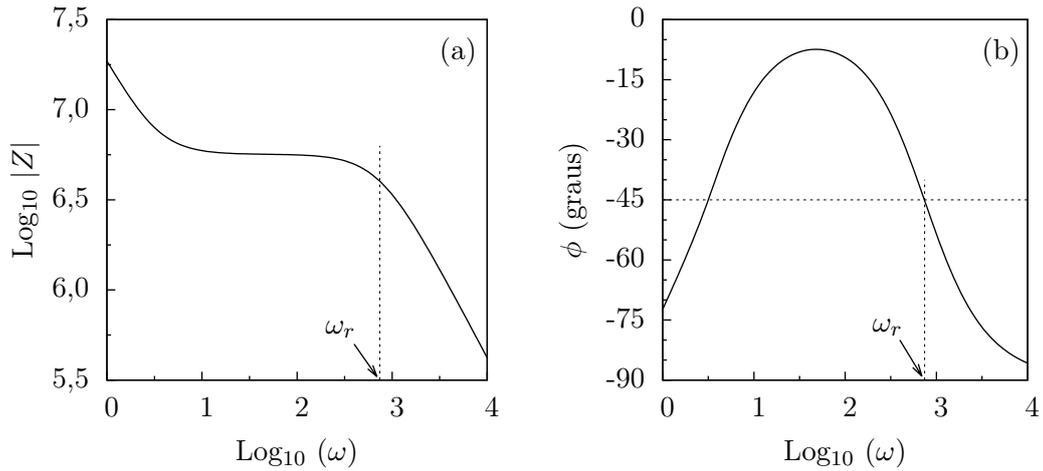


Figura 3.2: (a) Comportamento do módulo $|Z|$ e (b) do ângulo de fase (ϕ) da impedância dada pela eq. (3.42) em função da frequência ω . Quando $\omega \rightarrow 0$, temos que $|Z| \rightarrow \infty$. Para $\omega \sim \omega_r$, $\phi \simeq -45^\circ$ e o módulo de Z começa a decrescer.

Na figura 3.3, temos o diagrama de Nyquist e o plano complexo com as partes real e imaginária da admitância associada à impedância (3.42). A parte da curva em forma de semicírculo indica que o sistema possui apenas uma constante de tempo.

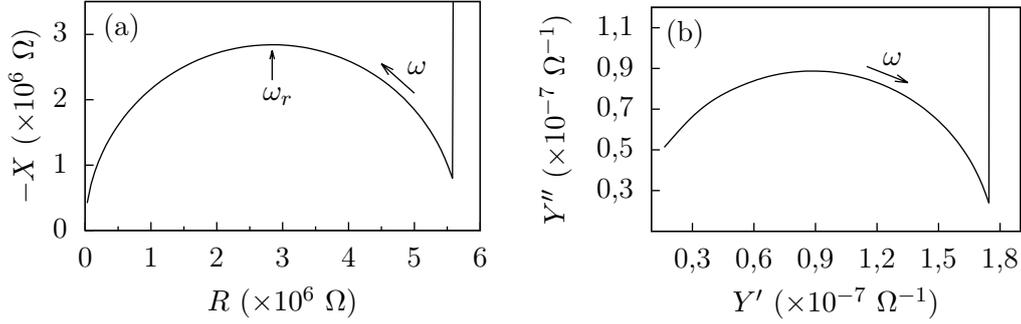


Figura 3.3: (a) Diagrama de Nyquist e (b) plano complexo da admitância relacionada à impedância dada pela eq. (3.42). Observamos, no diagrama de Nyquist, que a curva tem a forma de um semicírculo até que, para $\omega \rightarrow 0$, $X \rightarrow -\infty$. A parte imaginária (Y'') da admitância diverge quando $\omega \rightarrow \infty$. Em ambos os gráficos, a seta indica o sentido em que ω cresce a partir de zero.

3.3 Comparação do modelo PNP com um CEE

É interessante mencionar que, no contexto da interpretação de espectros de impedância, existe um modelo com circuito elétrico equivalente (CEE) que reproduz, para as mesmas condições, os resultados mostrados nas figuras 3.1 a 3.3. Para ilustrar essa situação, apresentamos, a seguir, uma comparação simplificada entre esse CEE e o modelo PNP usual.

Na figura 3.4a, temos um circuito que representa uma célula eletroquímica, na qual ocorre um processo de transferência de cargas (impedância Z_f) entre o eletrodo e o eletrólito. Substituindo Z_f por uma associação em série de uma resistência R_{ct} com uma capacitância C , obtemos o circuito mostrado na figura 3.4b. Esse circuito, para valores adequados dos seus elementos, apresenta a mesma impedância obtida por meio da eq. (3.42), com os mesmos valores de \mathcal{N} , D , ε , d e S citados anteriormente (pág. 45).

A impedância do circuito mostrado na figura 3.4b é dada por

$$Z_{ce} = R_s + \left[\frac{1}{R_{ct} + \frac{1}{i\omega C}} + i\omega C_{dl} \right]^{-1}. \quad (3.51)$$

Da eq. (3.51), obtemos as expressões para as partes real e imaginária da impedância do circuito equivalente:

$$\Re\{Z_{ce}\} = Z'_{ce} = R_s + \frac{R_{ct}C^2}{(C + C_{dl})^2 + (\omega R_{ct}C_{dl}C)^2}, \quad (3.52a)$$

$$\Im\{Z_{ce}\} = Z''_{ce} = -\frac{C + C_{dl}[1 + (\omega R_{ct}C)^2]}{\omega[(C + C_{dl})^2 + (\omega R_{ct}C_{dl}C)^2]}. \quad (3.52b)$$

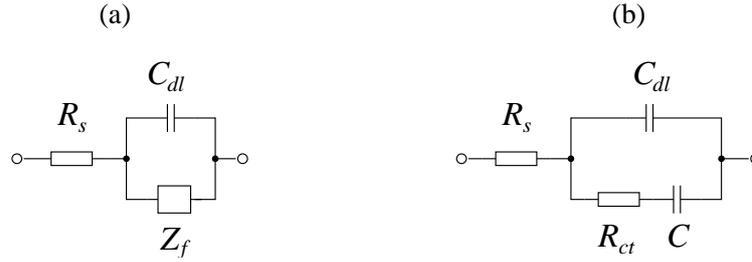


Figura 3.4: (a) Circuito elétrico equivalente (CEE) representando uma célula eletroquímica na qual ocorre uma reação faradaica no eletrodo, indicada pela impedância Z_f . (b) A impedância Z_f foi substituída por uma resistência R_{ct} , representando a transferência de cargas no eletrodo, em série com uma capacitância C , associada à distribuição de cargas no eletrólito. Quando $R_s \simeq 800 \Omega$, $R_{ct} \simeq 5,72 \times 10^6 \Omega$, $C_{dl} \simeq 2,38 \times 10^{-10} \text{ F}$ e $C \simeq 5,65 \times 10^{-8} \text{ F}$, esse circuito reproduz o espectro de impedância obtido a partir da eq. (3.42), para os valores de \mathcal{N} , D , ε , d e S citados no texto (pág. 45). Em ambos os circuitos, R_s representa a resistência do eletrólito e C_{dl} a capacitância da dupla camada.

A frequência característica do circuito é obtida determinando-se o ponto de mínimo da eq. (3.52b) em relação a ω . Nesse procedimento, é necessário resolver uma equação de quarto grau em ω . A raiz significativa, nesse caso, é dada por

$$\omega_c = \frac{1}{\sqrt{2} R_{ct} C_{dl} C} \sqrt{(C + \sqrt{C(C - 8C_{dl})} - 2C_{dl})(C + C_{dl})}. \quad (3.53)$$

Usando o *software Mathematica*® 8.0, produzido pela Wolfram Research [57], implementamos o método de otimização por enxame de partículas (*particle swarm optimization* – PSO, descrito no Apêndice A), considerando como “resultados experimentais” os valores fornecidos pela impedância (3.42). Com esse método numérico, foram obtidos os seguintes valores para os elementos do circuito da figura 3.4b:

$$R_s \simeq 800 \Omega, R_{ct} \simeq 5,72 \times 10^6 \Omega, C_{dl} \simeq 2,38 \times 10^{-10} \text{ F} \text{ e } C \simeq 5,65 \times 10^{-8} \text{ F}.$$

Para esses valores, temos que $\omega_c \simeq 733 \text{ rad.s}^{-1}$. Quando comparamos com $\omega_r \simeq 743 \text{ rad.s}^{-1}$, concluímos que ω_c é 1,3% menor, indicando que o método PSO forneceu um resultado que pode ser considerado muito bom.

Os gráficos mostrados na figura 3.5 permitem uma comparação visual entre os dois modelos. Na figura 3.5a, temos o diagrama de Nyquist para o modelo com CEE e, na parte (b) dessa mesma figura, podemos ver os diagramas de Nyquist para ambos os modelos simultaneamente. A concordância qualitativa entre os dois resultados é facilmente percebida nesses gráficos.

Na figura 3.6, apresentamos a parte imaginária e o ângulo de fase da impedância para os dois modelos. Novamente, constatamos, em ambos os gráficos, que a concor-

dância qualitativa é muito boa. Do ponto de vista quantitativo, as partes imaginárias diferem por um erro relativo máximo (em módulo) $\simeq 1,0\%$, com média $\simeq 0,2\%$. No caso dos ângulos de fase, eles são diferentes por um erro relativo máximo (em módulo) $\simeq 0,8\%$, com média $\simeq 0,1\%$.

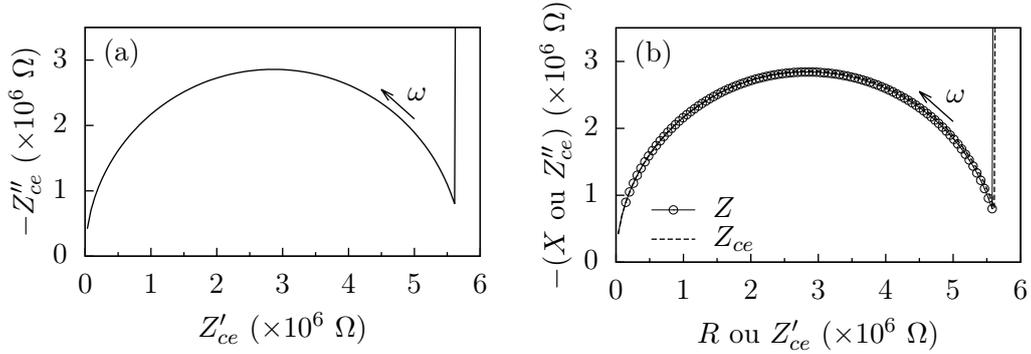


Figura 3.5: Diagramas de Nyquist (a) para a impedância do CEE mostrado na figura 3.4b e (b) para as impedâncias do circuito equivalente (Z_{ce}) e aquela dada pela eq. (3.42) (Z).

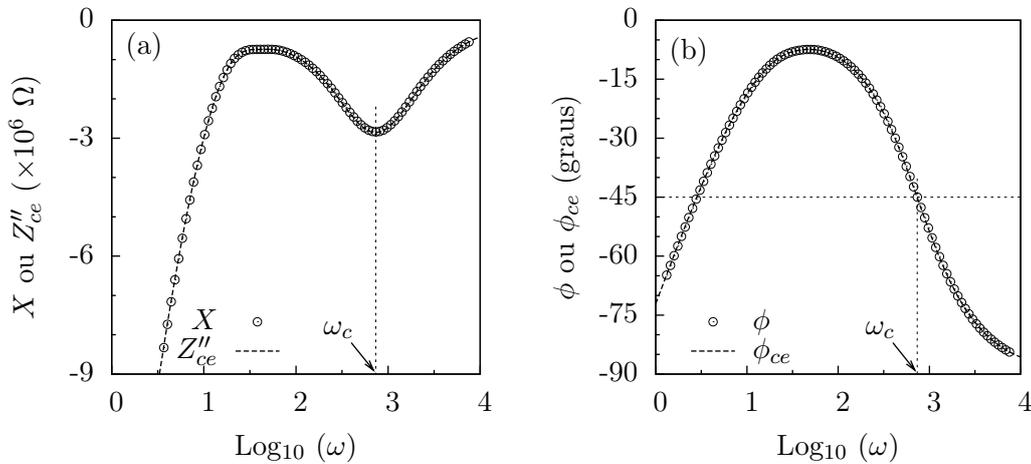


Figura 3.6: (a) Partes imaginárias da impedância (X) dada pela eq. (3.42) e da impedância Z_{ce} , referente ao circuito equivalente (figura 3.4b). (b) Ângulo de fase para as impedâncias citadas. Nesses gráficos, $\omega_c \simeq 733 \text{ rad.s}^{-1}$.

Por meio desse exemplo, podemos ver que existem pelo menos duas maneiras diferentes de interpretar e modelar o comportamento de um sistema no que diz respeito à sua resposta em impedância. A decisão entre utilizar um ou outro método irá depender de cada situação em particular.

O Modelo PNP com Difusão Anômala

O modelo descrito no Capítulo 3 foi elaborado com as seguintes hipóteses: os eletrodos são bloqueantes e não adsorvem seletivamente os íons, que possuem a mesma mobilidade e se difundem governados por um único coeficiente de difusão. Entretanto, muitos dados experimentais não podem ser reproduzidos com a impedância obtida sob essas condições. Isto indica que é necessário considerar outras hipóteses para que o modelo PNP se torne mais abrangente. Podemos, por exemplo, admitir que os íons (positivos e negativos) têm mobilidades diferentes [58] ou que ocorre geração e recombinação de íons no volume da amostra [59].

Nesse sentido, encontramos, na literatura, diversas referências ao fenômeno da adsorção, que é considerado o principal mecanismo de influência dos íons sobre a impedância. Essa influência da adsorção possui um papel central em diversos modelos como, por exemplo, naquele em que os eletrodos são bloqueantes [23], quando a presença de uma camada superficial de Stern é introduzida nas equações [24] ou, ainda, quando as energias de adsorção são diferentes para os cátions e ânions [25].

Quando a adsorção, sozinha, não é capaz de reproduzir o comportamento observado, uma alternativa para descrever o movimento das cargas é modificar a lei de Fick e resolver uma equação de difusão adaptada ao caso. Nesse contexto, a equação de difusão fracionária tem sido utilizada no desenvolvimento de vários modelos para interpretar a impedância [26, 27, 28, 29].

Tendo em vista que uma comparação entre alguns desses modelos [30, 31] mostrou que a difusão anômala [32, 33] tem um papel relevante na descrição dos resultados experimentais, apresentaremos, neste capítulo, o procedimento que adotamos para incorporar, ao modelo PNP usual, o fenômeno da difusão anômala.

4.1 Equação de difusão fracionária

A teoria da difusão usual está fundamentada em duas equações. A primeira delas é a equação de continuidade (eq. 2.6), relacionando a variação temporal da densidade ρ com o fluxo macroscópico de partículas, j . Para o caso unidimensional, podemos escrever essa lei de conservação como

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial z}. \quad (4.1)$$

A segunda equação é a primeira lei de fick (eq. 2.7), uma relação fenomenológica entre o fluxo \mathbf{j} e o gradiente da densidade ρ , envolvendo o coeficiente de difusão D :

$$j = -D \frac{\partial \rho}{\partial z}. \quad (4.2)$$

Usando a eq. (4.2) na eq. (4.1), obtemos a equação de difusão usual (eq. 2.9):

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2}.$$

Em um processo de difusão anômala as eqs. (4.1) e (4.2) não podem ser válidas simultaneamente, o que implicaria a difusão usual. Uma ou outra (ou ambas) precisa ser generalizada.

Vamos generalizar a eq. (4.1) substituindo a derivada de primeira ordem em relação ao tempo por um operador que interpretamos como uma derivada fracionária de ordem $\gamma \in (0, 1)$. Com isso, obtemos uma **equação de difusão fracionária no tempo de ordem γ** :

$$\frac{\partial^\gamma \rho}{\partial t^\gamma} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2}, \quad 0 < \gamma < 1. \quad (4.3)$$

Na eq. (4.3), consideramos $\partial^\gamma / \partial t^\gamma$ como sendo a derivada fracionária de ordem γ pela definição de Caputo [60, 61], dada por:

$$\frac{\partial^\gamma}{\partial t^\gamma} f(t) = \mathcal{D}_t^\gamma f(t), \quad (4.4)$$

com

$$\mathcal{D}_t^\gamma f(t) = \begin{cases} \frac{1}{\Gamma(k-\gamma)} \int_0^t dt' \frac{f^{(k)}(t')}{(t-t')^{\gamma-k+1}}, & k-1 < \gamma < k, \\ \frac{d^k}{dt^k} f(t), & \gamma = k, \end{cases} \quad (4.5)$$

em que $k-1 < \gamma < k$, ($k \in \mathbb{N}$) e $f^{(k)}(t) = \partial^k f / \partial t^k$ indica a k -ésima derivada.

Aplicando essa generalização à eq. (3.5), obtemos a equação de continuidade fracionária no tempo:

$$\frac{\partial^\gamma}{\partial t^\gamma} N_\alpha(z, t) = -\frac{\partial}{\partial z} j_\alpha(z, t), \quad (4.6)$$

sendo $\alpha = p$ quando os íons são positivos e $\alpha = m$ para os íons negativos.

Utilizando o conceito de derivada fracionária de ordem distribuída [61, 62], generalizamos a eq. (4.6) para obter a **equação de difusão fracionária no tempo de ordem distribuída**:

$$\int_0^1 d\gamma p(\gamma) \frac{\partial^\gamma}{\partial t^\gamma} N_\alpha(z, t) = -\frac{\partial}{\partial z} j_\alpha(z, t), \quad (4.7)$$

sendo $p(\gamma)$ uma função distribuição de γ , com

$$p(\gamma) \geq 0 \quad \text{e} \quad \int_0^1 d\gamma p(\gamma) = 1. \quad (4.8)$$

O operador fracionário em (4.7) segue a definição de Caputo, isto é,

$$\frac{\partial^\gamma}{\partial t^\gamma} N_\alpha(z, t) = \frac{1}{\Gamma(k - \gamma)} \int_{t_0}^t dt' \frac{N_\alpha^{(k)}(z, t')}{(t - t')^{\gamma - k + 1}}. \quad (4.9)$$

Em particular, consideraremos $t_0 \rightarrow -\infty$ para analisar a resposta do sistema quando ele for submetido a um potencial periódico. É importante ressaltar, também, que, para $\gamma \neq 1$, a eq. (4.7) permite abordar diversos regimes difusivos para os íons no sistema, dependendo da distribuição $p(\gamma)$ escolhida para o operador fracionário de ordem distribuída. O processo difusivo usual, por exemplo, é obtido tomando-se $p(\gamma) = A\delta(\gamma - 1)$, enquanto que $p(\gamma) = B\delta(\gamma - \bar{\gamma})$, com $0 < \bar{\gamma} \leq 1$, recupera a difusão fracionária pura (eq. 4.3). Uma combinação linear dessas duas expressões na forma $p(\gamma) = A\delta(\gamma - 1) + B\delta(\gamma - \bar{\gamma})$ corresponde a uma situação com dois regimes diferentes [29], na qual cada tipo de íon pode apresentar uma difusão usual em um intervalo de frequência (ou tempo) e um comportamento difusivo anômalo em outro intervalo temporal. Nas expressões precedentes, A e B têm dimensão de tempo e representam um tempo característico.

4.2 O modelo PNP com difusão fracionária de ordem distribuída

O modelo **Poisson-Nernst-Planck com difusão anômala** (PNP-A) que iremos descrever [34] é composto por duas equações fundamentais.

A primeira delas é a equação de difusão (4.7), com as condições (4.8) e (4.9), que governam a densidade (N_α) dos íons positivos ($\alpha = p$) e negativos ($\alpha = m$). A densidade de corrente j_α continua sendo a eq. (3.6), que reproduzimos aqui por conveniência:

$$j_\alpha(z, t) = -D \left(\frac{\partial}{\partial z} N_\alpha(z, t) \pm \frac{q}{k_B T} N_\alpha(z, t) \frac{\partial V}{\partial z} \right), \quad (4.10)$$

na qual D é o coeficiente de difusão, igual para ambos os íons de carga q ; V é o potencial elétrico através da amostra de espessura d , com os eletrodos situados nas posições $z = \pm d/2$ de um sistema cartesiano de coordenadas, no qual z é perpendicular aos eletrodos; k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

Entretanto, a condição de contorno para a eq. (4.10) será dada, agora, pela expressão

$$j_\alpha(z, t)|_{z=\pm \frac{d}{2}} = \pm \int_{-\infty}^t d\bar{t} \mathcal{K}(t - \bar{t}) \left. \frac{\partial}{\partial \bar{t}} N_\alpha(z, \bar{t}) \right|_{z=\pm \frac{d}{2}}, \quad (4.11)$$

na qual o termo à direita da igualdade pode ser relacionado, por exemplo, a um processo de adsorção-dessorção. De fato, para uma escolha de $\mathcal{K}(t) = \kappa e^{-t/\tau}$, com $p(\gamma) = \delta(\gamma - 1)$, é recuperado o processo de adsorção-dessorção nas superfícies, governado por uma equação cinética correspondente a uma aproximação de Langmuir [15, 63]. Outras escolhas para $\mathcal{K}(t)$ podem ser feitas para incorporar, por exemplo, efeitos memória [64, 65, 66] ou para descrever sistemas caracterizados por diferentes regimes difusivos [35].

A equação de Poisson (eq. 3.4), que descreve a influência do potencial aplicado sobre os portadores de carga na amostra, é a segunda equação do modelo PNP-A:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -\frac{q}{\varepsilon} [N_p(z, t) - N_m(z, t)]. \quad (4.12)$$

As eqs. (4.11) e (4.12) governam a dinâmica do sistema e satisfazem a equação de balanço

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{-d/2}^{d/2} dz \Psi_+(z, t) + \int_{-\infty}^t dt' \mathcal{K}(t - t') \frac{d}{dt'} [\Psi_+(d/2, t') + \Psi_-(-d/2, t')] = 0, \quad (4.13)$$

com $\Psi_\pm(z, t) = N_p(z, t) \pm N_m(z, t)$. Para as condições empregadas aqui, temos que $\int_{-d/2}^{d/2} dz \Psi_+(z, t) = \text{constante}$.

Uma solução para as equações anteriores e, conseqüentemente, uma expressão para a impedância, pode ser obtida considerando-se uma aproximação linear como aquela usada no Capítulo 3, em que desenvolvemos o modelo PNP usual. Por conveniência, reproduzimos aqui essas condições, que são:

- (i) $N_\alpha(z, t) = \mathcal{N} + n_\alpha(z, t)$, sendo $\mathcal{N} \gg n_\alpha(z, t)$ e $N_\alpha(z, t) = \mathcal{N}$ para $t = 0$;
- (ii) no estado estacionário, $n_\alpha(z, t) = \eta_\alpha(z) e^{i\omega t}$ e $V(z, t) = \phi(z) e^{i\omega t}$, com $V(\pm d/2, t) = \pm(V_0/2) e^{i\omega t}$.

Após substituir essas quantidades nas eqs. (4.7), (4.11) e (4.12), obtemos quatro equações acopladas, que podem ser desacopladas ao introduzir as funções $\psi_+(z) = \eta_p(z) + \eta_m(z)$ e $\psi_-(z) = \eta_p(z) - \eta_m(z)$. Com isso, as duas primeiras equações são dadas por

$$\frac{d^2}{dz^2} \psi_\pm(z) = \alpha_\pm^2 \psi_\pm(z), \quad (4.14)$$

com

$$\alpha_-^2 = \frac{1}{\lambda^2} + \frac{F(i\omega)}{D} \quad \text{e} \quad \alpha_+^2 = \frac{F(i\omega)}{D}, \quad (4.15)$$

nas quais $\lambda = \sqrt{\varepsilon k_B T / (2\mathcal{N}q^2)}$ é o comprimento de Debye e $F(i\omega) = \int_0^\infty d\gamma p(\gamma)(i\omega)^\gamma$. Para as outras duas equações, temos, em $z = \pm d/2$,

$$D \frac{d}{dz} \psi_-(z) + \frac{2qD}{k_B T} \mathcal{N} \frac{d}{dz} \phi(z) = \mp i\omega \bar{\mathcal{K}}(i\omega) \psi_-(z) \quad (4.16)$$

e

$$D \frac{d}{dz} \psi_+(z) = \mp i\omega \bar{\mathcal{K}}(i\omega) \psi_+(z), \quad (4.17)$$

sendo $\bar{\mathcal{K}}(i\omega) = e^{-i\omega t} \int_{-\infty}^t dt' \mathcal{K}(t-t') e^{i\omega t'}$.

As soluções para as eqs. (4.14) têm a forma

$$\psi_\pm(z) = C_{\pm,1} e^{\alpha_\pm z} + C_{\pm,2} e^{-\alpha_\pm z}, \quad (4.18)$$

em que os coeficientes $C_{\pm,1}$ e $C_{\pm,2}$ são determinados pelas condições de contorno e pela simetria do potencial: $V(z, t) = -V(-z, t)$, a qual implica $C_{-,1} = -C_{-,2}$. Conseqüentemente,

$$\psi_-(z) = 2C_{-,1} \sinh(\alpha_- z), \quad (4.19)$$

e

$$\phi(z) = -\frac{2q}{\varepsilon\alpha_-^2} C_{-,1} \sinh(\alpha_- z) + \tilde{C}z. \quad (4.20)$$

As constantes $C_{-,1}$ e \tilde{C} são obtidas a partir do sistema de equações:

$$\mathcal{E}C_{-,1} + \frac{q\mathcal{N}D\alpha_- \tilde{C}}{k_B T \cosh(\alpha_- d/2)} = 0, \quad (4.21)$$

$$-\frac{2q}{\varepsilon\alpha_-^2} C_{-,1} \sinh\left(\frac{d}{2}\alpha_-\right) + \frac{d}{2}\tilde{C} = \frac{V_0}{2}, \quad (4.22)$$

com $\mathcal{E} = F(i\omega) + i\alpha_- \omega \bar{\mathcal{K}}(i\omega) \tanh(\alpha_- d/2)$, que resulta da aplicação da condição de contorno para $\psi_-(z)$, isto é, usando o valor do potencial em $z = d/2$, por exemplo, na eq. (4.16).

Uma vez determinadas as constantes $C_{-,1}$ e \tilde{C} , utilizamos o potencial $\phi(z)$ (eq. 4.20) para obter, por meio de um procedimento análogo ao que foi adotado na Seção 3.2, a impedância da amostra:

$$Z = \frac{2}{i\omega\varepsilon S\alpha_-^2} \left\{ \frac{\tanh(\alpha_- d/2)/(\lambda^2\alpha_-) + \mathcal{E}d/(2D)}{1 + \bar{\mathcal{K}}(i\omega) (1 + i\omega\lambda^2/D) \tanh(\alpha_- d/2)/(\lambda^2\alpha_-)} \right\}, \quad (4.23)$$

em que S é a área da superfície dos eletrodos.

A impedância (4.23) tem um perfil bastante geral devido à presença do *kernel* $\mathcal{K}(t - t')$ em $\bar{\mathcal{K}}(i\omega)$ e na condição de contorno (4.11) para a densidade de corrente. Por exemplo, se $p(\gamma) = \delta(\gamma - 1)$ e $\mathcal{K}(t) = \kappa e^{-t/\tau}$, reproduzimos o caso no qual os fenômenos de adsorção-dessorção são incorporados na análise por meio de uma equação cinética de balanço nas superfícies da amostra [15]. Temos, também, que, para $p(\gamma) = \delta(\gamma - 1)$ e $\mathcal{K}(t) = 0$, é recuperada a forma usual para a impedância em uma situação na qual os eletrodos são bloqueantes.

Analogamente ao que foi feito para a impedância dada pela eq. (3.42), iremos ilustrar algumas situações que o modelo PNP-A (eq. 4.23) pode descrever. Para isso, vamos supor que a célula é um porta-amostras plano, cujos eletrodos têm uma superfície $S = 2 \times 10^{-4} \text{ m}^2$. Esse porta-amostras [34] tem espessura $d = 25 \mu\text{m}$ e está preenchido com um líquido isotrópico de permissividade dielétrica $\varepsilon = 6,7 \varepsilon_0$, sendo $\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ a permissividade do espaço livre (vácuo). A densidade de íons $\mathcal{N} = 1,2 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ e o coeficiente de difusão $D = 8,0 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Para esses valores, $\lambda \simeq 1,96 \times 10^{-7} \text{ m}$.

Os exemplos a seguir representam, basicamente, três cenários: (i) quando não ocorre difusão anômala no volume da amostra, considerando-se apenas os fenômenos relacionados à interface, via condições de contorno (figura 4.1); (ii) na presença de difusão fracionária, com uma condição de contorno dada por $\bar{\mathcal{K}}(i\omega) = \kappa\tau/(i\omega\tau)^\vartheta$ (figura 4.2); (iii) e considerando novamente a difusão anômala, usando agora uma condição de contorno na forma $\bar{\mathcal{K}}(i\omega) = \kappa\tau/(1 + i\omega\tau)$ (figura 4.3).

A figura 4.1 mostra o comportamento da impedância sem considerar a difusão anômala, isto é, para $\gamma = 1$. Nesse caso, a influência das condições de contorno sobre a dinâmica do sistema é analisada para duas formas de $\bar{\mathcal{K}}(i\omega)$.

Para a figura 4.2, consideramos a influência da difusão fracionária sobre a impedância, usando $p(\gamma) = \tau_1\delta(\gamma - 1) + \tau_\gamma\delta(\gamma - \bar{\gamma})$, o que corresponde a um processo difusivo caracterizado por dois regimes diferentes. Nessa análise, tomamos para as condições de contorno $\bar{\mathcal{K}}(i\omega) = \kappa\tau/(i\omega\tau)^\vartheta$.

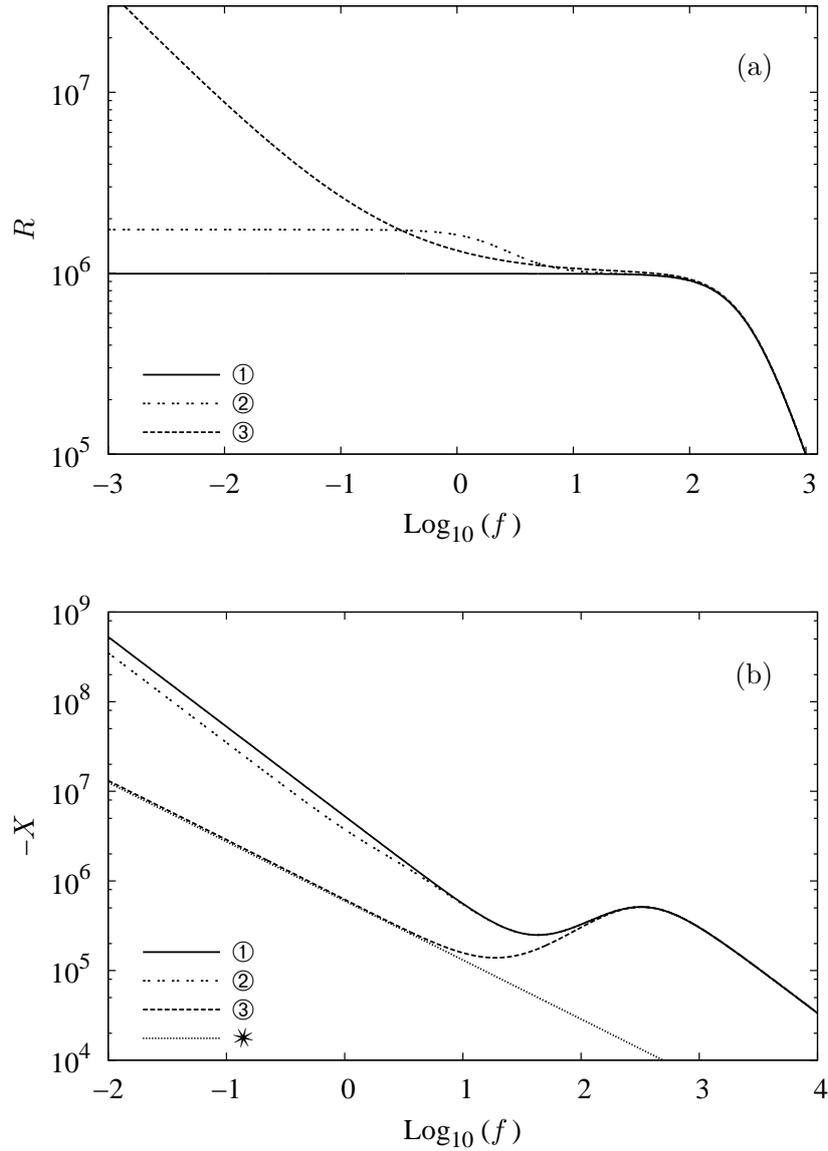


Figura 4.1: (a) Parte real (R) e (b) parte imaginária (X) da impedância dada pela eq. (4.23) em função da frequência f . Nos dois gráficos, consideramos $\gamma = 1$. A linha sólida ① representa o caso $\bar{\mathcal{K}}(i\omega) = 0$, que corresponde à difusão usual na presença de eletrodos bloqueantes. Para a linha ②, temos $\bar{\mathcal{K}}(i\omega) = \kappa\tau/(1 + i\omega\tau)$, com $\kappa = 10^{-6} \text{ ms}^{-1}$ e $\tau = 0,1 \text{ s}$. Essa situação pode, por exemplo, descrever um sistema no qual ocorre o fenômeno de adsorção-dessorção nos eletrodos. A linha ③ considera $\bar{\mathcal{K}}(i\omega) = \kappa\tau/(i\omega\tau)^\vartheta$, com $\kappa = 10^{-3} \text{ ms}^{-1}$, $\tau = 10^{-4} \text{ s}$ e $\vartheta = 0,35$. Esse caso mostra que o efeito das condições de contorno para $j_\alpha(z, t)$ é produzir a difusão anômala, o que fica evidenciado pela inclinação da parte imaginária (X) na região de frequências baixas. A reta indicada pelo símbolo * corresponde a $-X \propto f^{-0,6}$.

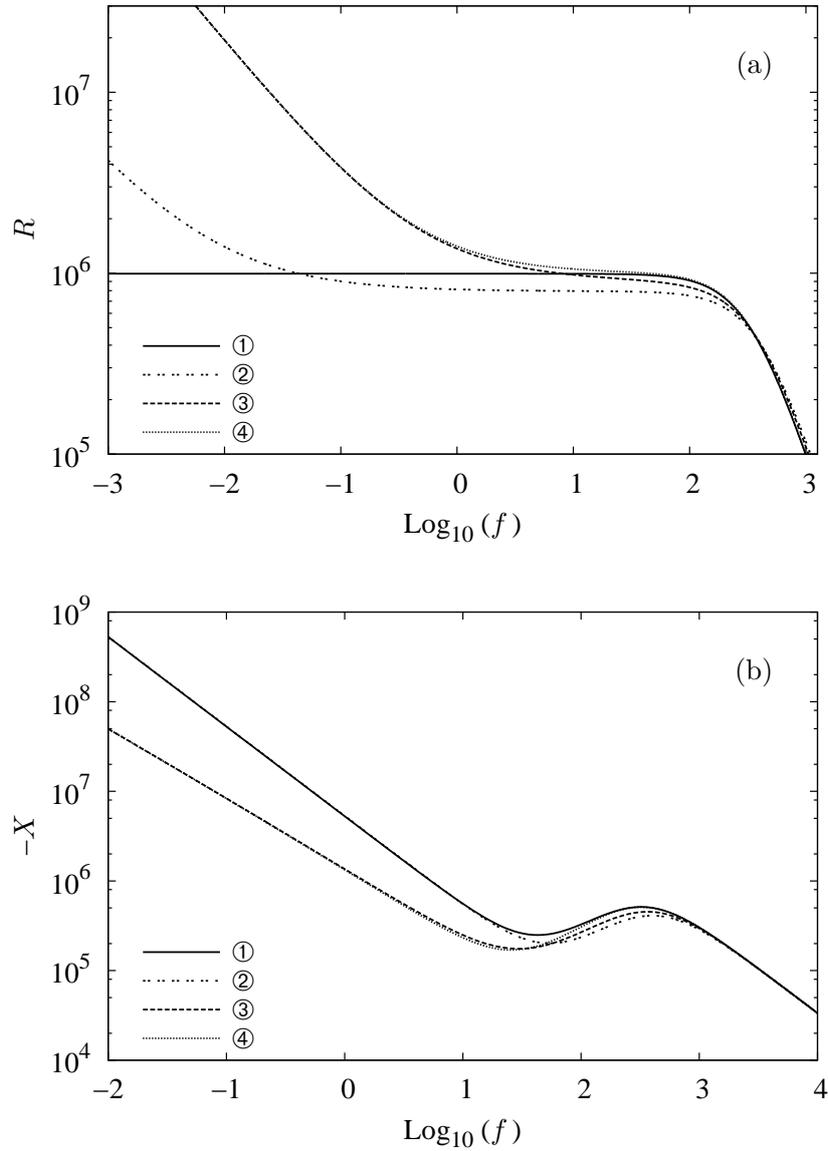


Figura 4.2: (a) Parte real (R) e (b) parte imaginária (X) da impedância dada pela eq. (4.23) em função da frequência f . Nos dois gráficos, consideramos $\tau_1 = 0,8$ s, $\tau_\gamma = 0,2$ s e $\bar{\mathcal{K}}(i\omega) = \kappa\tau/(i\omega\tau)^\vartheta$. A linha sólida ① representa o caso $\bar{\mathcal{K}}(i\omega) = 0$, que corresponde à difusão usual na presença de eletrodos bloqueantes. Para a linha ②, temos $\bar{\mathcal{K}}(i\omega) = 0$ e $\gamma = 0,25$, o que equivale a uma difusão fracionária no volume. A linha ③ representa uma combinação de difusão fracionária e efeitos de superfície, quando $\gamma = 0,25$, $\kappa = 5,0 \times 10^{-6}$ ms $^{-1}$, $\tau = 0,1$ s e $\vartheta = 0,25$. A situação indicada pela linha ④ mostra a predominância das condições de contorno sobre os efeitos da derivada fracionária de ordem distribuída. Nesse caso, desprezamos a difusão anômala fazendo $\gamma = 1$, mas consideramos os efeitos das condições de contorno, com os mesmos valores de κ, τ e ϑ usados para a linha ③.

A figura 4.3 também mostra a influência da difusão fracionária sobre a impedância quando $p(\gamma) = \tau_1\delta(\gamma - 1) + \tau_\gamma\delta(\gamma - \bar{\gamma})$, mas agora com as condições de contorno dadas por $\bar{\mathcal{K}}(i\omega) = \kappa\tau/(1 + i\omega\tau)$. Notamos que os efeitos no volume, isto é, a difusão fracionária, governa a parte real (R) da impedância no limite das frequências baixas, enquanto que os efeitos das condições de contorno podem ser verificados devido à presença de um segundo platô na região de frequências intermediárias. A parte imaginária (X) da impedância apresenta o comportamento assintótico governado pelos limites usuais, com os efeitos na interface e da difusão fracionária sendo evidenciados moderadamente apenas na região de frequências intermediárias.

Mantendo a difusão fracionária, dada por $p(\gamma) = \tau_1\delta(\gamma - 1) + \tau_\gamma\delta(\gamma - \bar{\gamma})$, usamos a figura 4.4 para mostrar uma comparação entre os resultados obtidos com as duas escolhas feitas para as condições de contorno, ou seja, para $\bar{\mathcal{K}}(i\omega) = \bar{\mathcal{K}}_\vartheta = \kappa\tau/(i\omega\tau)^\vartheta$ (linha ③ da figura 4.2) e $\bar{\mathcal{K}}(i\omega) = \bar{\mathcal{K}}_1 = \kappa\tau/(1 + i\omega\tau)$ (linha ③ da figura 4.3). Verificamos que os efeitos obtidos com a escolha de $\bar{\mathcal{K}}(i\omega) = \bar{\mathcal{K}}_\vartheta$ são semelhantes ao caso usual para frequências intermediárias e altas, mas diferem significativamente da situação convencional na região de frequências baixas. Por outro lado, quando usamos $\bar{\mathcal{K}}(i\omega) = \bar{\mathcal{K}}_1$, obtemos um comportamento que difere do usual apenas no intervalo de frequências intermediárias.

Esses resultados mostram que é fundamental escolher adequadamente as condições de contorno para reproduzir o comportamento da impedância. Para isso, é necessário identificar se os fenômenos que ocorrem na interface eletrodo-eletrólito têm maior influência sobre o perfil da impedância ou se predominam os efeitos da difusão anômala no volume da amostra.

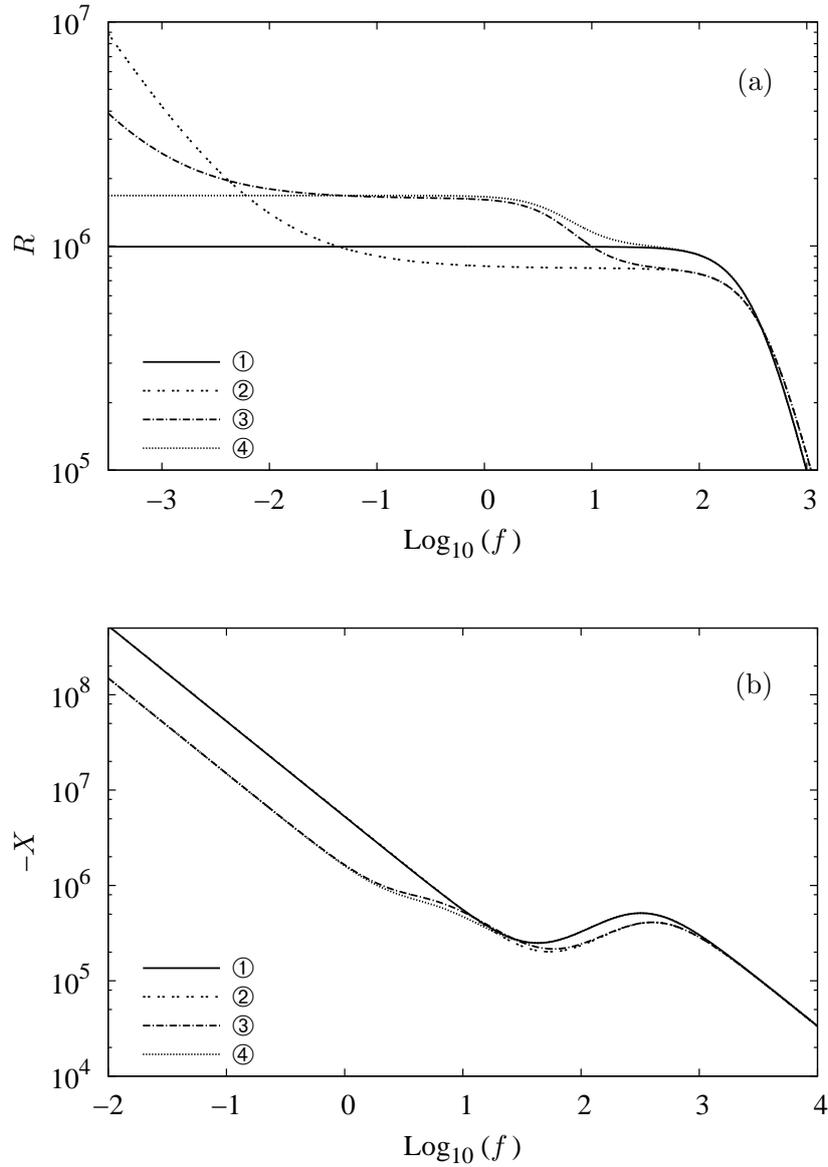


Figura 4.3: (a) Parte real (R) e (b) parte imaginária (X) da impedância dada pela eq. (4.23) em função da frequência f . Nos dois gráficos, consideramos $\tau_1 = 0,8$ s, $\tau_\gamma = 0,2$ s $^\gamma$ e $\bar{\mathcal{K}}(i\omega) = \kappa\tau/(1 + i\omega\tau)$. A linha sólida ① representa o caso $\bar{\mathcal{K}}(i\omega) = 0$, que corresponde à difusão usual na presença de eletrodos bloqueantes. Para a linha ②, temos $\bar{\mathcal{K}}(i\omega) = 0$ e $\gamma = 0,25$, o que equivale a uma difusão fracionária no volume. A linha ③ representa uma combinação de difusão fracionária e efeitos de superfície, quando $\gamma = 0,25$, $\kappa = 5,0 \times 10^{-6}$ ms $^{-1}$, $\tau = 0,1$ s e $\vartheta = 0,25$. A situação indicada pela linha ④ mostra a predominância das condições de contorno sobre os efeitos da derivada fracionária de ordem distribuída. Nesse caso, desprezamos a difusão anômala fazendo $\gamma = 1$, mas consideramos os efeitos das condições de contorno, com os mesmos valores de κ , τ e ϑ usados para a linha ③.

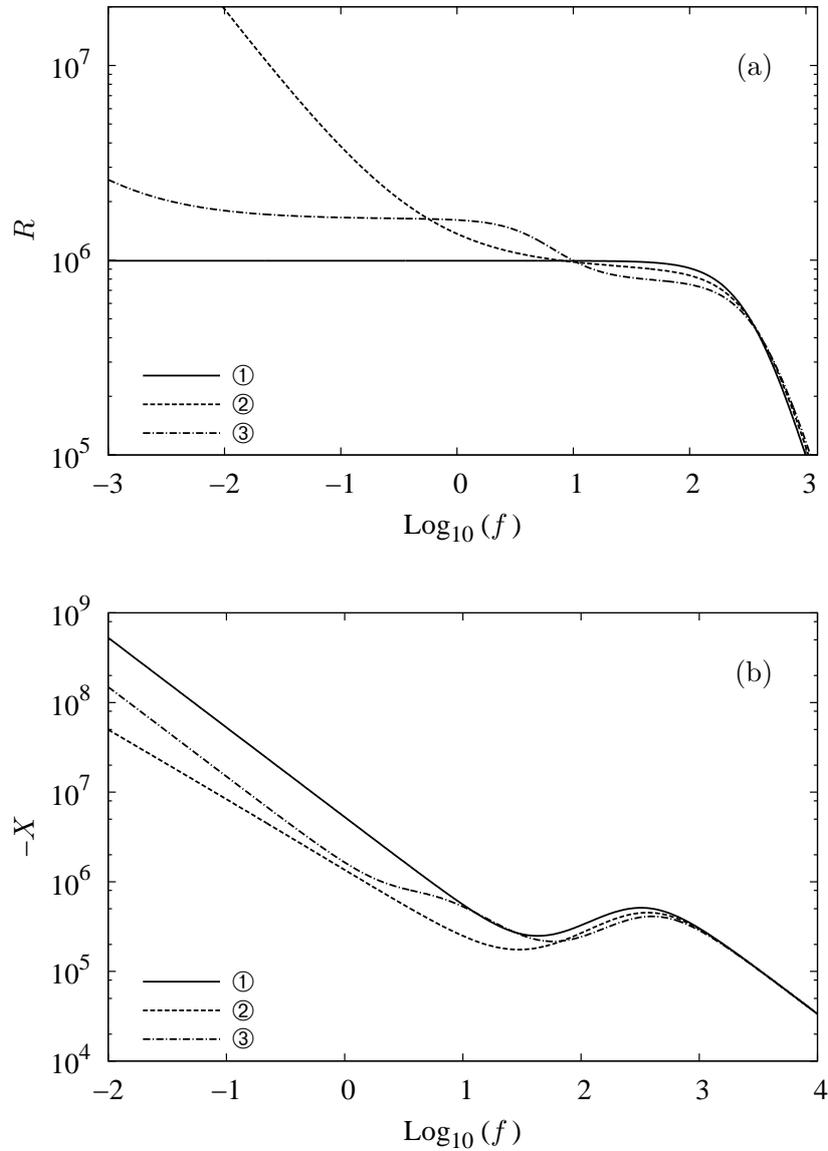


Figura 4.4: (a) Parte real (R) e (b) parte imaginária (X) da impedância dada pela eq. (4.23) em função da frequência f . Nos dois gráficos, consideramos $\tau_1 = 0,8$ s, $\tau_\gamma = 0,2$ s $^\gamma$ e $\gamma = 0,25$, o que corresponde a uma difusão fracionária no volume. Usamos, também, $\kappa = 5,0 \times 10^{-6}$ ms $^{-1}$ e $\tau = 0,1$ s nas duas expressões para $\bar{\mathcal{K}}(i\omega)$. A linha sólida ① representa o caso $\bar{\mathcal{K}}(i\omega) = 0$, que corresponde à difusão usual na presença de eletrodos bloqueantes. Para a linha ②, usamos a condição de contorno $\bar{\mathcal{K}}(i\omega) = \kappa\tau/(i\omega\tau)^\vartheta$, com $\vartheta = 0,25$. O comportamento exibido pela linha ③ foi obtido considerando $\bar{\mathcal{K}}(i\omega) = \kappa\tau/(1 + i\omega\tau)$. Observamos que a tendência apresentada pela linha ③ difere do caso usual na região de frequências baixas, na qual predominam os efeitos relacionados às interfaces do sistema.

Um exemplo de aplicação do modelo PNP-A

De forma geral, todo modelo deve ser uma descrição plausível dos fenômenos, podendo envolver, em uma primeira abordagem, apenas os aspectos essenciais da situação real. A validade da expressão final para a impedância, que é o objetivo do modelo neste caso, pode ser verificada por meio de comparações com resultados experimentais ou pela análise de suas predições sobre o comportamento do sistema em situações particulares.

É nesse contexto que apresentamos, neste capítulo, uma análise numérica efetuada em resultados experimentais obtidos com amostras de um sistema líquido-cristalino. A resposta em impedância dessas amostras foi analisada utilizando o modelo Poisson-Nernst-Planck com difusão anômala (modelo PNP-A) e os valores obtidos para os parâmetros de interesse mostraram-se úteis para caracterizar as amostras.

5.1 Preparação das amostras e resultados experimentais

Todo o procedimento experimental, desde a preparação dos porta-amostras até a medição da impedância, foi realizado na *Università della Calabria* (Itália) [35]. A breve descrição feita a seguir tem por objetivo apresentar os aspectos mais relevantes associados à produção dos dados experimentais.

Foram preparadas seis amostras diferentes utilizando o cristal líquido 5CB (Merck) para preencher os porta-amostras feitos com lâminas de vidro transparente, cuja separação (d) foi mantida por espaçadores de Mylar. Dois tipos de eletrodo com área superficial de $1 \times 1 \text{ cm}^2$ foram utilizados: um deles consistia em uma camada evaporada de ouro (AU) e o outro era um filme fino de óxido de Índio (ITO). O alinhamento do cristal líquido foi obtido depositando-se sobre os eletrodos uma camada de poliimida, posteriormente ranhurada, cuja espessura foi controlada com o método de *spin coating* [67] usando uma solução 10 % (em peso) de LQ1800 (Hitachi) em metilpirrolidinona. A tabela 5.1 mostra a espessura dos porta-amostras utilizados e as respectivas espessuras da camada de poliimida depositada sobre os eletrodos.

As medidas de impedância [68, 69] foram realizadas com um Potencios-tato/Galvanostato/Impedancímetro EG&G, modelo 273A, no intervalo de 10^{-3} a 10^5 Hz. Um sinal sinusoidal de baixa amplitude (25 mV_{pp}) foi aplicado para evitar a reorientação, induzida eletricamente, do cristal líquido. Durante as medições, um

conector atuava como eletrodo de trabalho (*working electrode*) e o contra-eletrodo (*counter electrode*) foi conectado ao eletrodo de referência. A baixa amplitude de excitação da amostra nos permite aplicar a aproximação linear nos cálculos realizados para a determinação da impedância, além de garantir que nenhum efeito eletroquímico será ativado na fase nemática do cristal líquido 5CB.

Tabela 5.1: Espessura das amostras e da camada de poliimida depositada na superfície dos eletrodos de ouro (AU) e de óxido de Índio (ITO).

Amostra	AU2	AU10	AU20	ITO2	ITO10	ITO20
d (μm)	35,0	36,0	36,0	32,5	37,0	38,0
Poliimida (nm)	4	20	50	4	20	50

A figura 5.1 mostra os resultados experimentais (espectros de impedância) das amostras analisadas. Observando esses gráficos, notamos que os comportamentos das amostras AU2, AU10 e ITO2 seguem uma tendência semelhante, enquanto que as curvas de impedância para ITO10 e ITO20 apresentam um comportamento ligeiramente diferente das demais. Comparando as curvas mostradas na figura 5.1 com aquelas da figura 4.2, podemos notar que todas as curvas experimentais aparentemente não seguem o previsto pelo modelo com difusão usual. A impedância da amostra AU20 possui um comportamento peculiar e, por isso, não será analisada neste trabalho¹.

Na figura 5.2, apresentamos o diagrama Nyquist (ou plano complexo) para as medidas de impedância das amostras. Podemos notar que, na região de frequências baixas, onde o comportamento da impedância das amostras é aproximadamente linear, as curvas para ITO10 e ITO20 são mais inclinadas em relação ao eixo horizontal (eixo R) que as linhas representando as amostras AU2, AU10 e ITO2. Essa diferença significativa nas inclinações das curvas permitiu separar as amostras em dois grupos, um deles formado por AU2, AU10 e ITO2 e o outro contendo ITO10 e ITO20.

¹Para uma análise detalhada da amostra AU20, veja a Ref. [68].

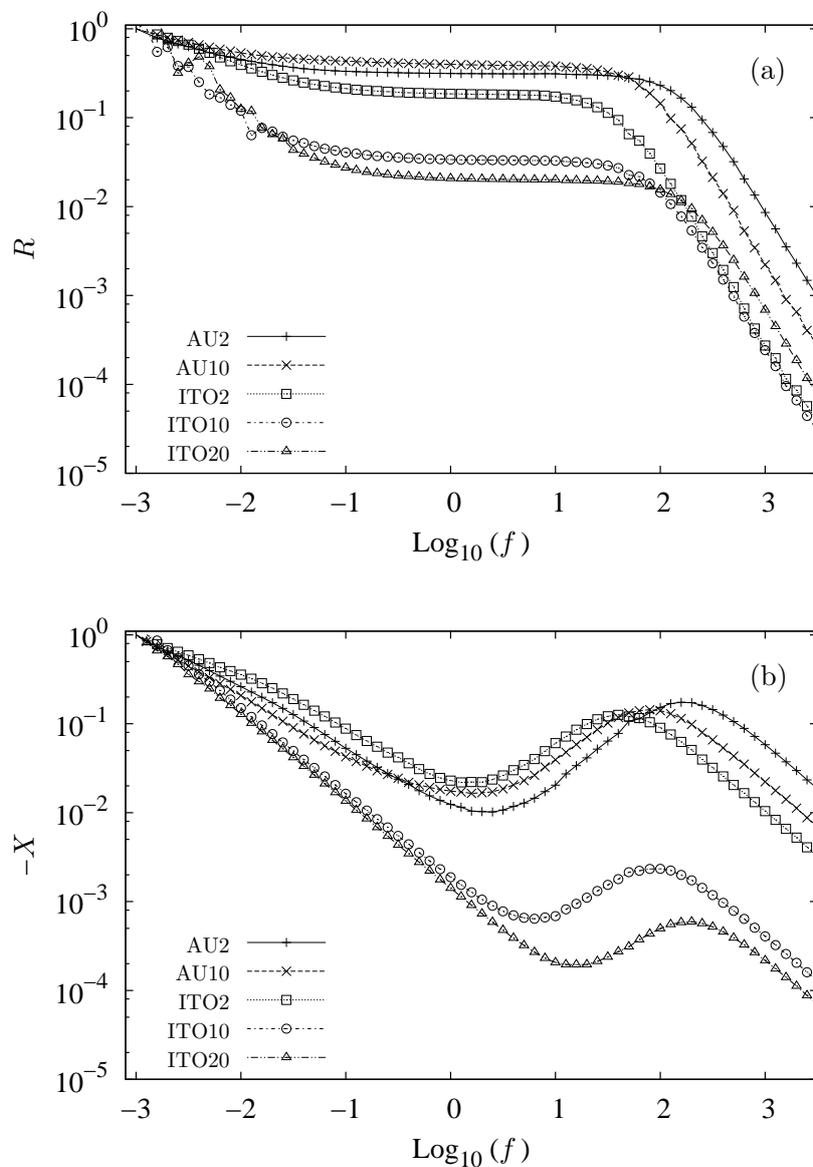


Figura 5.1: (a) Parte real (R) e (b) parte imaginária (X) da impedância das amostras em função da frequência f . Cada curva está normalizada pelo maior valor na respectiva série de medidas experimentais. Podemos observar nos gráficos que as impedâncias das amostras AU2, AU10 e ITO2 são muito semelhantes entre si, enquanto que as curvas para ITO10 e ITO20 estão afastadas das demais, apresentando um comportamento ligeiramente diferente na região de baixas frequências.

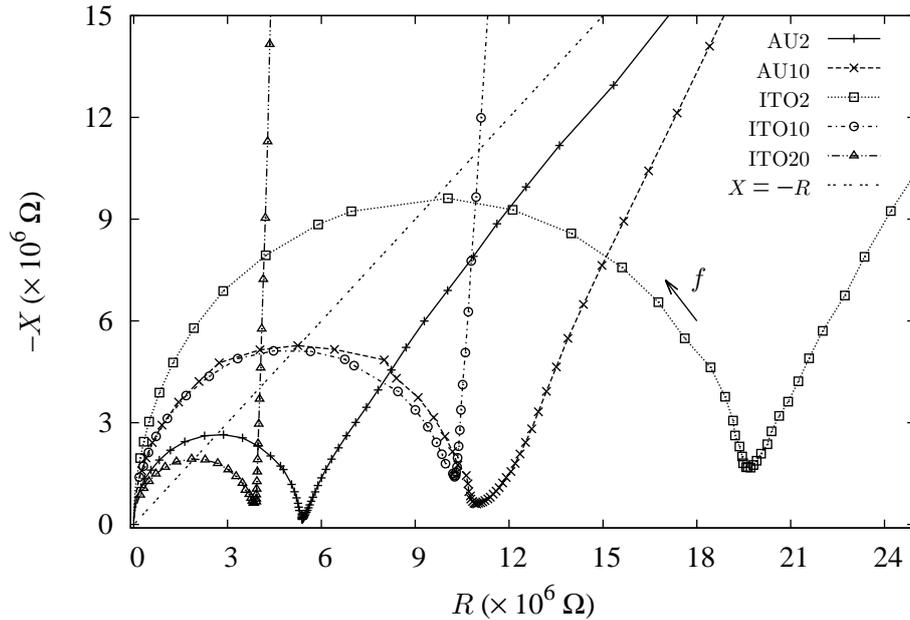


Figura 5.2: Diagrama Nyquist para os valores experimentais de impedância das amostras. A seta indica o sentido em que a frequência f aumenta para todas as curvas mostradas. Notamos que, para as cinco amostras, as curvas de impedância apresentam apenas um semicírculo, característica de sistemas com somente uma constante de tempo. A reta $X = -R$ foi desenhada para auxiliar na interpretação dos resultados e a linha unindo os pontos serve apenas como um guia para os olhos.

5.2 Equações fundamentais e procedimento de ajuste

Para quantificar e, posteriormente, discutir as observações feitas com base nos gráficos dos resultados experimentais, efetuamos uma análise numérica dos espectros de impedância utilizando o modelo PNP com difusão anômala. Nosso objetivo foi determinar os valores dos parâmetros que fazem parte desse modelo e, assim, caracterizar as amostras estudadas.

Considerando a possibilidade de existirem dois regimes difusivos no volume da amostra, um deles sendo o convencional e o outro um processo anômalo (caracterizado por um coeficiente fracionário γ), usamos $p(\gamma) = a\delta(\gamma - 1) + b\delta(\gamma - \bar{\gamma})$ para a função distribuição, o que implica

$$F(i\omega) = a(i\omega) + b(i\omega)^\gamma, \quad (5.1)$$

sendo a (medido em s) e b (medido em s^γ) fatores de ponderação para os regimes difusivos usual e anômalo, respectivamente. Desse modo, $b = 0$ corresponde a um processo difusivo usual ($\gamma = 1$) e, quando $a = 0$, a descrição abrange somente uma difusão fracionária anômala ($\gamma \neq 1$).

Cabe ressaltar, entretanto, que a presença da derivada fracionária na equação de difusão não altera o comportamento assintótico da parte imaginária da impedância na região de baixas frequências, como discutido na Seção 4.2 (figura 4.2, por exemplo). Esse comportamento da parte imaginária da impedância é influenciado pelas condições de contorno e, dependendo da escolha realizada, tendências diferentes podem ser obtidas. Nesse sentido, escolhemos para as condições de contorno

$$\bar{\mathcal{K}}(i\omega) = \tau \left[\frac{\kappa}{(i\omega\tau)^\vartheta} + \frac{\kappa_1}{(i\omega\tau)^{\vartheta_1}} \right], \quad (5.2)$$

em que ϑ e ϑ_1 são parâmetros ajustáveis. Na eq. (5.2), o tempo de relaxação τ é medido em segundos; κ e κ_1 são parâmetros fenomenológicos (medidos em m.s^{-1}), tal que os produtos $\kappa\tau$ e $\kappa_1\tau$ representam dois comprimentos característicos ou efetivos. Com essa escolha, a eq. (5.2) envolve as difusões que ocorrem em duas regiões distintas nas proximidades da superfície do eletrodo: uma camada de espessura $\kappa\tau$ (caracterizada por um expoente ϑ) e outra de espessura $\kappa_1\tau$ (caracterizada por um expoente ϑ_1). Assim, os parâmetros ϑ e ϑ_1 podem ser relacionados com o alcance das interações que governam a dinâmica das cargas móveis nessas duas camadas.

As eqs. (5.1) e (5.2), quando aplicadas na eq. (4.23),

$$Z = \frac{2}{i\omega\epsilon S\alpha_-^2} \left\{ \frac{\tanh(\alpha_- d/2)/(\lambda^2\alpha_-) + \mathcal{E}d/(2D)}{1 + \bar{\mathcal{K}}(i\omega) (1 + i\omega\lambda^2/D) \tanh(\alpha_- d/2)/(\lambda^2\alpha_-)} \right\},$$

com $\mathcal{E} = F(i\omega) + i\alpha_- \omega \bar{\mathcal{K}}(i\omega) \tanh(\alpha_- d/2)$ e $\alpha_- = \sqrt{F(i\omega)/D + 1/\lambda^2}$, descrevem a impedância das amostras no procedimento de ajuste numérico dos dados experimentais. Nesse caso, escolhemos o método de otimização por enxame de partículas (método PSO, descrito no Apêndice A).

Durante o procedimento de ajuste, verificamos que, fixando os valores de alguns dos parâmetros do modelo, o resultado obtido era muito satisfatório. Considerando esse fato, realizamos o processo de ajuste da seguinte maneira: os parâmetros $\lambda, D, \kappa, \kappa_1$ e τ foram usados para ajustar os dados das amostras AU2, AU10 e ITO2; para as amostras ITO10 e ITO20, permitimos variações nos parâmetros λ, D, κ e τ . Para todas as amostras, usamos os fatores de ponderação $a = 1,0$ e $b = 0$. Esta última condição ($b = 0$) mostra que a difusão fracionária no volume da amostra parece não contribuir para o comportamento observado nos resultados experimentais.

As figuras 5.3 e 5.4 mostram os dados experimentais com as curvas de ajuste, obtidas a partir da aplicação dos valores dos parâmetros nas eqs. (5.1), (5.2) e (4.23).

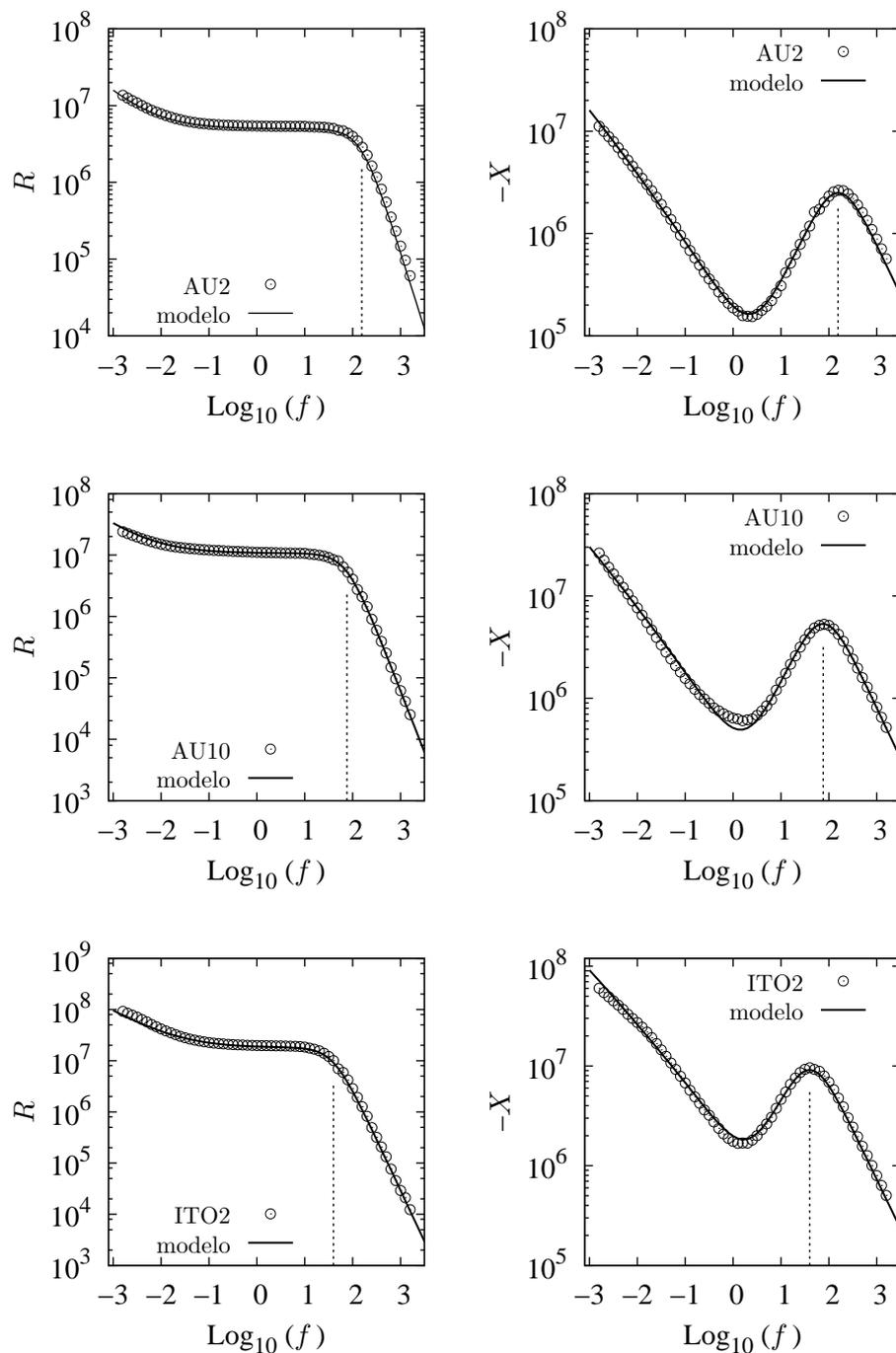


Figura 5.3: Dados experimentais e curvas de ajuste para as partes real (R) e imaginária (X) da impedância das amostras AU2, AU10 e ITO2. Em todos os gráficos, R e X são dados em unidades SI (Ω) e a linha tracejada vertical indica a frequência característica para a respectiva amostra (tabela 5.2).

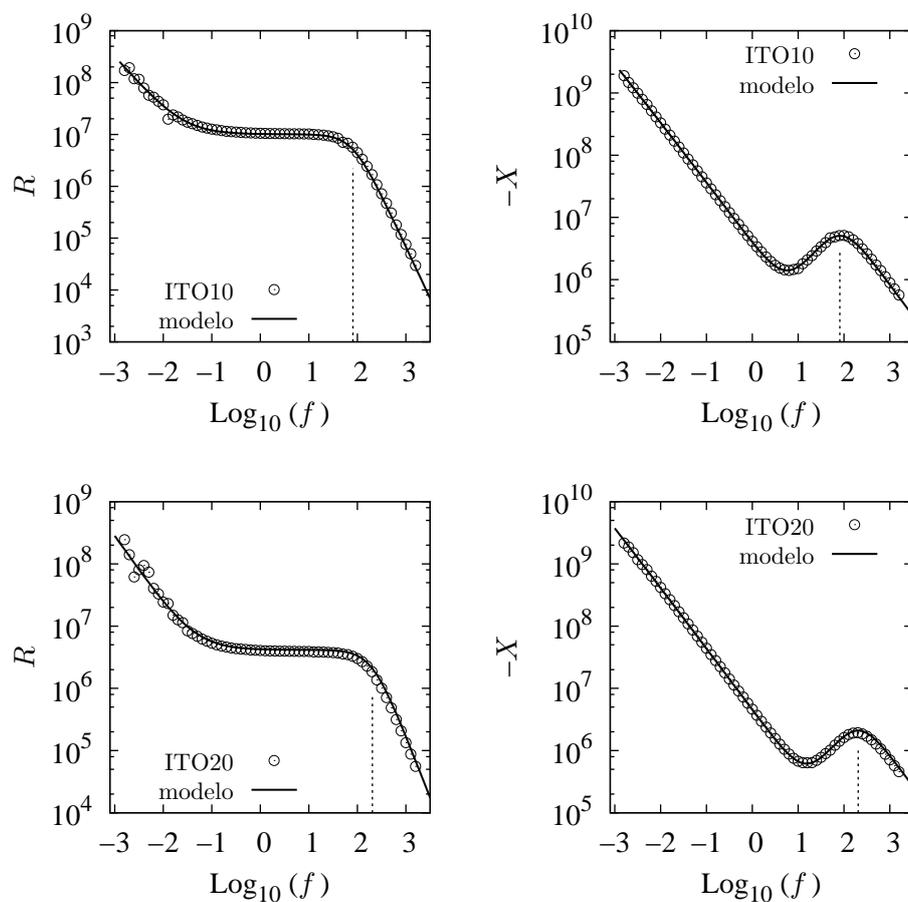


Figura 5.4: Dados experimentais e curvas de ajuste para as partes real (R) e imaginária (X) da impedância das amostras ITO10 e ITO20. Em todos os gráficos, R e X são dados em unidades SI (Ω) e a linha tracejada vertical indica a frequência característica para a respectiva amostra (tabela 5.3).

Nas tabelas 5.2 e 5.3, apresentamos os valores dos parâmetros que resultam no melhor ajuste dos dados experimentais.

Tabela 5.2: Valores para os parâmetros que melhor ajustam os dados experimentais das amostras AU2, AU10 e ITO2. Os valores fixados nesse procedimento de ajuste foram: $\varepsilon = 8,0\varepsilon_0$, $a = 1,0$, $b = 0$, $\vartheta = 0,25$ e $\vartheta_1 = 0,5$. A frequência característica é dada por $f_c = (1/2\pi)(D/\lambda^2)$.

Parâmetro	AU2	AU10	ITO2
λ (10^{-7} m)	0,4560	1,0518	1,5276
$\kappa\tau$ (10^{-6} m)	0,5940	1,2894	0,4908
$\kappa_1\tau$ (10^{-7} m)	1,7428	5,8241	6,6626
D (10^{-11} m ² s ⁻¹)	0,2049	0,5254	0,5868
κ (10^{-6} ms ⁻¹)	0,8232	1,7200	0,3537
κ_1 (10^{-7} ms ⁻¹)	2,4153	7,7686	4,8019
τ (s)	0,7216	0,7497	1,3875
f_c (Hz)	156,9	75,6	40,0

Tabela 5.3: Valores para os parâmetros que melhor ajustam os dados experimentais das amostras ITO10 e ITO20. Os valores fixados nesse procedimento de ajuste foram: $\varepsilon = 8,0\varepsilon_0$, $a = 1,0$, $b = 0$, $\vartheta = 0,2$ e $\kappa_1 = 0$. A frequência característica é dada por $f_c = (1/2\pi)(D/\lambda^2)$.

Parâmetro	ITO10	ITO20
λ (10^{-7} m)	0,9706	1,0828
$\kappa\tau$ (10^{-9} m)	5,7902	4,6488
D (10^{-11} m ² s ⁻¹)	0,4854	1,5022
κ (10^{-6} ms ⁻¹)	1,7882	0,6099
τ (10^{-3} s)	3,2380	7,6223
f_c (Hz)	82,0	203,9

5.3 Análise dos resultados e conclusões

Os procedimentos de ajuste mostram que o comportamento da amostra ITO2, com a menor espessura da camada de poliimida, assemelha-se mais com aquele das amostras AU2 e AU10 quando consideramos os comprimentos característicos ($\kappa\tau$) mostrados na tabela 5.2. De fato, quando esses resultados são comparados com aqueles mostrados na tabela 5.3, verificamos que os comprimentos característicos das amostras ITO10 e ITO20 são, aproximadamente, duas ordens de grandeza menores que aqueles das amostras da tabela 5.2. O parâmetro τ é o responsável por essa diferença substancial, visto que a grandeza κ é da ordem de 10^{-6} ms⁻¹ para todas as amostras analisadas. Além disso, para descrever o comportamento das amostras AU2,

AU10 e ITO2, precisamos admitir o *kernel* (eq. 5.2) como sendo a superposição de dois termos. Nesse sentido, é importante lembrar que o comportamento esperado desse termo, quando uma equação cinética de primeira ordem (aproximação de Langmuir) é utilizada como equação para a dinâmica na superfície, deve ser do tipo $1/(i\omega\tau)$, isto é, devemos fazer $\vartheta = 1$ e $\kappa_1 = 0$ na eq. (5.2).

Uma vez que $b = 0$ no procedimento de ajuste das curvas, concluímos da eq. (5.1) que não é necessário considerar regimes difusivos anômalos no volume das amostras para obter o melhor ajuste dos dados experimentais. Isso se verifica, particularmente, quando são utilizados eletrodos de ouro ou de ITO, quando este último for revestido com camadas muito finas de poliimida. Entretanto, para descrever as tendências exibidas pelos resultados experimentais, principalmente da parte imaginária da impedância, é imprescindível considerar uma resposta não-usual ou “anômala” para os fenômenos que ocorrem na interface.

Continuando com a interpretação dos resultados mostrados na tabela 5.2, concluímos que a difusão dos íons no volume da amostra pode ser descrita pela equação de difusão usual, enquanto que, nas proximidades dos eletrodos, ocorre um processo difusivo sofisticado, no qual participam dois comprimentos efetivos: $\kappa\tau \approx 1 \mu\text{m}$ e $\kappa_1\tau \approx 0,1 \mu\text{m}$. Nas amostras com espessuras da ordem de $30 - 35 \mu\text{m}$, como as analisadas aqui, esses comprimentos efetivos são muito maiores que a espessura da camada de poliimida. Esses resultados podem ser um indicativo de que as cargas localizadas nas vizinhanças da interface de eletrodos altamente condutores estão sujeitas a mais de um tipo de regime difusivo anômalo. Nesse caso, podemos considerar que a poliimida influencia o comportamento em baixas frequências através dos fenômenos de adsorção e dessorção na interface.

Analisando os comprimentos característicos mostrados na tabela 5.3, podemos concluir que $\kappa\tau \approx 1 \text{ nm}$, ou seja, a “espessura efetiva da superfície” é comparável com a espessura da camada de poliimida, que é da ordem de alguns nanômetros. Além disso, verificamos que não é necessário considerar um segundo comprimento efetivo para ajustar os dados das amostras, isto é, $\kappa_1\tau = 0$. Entretanto, a tendência dos dados também indica a existência de uma difusão anômala, exigindo que o *kernel* transformado seja do tipo $\bar{\mathcal{K}}(i\omega) \approx (i\omega\tau)^{-0,2}$. Dessa forma, podemos considerar que as cargas próximas dos eletrodos nas amostras de ITO apresentam um único regime difusivo anômalo.

No diagrama Nyquist mostrado na figura 5.2, podemos ver que todas as curvas apresentam apenas um semicírculo, o que caracteriza sistemas com somente uma

constante de tempo. Nesse caso, a frequência característica é aquela na qual a parte imaginária da impedância tem um mínimo. No diagrama Nyquist, essa frequência ocorre, aproximadamente, no ponto em que o semicírculo atinge um máximo. Ainda nesse diagrama, é importante notar que, na região de frequências baixas, todas as curvas apresentam uma tendência (inclinação) diferente daquela que caracteriza uma impedância de Warburg [3, 49]. Essa impedância, que pode ser escrita na forma

$$Z_W = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}}(1 - i), \quad (5.3)$$

em que σ é a constante de Warburg (medida em $\Omega s^{-1/2}$) e $i = \sqrt{-1}$, geralmente é associada a fenômenos difusivos usuais e seu comportamento está representado na figura 5.2 pela reta $X = -R$.

No procedimento de ajuste numérico, a condição $b = 0 \Rightarrow F(i\omega) = i\omega$, de modo que a quantidade α_- assume a mesma forma da grandeza β do modelo PNP usual (eq. 3.25). Podemos supor, então, que, para cada uma das amostras analisadas, existe uma frequência característica $\omega_c = \omega_r = D/\lambda^2$, de tal forma que, em $\omega \sim \omega_c$, deve ocorrer uma mudança no comportamento das partes real e imaginária da impedância. Quando observamos os gráficos com os ajustes obtidos (figuras 5.3 e 5.4), verificamos que, para $f \sim f_c$, as quantidades R e X apresentam uma alteração na sua tendência: a parte real transita de um comportamento linear para um platô, enquanto que a parte imaginária tem um mínimo em $f \sim f_c$. Essas mudanças indicam que a hipótese feita é plausível e que os valores calculados para f_c podem ser considerados como uma propriedade de cada uma das amostras.

No gráfico mostrado na figura 5.5, indicamos, com pequenos círculos preenchidos, onde se localizam os pontos que correspondem às frequências apresentadas nas tabelas 5.2 e 5.3. É interessante observar que todos os pontos se situam, aproximadamente, sobre uma reta dada por $X_c = -R_c$, na qual $\Re\{Z(f_c)\} = R_c$ e $\Im\{Z(f_c)\} = X_c$, sendo $Z(f_c)$ a impedância da amostra, calculada na respectiva f_c . Considerando a margem de erro dos ajustes numéricos, essa disposição dos pontos mostrados na figura 5.5 sugere, novamente, que os valores obtidos para f_c são condizentes com o modelo proposto.

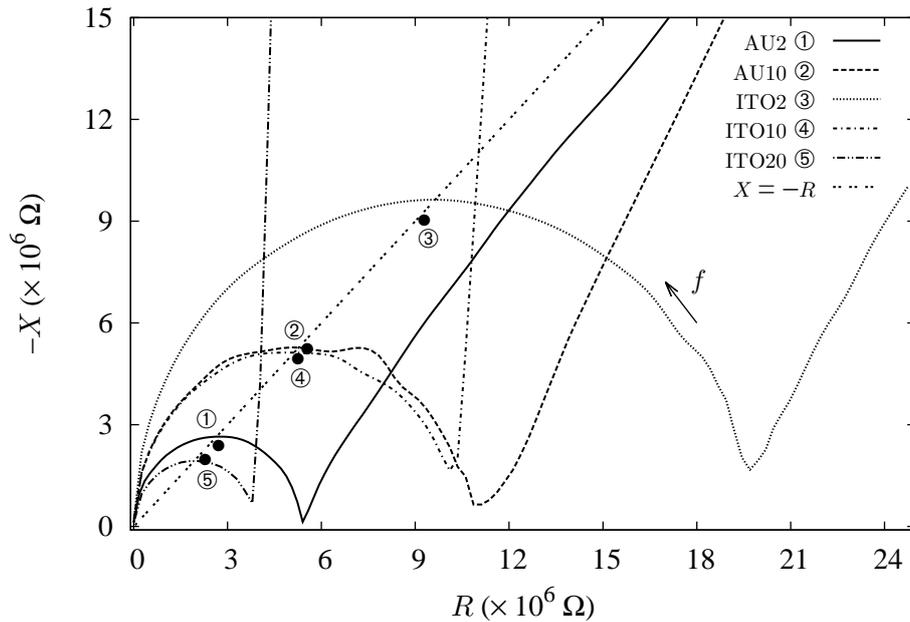


Figura 5.5: Diagrama Nyquist para as medidas de impedância das amostras. Essa figura é semelhante à figura 5.2, da qual foram mantidas apenas as linhas que indicam o comportamento dos valores medidos. A seta indica o sentido em que a frequência f aumenta para todas as curvas mostradas. Os pequenos círculos preenchidos se localizam nas coordenadas que correspondem às partes real e imaginária da impedância teórica, calculada na frequência característica ($Z(f_c)$) com os parâmetros obtidos nos ajustes numéricos (tabelas 5.2 e 5.3). O círculo com número, próximo de cada círculo preenchido, indica a qual amostra o ponto escuro se refere.

Os resultados obtidos a partir da análise efetuada nos permitem concluir que, embora não seja necessário considerar regimes difusivos anômalos no volume das amostras, isto é, distante das superfícies e próximo das interfaces das amostras estudadas, é importante utilizar um tratamento teórico mais abrangente. Para descrever o comportamento da resposta em impedância desses sistemas, pode ou não ser necessário, mas certamente é útil, considerar o fenômeno de difusão anômala na interface. Isso pode ser feito com uma escolha adequada para as condições de contorno, de modo que elas contemplem tanto os processos difusivos usuais quanto aqueles que são considerados anômalos. Nesse sentido, o modelo PNP-A, na forma como foi utilizado neste trabalho, forneceu um conjunto de comprimentos característicos que indicam a existência desses processos difusivos não-usuais (anômalos). Consideramos, assim, que esse resultado pode ser útil no sentido de colaborar para o entendimento dos fenômenos que ocorrem na interface desses sistemas e de outros análogos a eles.

Apêndices

Otimização por Enxame de Partículas

A.1 Problemas de otimização

Um problema de otimização é aquele que envolve a determinação dos valores extremos de uma função ou processo. Problemas de otimização são comuns e aparecem quando se procura determinar, por exemplo, o menor custo de produção de um produto. Em áreas como a física, a determinação da velocidade mínima necessária para que um foguete escape da atração gravitacional terrestre é um exemplo de problema de otimização. Do ponto de vista matemático, problemas de otimização envolvem a determinação dos máximos ou mínimos de uma dada função.

Definimos o *processo de minimização* de uma função f , com domínio nos números reais, como:

$$\begin{aligned} &\text{Dado } f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R} \\ &\text{Determinar } \hat{x} \in \mathbb{R}^n \text{ tal que } f(\hat{x}) \leq f(\vec{x}), \quad \forall \vec{x} \in \mathbb{R}^n. \end{aligned}$$

Analogamente, o *processo de maximização* de f é definido como:

$$\begin{aligned} &\text{Dado } f : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R} \\ &\text{Determinar } \hat{x} \in \mathbb{R}^n \text{ tal que } f(\hat{x}) \geq f(\vec{x}), \quad \forall \vec{x} \in \mathbb{R}^n. \end{aligned}$$

O domínio \mathbb{R}^n de f é conhecido como *search space* (espaço de busca ou espaço dos parâmetros). Cada elemento \vec{x} em \mathbb{R}^n é um candidato à solução, sendo \hat{x} a melhor solução ou a solução ótima. O valor de n denota o número de dimensões do espaço de busca e, dessa forma, o número de parâmetros envolvidos no problema de otimização. A função f é conhecida como *fitness function* (função de aptidão, função objetivo ou função custo): ela conecta o espaço de busca com o espaço unidimensional \mathbb{R} (*fitness space*), fornecendo um valor para cada conjunto de parâmetros. Podemos considerar a função de aptidão como uma “caixa preta”, à qual fornecemos um dado conjunto de parâmetros (uma “candidata à solução”) e recebemos, como saída, um valor. Avaliamos essa saída e atribuímos uma “aptidão” (ou qualidade) à solução. O objetivo final do procedimento de otimização é determinar o conjunto de parâmetros, no espaço de busca, que minimiza (ou maximiza) essa “aptidão”.

A.2 Particle Swarm Optimization (PSO)

Introduzido por J. Kennedy e R. Eberhart [70], o método de otimização por enxame de partículas (*particle swarm optimization*, PSO) surgiu de experiências com algoritmos modelados a partir da observação do comportamento social de determinadas espécies de animais (pássaros e peixes) e de insetos sociais, como as abelhas. As partículas consideradas pelo algoritmo do PSO se comportam como os pássaros (ou abelhas) à procura de alimento em um campo [71]. Nessa procura, o deslocamento de cada indivíduo considera a sua velocidade atual, o aprendizado pessoal e o aprendizado adquirido pelo enxame.

No algoritmo adotado pelo PSO, as partículas do “enxame” estão aleatoriamente distribuídas no espaço de busca do problema de otimização. Dentro desse espaço, cada partícula corresponde a uma possível solução, representada por sua posição (coordenadas) no espaço de busca. Associamos uma velocidade a cada partícula e esta realiza um deslocamento influenciado por três fatores (ou “vetores”): o primeiro fator, denominado *inércia*, impele a partícula no mesmo sentido que ela vinha seguindo; o fator *memória* atrai a partícula na direção da melhor posição, ocupada pela partícula até o momento; o último fator, denominado *cooperação*, impulsiona a partícula no sentido do melhor ponto do espaço de busca que foi descoberto pelo enxame até o momento.

Na implementação do PSO, o primeiro passo é escolher os parâmetros que precisam ser otimizados e definir, para cada um deles, um intervalo para procurar uma solução ótima para o problema. A seguir, é necessário definir uma função de aptidão (*fitness function*) para relacionar o algoritmo de otimização com o mundo físico. Uma boa *fitness function* deve possuir uma dependência funcional que esteja relacionada, de alguma forma, à característica que está sendo otimizada. Em muitos casos, a resposta para o problema de otimização analisado poderá ser o próprio valor retornado pela função custo ao final da execução do algoritmo.

Para iniciar a busca da solução ótima, é preciso gerar uma população de N partículas com velocidades (\vec{v}_i) e posições (\vec{x}_i) aleatórias, sorteadas no espaço de busca n -dimensional dos parâmetros. O tamanho do enxame é um parâmetro relevante, pois enxames grandes, embora forneçam a maior exploração do espaço de busca, exigem mais avaliações da *fitness function* e, conseqüentemente, um tempo computacional maior. Estudos paramétricos mostraram que uma população com 20 a 30 partículas é suficiente para a maioria dos problemas de otimização.

Efetuada a distribuição, a aptidão de cada partícula é calculada, usando as suas coordenadas de posição (valores dos parâmetros) na *fitness function*. Em cada passo (iteração), as posições e velocidades são atualizadas e a aptidão da partícula é calculada com as novas coordenadas. Quando a partícula “descobre” uma posição que é melhor que qualquer outra encontrada previamente, ela armazena as coordenadas em um vetor \vec{p}_i . As coordenadas da melhor aptidão, dentre todas as obtidas por cada partícula do enxame, em cada iteração, é armazenada em um vetor \vec{p}_g .

Quando o critério de parada é satisfeito, o vetor \vec{p}_g representa a melhor aptidão obtida pelo enxame. A execução de um número máximo de iterações é o critério de parada mais adotado. Nos casos em que o valor ótimo da aptidão é conhecido, podemos interromper a execução do algoritmo quando o valor da melhor aptidão retornada pelo enxame, em um dado passo, assume o valor ótimo ou difere dele em uma quantidade pré-definida.

Pseudocódigo simplificado para o algoritmo tradicional do PSO. Um fluxograma deste algoritmo pode ser encontrado, por exemplo, na referência [71].

Inicializar o enxame de N partículas, distribuindo \vec{x}_i e \vec{v}_i aleatoriamente;

Inicializar \vec{p}_i e \vec{p}_g ;

Para cada passo (iteração) k **faça**:

Para cada partícula i , ($i = 1, 2, \dots, N$) **faça**:

Para cada parâmetro j , ($j = 1, 2, \dots, n$) **faça**:

$$v_{i,j}^{k+1} = w v_{i,j}^k + c_1 r_1 (p_{i,j} - x_{i,j}^k) + c_2 r_2 (p_{g,j} - x_{i,j}^k);$$

$$x_{i,j}^{k+1} = x_{i,j}^k + v_{i,j}^{k+1};$$

Próximo j

Calcular $f_i(\vec{x}_i^k)$; (aptidão da partícula i)

Atualizar \vec{p}_i e \vec{p}_g ;

Próximo i

Se critério de parada foi atingido **Finalizar**.

Próximo k

Fim.

A equação usada para determinar, em cada iteração, a velocidade das partículas,

$$v_i^{k+1} = w v_i^k + c_1 r_1 (p_i - x_i^k) + c_2 r_2 (p_g - x_i^k), \quad (\text{A.1})$$

é o elemento principal do método PSO. Assim, compreender a estrutura dessa equação é fundamental para entender todo o processo de otimização.

O termo $w v_i^k$ é o componente de inércia responsável por manter a partícula em movimento no mesmo sentido em que ela se deslocava no passo anterior. O **coeficiente**

inercial w tem seu valor fixado no intervalo de 0,4 a 1,4: um valor baixo privilegia buscas locais e uma convergência rápida, enquanto que um valor alto determina uma busca mais global no espaço dos parâmetros. O segundo termo, $c_1 r_1 (p_i - x_i^k)$, chamado de **componente cognitivo**, atua como a memória da partícula, influenciando-a no retorno à região do espaço de busca no qual foi obtida uma aptidão individual elevada. O último termo, $c_2 r_2 (p_g - x_i^k)$, é denominado **componente social**. Ele atua sobre a partícula movendo-a na direção do espaço de busca onde se encontra a melhor aptidão obtida pelo enxame até aquele momento.

Os coeficientes c_1 e c_2 são os chamados **fatores de confiança**. Eles definem o quanto uma partícula confia em si (c_1) ou no enxame (c_2). Geralmente, ambos assumem o valor 2 ou um valor muito próximo disso [70]. Os elementos r_1 e r_2 são números aleatórios entre 0 e 1, sorteados com uma distribuição uniforme. Essa presença de elementos aleatórios na otimização representa o componente de imprevisibilidade existente no comportamento natural do enxame.

Na literatura, existem diversos trabalhos que propõem modificações em algum aspecto do método PSO. As proposições mais comuns estão relacionadas com o problema de convergência prematura [72] e com a forma da equação de atualização da velocidade das partículas [73]. Nesse sentido, M. Clerc e J. Kennedy [74] propuseram que a eq. (A.1) seja escrita como

$$v_i^{k+1} = K[v_i^k + \varphi_1 r_1 (p_i - x_i^k) + \varphi_2 r_2 (p_g - x_i^k)], \quad (\text{A.2})$$

sendo K um fator de restrição obtido a partir das seguintes equações:

$$K = \frac{2}{|2 - \varphi - \sqrt{\varphi^2 - 4\varphi}|}, \quad \text{sendo } \varphi = \varphi_1 + \varphi_2, \quad \text{com } \varphi > 4. \quad (\text{A.3})$$

No contexto do método PSO [71], é comum encontrar $\varphi_1 = \varphi_2 = 2,05$, o que implica $K = 0,729$. Entretanto, algumas análises [74] indicam que $\varphi_1 = 2,8$ e $\varphi_2 = 1,3$ constituem uma escolha mais adequada. Cabe ressaltar que a velocidade dada pela eq. (A.2) é um caso especial da eq. (A.1) com as constantes calculadas por (A.3). Assim, usar $\varphi_1 = \varphi_2 = 2,05$ equivale a fazer $w = K = 0,729$, de modo que $c_1 = c_2 = 0,729 \times 2,05 = 1,494$.

Para ilustrar o uso do algoritmo PSO em um problema de otimização, apresentamos, a seguir, uma implementação desse método com o *software* Mathematica [57]. Nesse caso, o objetivo era determinar os valores dos parâmetros (capacitância e resistência) de um circuito equivalente ao modelo Poisson-Nernst-Planck usual, conforme detalhado na Seção 3.3.

PSO - Particle Swarm Optimization

Software *Mathematica*, versão 8.0, Wolfram Research, Inc.

Definições utilizadas no algoritmo do PSO

```

 $\phi_1 = 1.3$ ;  $\phi_2 = 2.8$ ;  $\phi = \phi_1 + \phi_2$ ;
K = 2.0 / Abs[2.0 -  $\phi$  - Sqrt[ $\phi * \phi - 4.0 * \phi$ ]];
Np = 16; (* número de partículas *)
Nmin = 1; (* partícula com a melhor aptidão *)
pDim = 4; (* número de parâmetros *)

Xp = Table[Table[0, {pDim}], {Np}]; (* vetor posição *)
Xi = Table[Table[0, {pDim}], {Np}]; (*vetor posição melhor aptidão da partícula*)
Vp = Table[Table[0, {pDim}], {Np}]; (* vetor velocidade *)
Gbest = Table[0, {pDim}]; (* vetor posição melhor aptidão obtida pelo enxame *)
Vmin = Table[0, {pDim}]; (* vetor velocidade mínima *)
Vmax = Table[0, {pDim}]; (* vetor velocidade máxima *)
Fitness = Table[0, {Np}]; (* vetor função de aptidão *)
FitMin = 10160; (* valor inicial da função de aptidão *)

(* Rotina para sorteio das coordenadas de cada partícula *)
RIni := Module[{},
  Table[RandomReal[{Gmin[[i]], Gmax[[i]]}], {i, 1, pDim}]
]

(* Rotina para inicializar enxame: posição e velocidade *)
PsoIni := Module[{i, j, parRange},
  For[j = 1, j ≤ pDim, j++,
    parRange = Abs[Gmax[[j]] - Gmin[[j]]];
    Vmin[[j]] = -parRange;
    Vmax[[j]] = parRange;
  ];
  For[i = 1, i ≤ Np, i++,
    Xp[[i]] = RIni;
    Xi[[i]] = Xp[[i]];
    Vp[[i]] = Table[RandomReal[{Vmin[[i]], Vmax[[i]]}], {i, 1, pDim}];
    (* Calcular melhor aptidão inicial do enxame *)
    Fitness[[i]] = Qui2[Xp[[i]]];
    If[Fitness[[i]] ≤ FitMin,
      FitMin = Fitness[[i]];
      Nmin = i;
      Gbest = Xp[[i]];
    ];
  ]; (* end loop For i ≤ Np *)
] (* end PsoIni Module *)

(* Rotina para atualizar posições e velocidades *)
PsoUpdate := Module[{i, j, localfit},
  For[i = 1, i ≤ Np, i++,
    For[j = 1, j ≤ pDim, j++,
      (* Atualizar velocidade *)
      Vp[[i]][[j]] = K * (Vp[[i]][[j]] +
         $\phi_1 * \text{RandomReal}\{0, 1\} * (Xi[[i]][[j]] - Xp[[i]][[j]]) +$ 
         $\phi_2 * \text{RandomReal}\{0, 1\} * (Gbest[[j]] - Xp[[i]][[j]])$ );
    ];
  ];
]

```

```

(*Reposicionar partículas que excedem os limites do espaço de busca*)
If[Vp[[i]][[j]] > Vmax[[j]] || Vp[[i]][[j]] < Vmin[[j]],
  Vp[[i]][[j]] =
  K * (φ1 * RandomReal[{0, 1}] * (Xi[[i]][[j]] - Xp[[i]][[j]]) +
  φ2 * RandomReal[{0, 1}] * (Gbest[[j]] - Xp[[i]][[j]]));
];
(* Atualizar posição *)
Xp[[i]][[j]] = Xp[[i]][[j]] + Vp[[i]][[j]];
(*Reposicionar partículas que excedem os limites do espaço de busca*)
If[Xp[[i]][[j]] > Gmax[[j]] || Xp[[i]][[j]] < Gmin[[j]],
  Xp[[i]][[j]] = RandomReal[{Gmin[[j]], Gmax[[j]]};
  Vp[[i]][[j]] = RandomReal[{Vmin[[j]], Vmax[[j]]};
];
]; (* end loop For j ≤ pDim *)
(* Atualizar aptidão da i-ésima partícula *)
localfit = Qui2[Xp[[i]]];
If[localfit ≤ Fitness[[i]],
  Fitness[[i]] = localfit;
  Xi[[i]] = Xp[[i]];
];
(* Atualizar aptidão do enxame *)
If[localfit ≤ FitMin,
  FitMin = localfit;
  Nmin = i;
  Gbest = Xp[[i]];
];
]; (* end loop For i ≤ Np *)
](* end PsoUpdate Module *)

```

■ Impedância Z para o CEE

```

Z[rs_, rct_, cdl_, c_, w_] :=  $\left( \left( rct + \frac{1.0}{i * w * c} \right)^{-1.0} + (i * w * cdl) \right)^{-1.0};$ 
funR[params_] := Module[{rs, rct, cdl, c, i},
  rs = params[[1]];
  rct = params[[2]];
  cdl = params[[3]];
  c = params[[4]];
  Table[Re[Z[rs, rct, cdl, c, 10^(dataRealC1[[i]])]], {i, 1, Length[dataRealC1]}]
];
funI[params_] := Module[{rs, rct, cdl, c, i},
  rs = params[[1]];
  rct = params[[2]];
  cdl = params[[3]];
  c = params[[4]];
  Table[Im[Z[rs, rct, cdl, c, 10^(dataRealC1[[i]])]], {i, 1, Length[dataRealC1]}]
];

```

■ Fitness function e limites dos parâmetros

```
(* Função de aptidão: soma dos quadrados das diferenças (experimental-teórico) *)
Qui2[params_] := Module[{i},
  Total[(Log[dataRealC2] - Log[funR[params]])^2] +
  Total[(Log[Abs[dataImagC2]] - Log[Abs[funI[params]]])^2]
];
(* Limites mínimo e máximo dos parâmetros -- rs, rct, cdl, c -- do CEE *)
Gmin = {500, 1.0 × 106, 5.0 × 10-11, 5.0 × 10-9};
Gmax = {1.5 × 103, 1.0 × 107, 1.0 × 10-9, 1.0 × 10-7};
```

■ Execução das rotinas do PSO

```
PsoRun[t_] := Module[{ii},
  PsoIni;
  tIni = AbsoluteTime[];
  For[ii = 1, ii ≤ t, ii++,
    PsoUpdate;
    (* Percentual da otimização executada até o momento *)
    If[Mod[ii, 0.2 * t] == 0,
      Print["Executado ", 100 * ii / t, "%", " em ",
        (AbsoluteTime[] - tIni) / 60, " min."];
    ];
  ]; (* end loop For ii ≤ t *)
  Gbest (* melhor aptidão obtida pelo enxame *)
] (* end PsoRun *)
```

■ Dados experimentais

```
SetDirectory[NotebookDirectory[]];
(* Real e Imag devem ter o mesmo número de linhas *)
dataReal = Import["z_pnp_real.dat"]; (* Coluna 1: log10(f); Coluna 2: Re{Z} *)
dataImag = Import["z_pnp_imag.dat"]; (* Coluna 1: log10(f), Coluna 2: Im{Z} *)
dataRealC1 = Table[dataReal[[i]][[1]], {i, 1, Length[dataReal]};
dataRealC2 = Table[dataReal[[i]][[2]], {i, 1, Length[dataReal]};
dataImagC1 = Table[dataImag[[i]][[1]], {i, 1, Length[dataImag]};
dataImagC2 = Table[dataImag[[i]][[2]], {i, 1, Length[dataImag]}];
```

■ Iniciar otimização usando PSO

```
nSteps = 1100; (* número máximo de iterações *)
tStart = AbsoluteTime[]; (* início da otimização *)
tbest = PsoRun[nSteps];
Print["Tempo para efetuar otimização = ", (AbsoluteTime[] - tStart) / 60, " min."];
Print["Rs = ", tbest[[1]], " | ", "Rct = ", tbest[[2]],
  " | ", "Cdl = ", tbest[[3]], " | ", "C = ", tbest[[4]]];
```

■ Gráficos com valores experimentais e teóricos (ajuste)

```
Needs["PlotLegends`"]; (* Símbolos: x = teórico(vermelho), o = experimental(azul) *)
GraphicsRow[{ListPlot[{Transpose[{dataRealC1, funR[tbest]}], dataReal},
  PlotRange → All, PlotStyle → {Red, Blue}, Joined → {True, False}, PlotMarkers → {x, o}],
  ListPlot[{Transpose[{dataImagC1, funI[tbest]}], dataImag},
  PlotRange → All, PlotStyle → {Red, Blue},
  Joined → {True, False}, PlotMarkers → {x, o}]]];
```

Referências Bibliográficas

- [1] J. R. Macdonald, “Impedance Spectroscopy,” *Annals of Biomedical Engineering*, vol. 20, pp. 289–305, 1992.
- [2] D. D. Macdonald, “Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy,” *Electrochimica Acta*, vol. 51, no. 8-9, pp. 1376–1388, 2006.
- [3] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, eds., *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*. Hoboken, New Jersey: Wiley-Interscience, 2 ed., 2005.
- [4] M. E. Orazem and B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. The Electrochemical Society Series, New Jersey: John Wiley & Sons, 2008.
- [5] C. Gabrielli, “Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis,” Tech. Rep. Number 004/83, Solartron Analytical (Solartron Group Ltd), Farnborough, UK, 1980.
- [6] A. L. Alexe-Ionescu, G. Barbero, F. C. M. Freire, and R. Merletti, “Effect of composition on the dielectric properties of hydrogels for biomedical applications,” *Physiological Measurement*, vol. 31, pp. S169–S182, 2010.
- [7] D. L. Sidebottom, “Colloquium: Understanding ion motion in disordered solids from impedance spectroscopy scaling,” *Rev. Mod. Phys.*, vol. 81, no. 3, pp. 999–1014, 2009.
- [8] F. Lisdat and D. Schäfer, “The use of electrochemical impedance spectroscopy for biosensing,” *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 391, no. 5, pp. 1555–1567, 2008.
- [9] J. T. Mueller and P. M. Urban, “Characterization of direct methanol fuel cell by ac impedance spectroscopy,” *Journal of Power Sources*, vol. 75, pp. 139–143, 1998.
- [10] A. Amirudin and D. Thieny, “Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals,” *Progress in Organic Coatings*, vol. 26, no. 1, pp. 1–28, 1995.

- [11] C. K. Alexander and M. N. O. Sadiku, *Fundamentals of Electric Circuits*. New York: McGraw-Hill, 3 ed., 2006.
- [12] H. M. Nussenzveig, *Curso de Física Básica*, vol. 3. São Paulo, SP: Edgard Blücher, 1 ed., 2007.
- [13] R. F. Bianchi, G. F. Leal Ferreira, C. M. Lepienski, and R. M. Faria, “Alternating electrical conductivity of polyaniline,” *J. Chem. Phys.*, vol. 110, no. 9, pp. 4602–4607, 1999.
- [14] G. Gozzi, D. L. Chinaglia, T. F. Schmidt, L. Walmsley, C. J. L. Constantino, A. E. Job, L. F. Santos, and O. N. Oliveira Jr., “Electric characterization of hybrid composite based on POMA/P(VDF-TrFE)/Zn₂SiO₄:Mn using impedance spectroscopy,” *J. Appl. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 39, pp. 3888–3894, 2006.
- [15] G. Barbero and L. R. Evangelista, *Adsorption Phenomena and Anchoring Energy in Nematic Liquid Crystals*. London: Taylor & Francis, 2006.
- [16] J. R. Macdonald, “Utility of continuum diffusion models for analyzing mobile-ion impedance data: electrode polarization, bulk, and generation-recombination effects,” *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 22, no. 49, p. 495101 (15pp.), 2010.
- [17] F. C. M. Freire, M. Becchi, S. Ponti, E. Miraldi, and A. Strigazzi, “Impedance spectroscopy of conductive commercial hydrogels for electromyography and electroencephalography,” *Physiological Measurement*, vol. 31, pp. S157–S167, 2010.
- [18] M. Meier, S. Karg, and W. Riess, “Light-emitting diodes based on poly-p-phenylene-vinylene: II. Impedance spectroscopy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 82, no. 4, pp. 1961–1966, 1997.
- [19] B. A. Boukamp, “A nonlinear least squares fit procedure for analysis of impedance data of electrochemical systems,” *Solid State Ionics*, vol. 20, pp. 31–44, 1986.
- [20] A. Golovnev and S. Trimper, “Analytical solution of the Poisson–Nernst–Planck equations in the linear regime at an applied dc-voltage,” *J. Chem. Phys.*, vol. 134, no. 15, p. 154902 (6pp.), 2011.
- [21] A. Golovnev and S. Trimper, “Exact solution of the Poisson–Nernst–Planck equations in the linear regime,” *J. Chem. Phys.*, vol. 131, no. 11, p. 114903 (6pp.), 2009.

- [22] K. Krabbenhøft and J. Krabbenhøft, “Application of the Poisson–Nernst–Planck equations to the migration test,” *Cement and Concrete Research*, vol. 38, pp. 77–88, 2008.
- [23] G. Barbero, “Influence of adsorption phenomenon on the impedance spectroscopy of a cell of liquid,” *Phys. Rev. E*, vol. 71, no. 6, p. 062201 (4pp.), 2005.
- [24] G. Barbero, A. M. Figueiredo Neto, F. C. M. Freire, and M. Scalerandi, “Frequency dependence of the electrical impedance of electrolytic cells: The role of the ionic adsorption/desorption phenomena and the Stern layer,” *Phys. Lett. A*, vol. 360, pp. 179–182, 2006.
- [25] F. Batalioto, O. G. Martins, A. R. Duarte, and A. M. Figueiredo Neto, “The influence of adsorption phenomena on the impedance spectroscopy of an electrolytic cell,” *Eur. Phys. J. E*, vol. 34, no. 1, p. 11010 (6pp.), 2011.
- [26] J. Bisquert and A. Compte, “Theory of the electrochemical impedance of anomalous diffusion,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 499, pp. 112–120, 2001.
- [27] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, and A. Pitarch, “An explanation of anomalous diffusion patterns observed in electroactive materials by impedance methods,” *ChemPhysChem*, vol. 3, pp. 287–292, 2003.
- [28] J. Bisquert, “Fractional Diffusion in the Multiple-Trapping Regime and Revision of the Equivalence with the Continuous-Time Random Walk,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 91, no. 1, p. 010602 (4pp.), 2003.
- [29] E. K. Lenzi, L. R. Evangelista, and G. Barbero, “Fractional diffusion equation and impedance spectroscopy of electrolytic cells,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 113, no. 33, pp. 11371–11374, 2009.
- [30] L. R. Evangelista, E. K. Lenzi, G. Barbero, and J. R. Macdonald, “Anomalous diffusion and memory effects on the impedance spectroscopy for finite-length situations,” *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 23, no. 48, p. 485005 (5pp.), 2011.
- [31] J. R. Macdonald, L. R. Evangelista, E. K. Lenzi, and G. Barbero, “Comparison of Impedance Spectroscopy Expressions and Responses of Alternate Anomalous Poisson–Nernst–Planck Diffusion Equations for Finite-Length Situations,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, pp. 7648–7655, 2011.

- [32] J. Klafter and I. M. Sokolov, “Anomalous diffusion spreads its wings,” *Physics World*, pp. 29–32, August 2005.
- [33] I. M. Sokolov and J. Klafter, “From diffusion to anomalous diffusion: A century after Einstein’s Brownian motion,” *Chaos*, vol. 15, no. 2, p. 0261039 (7pp.), 2005.
- [34] P. A. Santoro, J. L. de Paula, E. K. Lenzi, and L. R. Evangelista, “Anomalous diffusion governed by a fractional diffusion equation and the electrical response of an electrolytic cell,” *J. Chem. Phys.*, vol. 135, no. 11, p. 114704 (5pp.), 2011.
- [35] P. A. Santoro, E. K. Lenzi, L. R. Evangelista, F. Ciuchi, A. Mazzulla, and N. Scaramuzza, “Anomalous Diffusion Effects on the Electrical Impedance Response of Liquid-Crystalline Systems,” *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 576, pp. 23–31, 2013.
- [36] G. B. Arfken and H. J. Weber, *Mathematical Methods for Physicists*. London: Academic Press, 6 ed., 2005.
- [37] A. M. Kauffman, “Understanding Electrochemical Cells,” Tech. Rep. 17, Solartron Analytical (Solartron Group Ltd), Farnborough, UK, 1997.
- [38] G. Barbero, A. L. Alexe-Ionescu, and I. Lelidis, “Significance of small voltage in impedance spectroscopy measurements on electrolytic cells,” *J. Appl. Phys.*, vol. 98, no. 11, p. 113703 (5pp.), 2005.
- [39] “Impedance Measurement Handbook: A guide to measurement technology and techniques,” Technical Report, Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, CA, 2009.
- [40] D. L. Chinaglia, G. Gozzi, R. A. M. Alfaro, and R. Hessel, “Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino,” *Rev. Bras. Ensino de Física*, vol. 30, no. 4, p. 4504, 2008.
- [41] “The 1260 Impedance/gain-phase Analyzer,” Manual, Solartron Analytical (Solartron Group Ltd), Farnborough, UK, Jan. 1996.
- [42] A. W. Adamson and A. P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*. New York: John Wiley & Sons, 6 ed., 1997.
- [43] C. M. A. Brett and A. M. O. Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*. New York: Oxford University Press, 1994.

- [44] I. Rubinstein, ed., *Physical Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*. Monographs in Electroanalytical Chemistry and Electrochemistry, New York: Marcel Dekker, Inc., 1995.
- [45] D. R. Crow, *Principles and Applications of Electrochemistry*. London: Stanley Thornes Ltd, 4 ed., 1994.
- [46] R. G. Montimer, *Physical Chemistry*. London: Academic Press, 3 ed., 2008.
- [47] P. Atkins and J. de Paula, *Physical Chemistry*. New York: Oxford University Press, 8 ed., 2006.
- [48] D. Myers, *Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications*. New York: VCH Publishers, 1991.
- [49] A. Lasia, “Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications,” in *Modern Aspects of Electrochemistry* (R. E. White, B. E. Conway, and J. O. Bockris, eds.), vol. 32, pp. 143–248, New York: Plenum Press, 1999.
- [50] H. Sanabria and J. H. Miller, “Relaxation processes due to the electrode-electrolyte interface in ionic solutions,” *Phys. Rev. E*, vol. 74, no. 5, p. 051505 (9pp.), 2006.
- [51] K. S. Cole and R. H. Cole, “Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics,” *J. Chem. Phys.*, vol. 9, pp. 341–351, 1941.
- [52] P. K. Janert, *Gnuplot in Action: Understanding data with graphs*. Greenwich, CT: Manning Publications Co., 2010.
- [53] “Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy,” Application Note rev. 1.0, Gamry Instruments, Inc., Warminster, PA, 2010.
- [54] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*. London: Oxford University Press, 2 ed., 1975.
- [55] E. L. Cussler, *Diffusion: Mass Transfer in Fluid Systems*. New York: Cambridge University Press, 2 ed., 1997.
- [56] F. C. M. Freire, G. Barbero, and M. Scalerandi, “Electrical impedance for an electrolytic cell,” *Phys. Rev. E*, vol. 73, no. 5, p. 051202 (9pp.), 2006.
- [57] Wolfram Research, Inc., *Mathematica*. Version 8.0, Champaign, IL, 2010.

- [58] I. Lelidis and G. Barbero, “Effect of different anionic and cationic mobilities on the impedance spectroscopy measurements,” *Phys. Lett. A*, vol. 343, no. 6, pp. 440–445, 2005.
- [59] G. Derfel, E. K. Lenzi, C. R. Yednak, and G. Barbero, “Electrical impedance of an electrolytic cell in the presence of generation and recombination of ions,” *J. Chem. Phys.*, vol. 132, no. 22, p. 224901 (8pp.), 2010.
- [60] I. Podlubny, “Fractional Differential Equations,” in *Mathematics in Science and Engineering*, vol. 198, San Diego, CA: Academic Press, 1999.
- [61] F. Mainardi, G. Pagnini, and R. Gorenflo, “Some aspects of fractional diffusion equations of single and distributed order,” *Applied Mathematics and Computation*, vol. 187, no. 1, pp. 295–305, 2007.
- [62] A. V. Chechkin, R. Gorenflo, and I. M. Sokolov, “Retarding subdiffusion and accelerating superdiffusion governed by distributed-order fractional diffusion equations,” *Phys. Rev. E*, vol. 66, no. 4, p. 046129 (7pp.), 2002.
- [63] E. K. Lenzi, L. R. Evangelista, G. Barbero, and F. Mantegazza, “Anomalous diffusion and the adsorption-desorption process in anisotropic media,” *Europhys. Lett.*, vol. 85, no. 2, p. 28004 (6pp.), 2009.
- [64] E. K. Lenzi, C. A. R. Yednak, and L. R. Evangelista, “Non-Markovian diffusion and the adsorption-desorption process,” *Phys. Rev. E*, vol. 81, no. 1, p. 011116 (7pp.), 2010.
- [65] R. S. Zola, F. C. M. Freire, E. K. Lenzi, L. R. Evangelista, and G. Barbero, “Kinetic equation with memory effect for adsorption-desorption phenomena,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 438, pp. 144–147, 2007.
- [66] R. S. Zola, E. K. Lenzi, L. R. Evangelista, and G. Barbero, “Memory effect in the adsorption phenomena of neutral particles,” *Phys. Rev. E*, vol. 75, no. 4, p. 042601 (4pp.), 2007.
- [67] G. A. Luurtsema, “Spin Coating for Rectangular Substrates,” Master’s thesis, University of California, Berkeley, July 1997. 39pp.
- [68] F. Ciuchi, A. Mazzulla, N. Scaramuzza, E. K. Lenzi, and L. R. Evangelista, “Fractional Diffusion Equation and the Electrical Impedance: Experimental Evidence

- in Liquid-Crystalline Cells,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 15, pp. 8773–8777, 2012.
- [69] J. L. de Paula, P. A. Santoro, R. S. Zola, E. K. Lenzi, L. R. Evangelista, F. Ciuchi, A. Mazzulla, and N. Scaramuzza, “Non-Debye relaxation in the dielectric response of nematic liquid crystals: Surface and memory effects in the adsorption-desorption process of ionic impurities,” *Phys. Rev. E*, vol. 86, no. 5, p. 051705 (8pp.), 2012.
- [70] J. Kennedy and R. Eberhart, “Particle Swarm Optimization,” in *International Conference on Neural Networks*, vol. IV, pp. 1942–1948, IEEE International Conference, 1995 (Piscataway, NJ).
- [71] J. Robinson and Y. Rahmat Samii, “Particle Swarm Optimization in Electromagnetics,” *IEEE Trans. on Antennas and Propagation*, vol. 52, no. 2, pp. 397–407, 2004.
- [72] G. I. Evers and M. B. Ghalia, “Regrouping Particle Swarm Optimization: A New Global Optimization Algorithm with Improved Performance Consistency Across Benchmarks,” in *Systems, Man and Cybernetics*, pp. 3901–3908, IEEE International Conference, 2009 (San Antonio, TX).
- [73] R. P. B. dos Santos, C. H. Martins, and F. L. Santos, “Simplified particle swarm optimization algorithm,” *Acta Scientiarum. Technology*, vol. 34, no. 1, pp. 21–25, 2012.
- [74] M. Clerc and J. Kennedy, “The Particle Swarm — Explosion, Stability, and Convergence in a Multidimensional Complex Space,” *IEEE Trans. on Evolutionary Computation*, vol. 6, no. 1, pp. 58–73, 2002.