
Universidade Estadual de Maringá
Programa de Pós-Graduação em Física

Thiago Petrucci

**Medidas de Impedância Elétrica em Água Milli-Q
e Difusão Anômala**

Maringá

Fevereiro, 2013

Universidade Estadual de Maringá
Programa de Pós-Graduação em Física

Thiago Petrucci

**Medidas de Impedância Elétrica em Água Milli-Q
e Difusão Anômala**

Dissertação submetida ao
Programa de Pós-Graduação em
Física da Universidade Estadual
de Maringá, como requisito para
obtenção do título de mestre.

Orientador: Prof. Dr. Ervin Kaminski Lenzi

Co-orientador: Prof. Dr. Paulo Ricardo Garcia Fernandes

Maringá

Fevereiro, 2013

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

P498m Petrucci, Thiago
Medidas de impedância elétrica em água Milli-Q e difusão anômala / Thiago Petrucci. -- Maringá, 2013. 75 f. : il. color., figs., tabs. + Anexos

Orientador: Prof. Dr. Ervin Kaminski Lenzi.
Co-orientador: Prof. Dr. Paulo Ricardo Garcia Fernandes.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-Graduação em Física, 2013

1. Espectroscopia de impedância elétrica - Circuitos equivalentes. 2. Equação de difusão fracionária. 3. Difusão anômala. I. Lenzi, Ervin Kaminski, orient. II. Fernandes, Paulo Ricardo Garcia, Co-orient. III. Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 21.ed. 530.429

MN-0000795

Em memória de Waldemar Petrucci

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer a toda minha família, em especial a minha mãe, Dona Luzia Genoveva Petrucci, e a minha querida avó, Dona Maria Vanim Petrucci, pelas palavras de apoio, carinho, amor e principalmente pela paciência nos momentos de instabilidade.

Aos professores Paulo Ricardo Garcia Fernandes e Ervin Kaminski Lenzi pelo imenso apoio, ensinamentos e incentivo dedicado ao longo de todo o processo do trabalho.

A professora Hatsumi Mukai, pelo apoio e atenção.

A todos os colegas do laboratório de Fluidos Complexos, em especial ao Renato Ribeiro Guimarães e Lucas Bello Gonçalves, pela companhia, paciência e ajuda nos momentos de solucionar problemas relacionados ao aparato experimental.

A Keila Aparecida da Silva, pela amizade e ajuda no laboratório.

Ao professor e colega Fernando Freire, pela troca de experiência compartilhada, em especial sobre a técnica de espectroscopia de impedância elétrica.

A Capes, CNPq, INCT-FCx pelo suporte financeiro e pelas oportunidades de participar de eventos e escolas de verão relacionadas à minha área de pesquisa.

E a todos aqueles que de forma direta ou indireta influenciaram na execução deste trabalho.

Sumário

Lista de figuras	III
Resumo	VI
Abstract	VII
Introdução	1
Cap. 1 - Impedância elétrica, técnica de espectroscopia de impedância e descrições	5
1.1 Impedância elétrica.....	5
1.1.1 Resistores em circuito AC.....	5
1.1.2 Indutores em circuito AC.....	7
1.1.3 Capacitores em circuito AC	9
1.1.4 Determinação da impedância em circuitos R-L.....	11
1.1.5 Determinação da impedância em circuito R-C.....	12
1.2 Espectroscopia de impedância elétrica.....	14
1.2.1 Contexto histórico.....	14
1.2.2 Aplicações.....	15
1.2.3 Definições e funções correlacionadas a Z	16
1.2.4 Circuitos equivalentes.....	18
1.3 Discussões.....	25
Cap.2 - Contribuição dos íons nas medidas de espectroscopia de impedância elétrica	26
2.1 Sistema físico e hipóteses básicas.....	28
2.2 Caso no qual os íons têm a mesma mobilidade.....	30
2.3 Caso no qual os íons têm mobilidades diferentes.....	36
2.4 Influência do fenômeno de adsorção sobre as medidas de impedância elétrica.....	43
2.5 Discussões.....	48
Cap. 3 - Amostra, arranjo experimental e resultados	49
3.1 Amostra.....	49
3.2 Arranjo experimental.....	49

3.3 Procedimentos experimentais.....	53
3.3.1 Medidas de impedância elétrica.....	53
3.3.2 Medidas de pH.....	54
3.4 Resultados.....	57
3.4.1 Medidas de impedância elétrica – contato de aço.....	57
3.4.2 Medidas de impedância elétrica – contato de latão.....	59
3.5 Discussões.....	61
Cap. 4 - Equação de difusão fracionária, Impedância e Experimento	62
4.1 Equação de difusão fracionária e impedância.....	62
4.2 Resultados teóricos e experimentais.....	66
4.3 Discussões.....	69
Conclusões e perspectivas	71
Referencias bibliográficas	72
Anexos	76
<i>Anomalous-diffusion approach applied to the electrical response of water</i>	76
<i>Anomalous diffusion and electrical response of ionic solutions</i>	81

Lista de figuras

1 Fluxograma contendo as etapas de caracterização de um sistema material – eletrodo.....	3
1.1 - Resistência R conectada em série com um gerador de AC.....	6
1.2 - (a) Representação da corrente i_R e da tensão V_R através de um resistor como função do tempo. (b) Diagrama fasorial mostrando que a corrente e a tensão estão em fase em um circuito puramente resistivo.....	7
1.3 - Circuito contendo um indutor ligado em série com um gerador de AC.....	7
1.4 - (a) Representação da corrente e tensão através de um indutor em função do tempo. A corrente permanece atrasada de 90° em relação à tensão. (b) Diagrama fasorial girando com uma velocidade angular ω no sentido anti-horário.....	8
1.5 - Circuito puramente capacitivo.....	9
1.6 - (a) Plots da corrente i_C e da tensão ΔV_C instantâneas através de um capacitor como funções no tempo. (b) Diagrama fasorial mostrando que a tensão em um circuito puramente capacitivo está atrasada em relação a corrente.....	10
1.7 - Circuito RL com gerador AC.....	11
1.8 - Representação no plano complexo da impedância do circuito RL	12
1.9 - Circuito RC com gerador de AC.....	13
1.10 - Representação no plano complexo da impedância do circuito RC	13
1.11 - A impedância Z representada como um vetor planar utilizando coordenadas retangular e polar.....	17
1.12 - Circuito equivalente.....	19
1.13 - Ajuste da parte real de Z considerando a associação de dois RC 's em série.....	20
1.14 - Ajuste da parte imaginária de Z considerando a associação de dois RC 's em série.....	20
1.15 - Circuito envolvendo a impedância Z_B conectada em série com um CPE	21
1.16 - Ajuste da parte real de Z considerando a associação em série de Z_B e Z_{CPE}	22
1.17 - Ajuste da parte imaginária de Z considerando a associação em série de Z_B e Z_{CPE}	23
1.18 - Associação de dois CPE 's em paralelo conectados em série com Z_B	23
1.19 - Ajuste da parte real de Z considerando o circuito da Fig. 1.18.....	24
1.20 - Ajuste da parte imaginária de Z considerando o circuito da Fig. 1.18.....	24

2.1 - Parte real da impedância Z com duas espessuras diferentes.....	35
2.2 - Parte imaginária da impedância Z com duas espessuras diferentes.....	36
2.3 - Parte real da impedância Z considerando diferentes mobilidades iônicas.....	42
2.4 - Parte imaginária da impedância Z considerando diferentes mobilidades iônicas.....	42
2.5 - Parte real da impedância Z considerando o fenômeno de adsorção iônica.....	47
2.6 - Parte imaginária da impedância Z considerando o fenômeno de adsorção iônica.....	48
3.1 - Componentes dos eletrodos de aço. Da esquerda para a direita temos: anel de guarda, base, placa inferior, placa superior, anel de borracha (<i>o – ring</i>) e porca; peças confeccionadas na empresa Marega Ind. Com. Máquinas LTDA, Maringá-PR.....	50
3.2 - Componentes dos eletrodos de latão. Da esquerda para a direita temos: contorno da base, anel de aguarda, parte metálica da base, placa inferior, placa superior, anel de borracha (<i>o – ring</i>) e porca; peças confeccionadas na empresa Marega Ind. Com. Máquinas LTDA, Maringá-PR.....	51
3.3 - Eletrodos já montados: o de aço e de latão, respectivamente.....	52
3.4 - Corte transversal do porta amostras.....	52
3.5 - Micrometro acoplado ao suporte modelo (<i>Sample holder – 12962 Solartron</i>).....	53
3.6 - pHmetro laboratório de fluidos complexos – DFI/UEM. (Digimed; Modelo DM-22).....	55
3.7 - Conjunto completo: ponte de impedância, suporte e eletrodos.....	56
3.8 - Módulo da impedância elétrica Z da água Milli-Q, no intervalo de frequência f de 10mHz a 30MHz. Medidas realizadas com um intervalo de tempo $\Delta t = 1$ hora entre cada medida. Eletrodos de aço.....	57
3.9 - Parte real R da impedância elétrica da água Milli-Q – aço.....	58
3.10 - Parte imaginária – $\chi(\Omega)$ da impedância elétrica da água Milli-Q – aço.....	58
3.11 - Módulo da impedância elétrica Z da água Milli-Q, no intervalo de frequência f de 10mHz a 30MHz. Medidas realizadas com um intervalo de tempo $\Delta t = 1$ hora entre cada medida. Eletrodos de latão.....	59
3.12 - Parte real R da impedância elétrica da água Milli-Q – latão.....	59
3.13 - Parte imaginaria $-\chi$ da impedância elétrica da água Milli-Q – latão.....	60
4.1 - Parte real da impedância elétrica de uma célula eletrolítica versus a frequência de uma voltagem aplicada, $f = \omega/(2\pi)$. O gráfico interno compara o comportamento do modelo	

usual com os resultados experimentais.....	67
4.2 - Parte imaginária da impedância elétrica de uma célula eletrolítica versus a frequência de uma voltagem aplicada, $f = \omega/(2\pi)$. O gráfico interno compara o comportamento do modelo usual com os resultados experimentais.....	68
4.3 - Parte real e imaginária da impedância elétrica de uma célula eletrolítica (eletrodo de aço) versus a frequência de uma voltagem aplicada, $f = \omega/(2\pi)$	69

Resumo

O objetivo deste trabalho é investigar o comportamento da resposta elétrica obtida para a água Milli-Q com técnica de espectroscopia de impedância elétrica e compreender os resultados através da equação de difusão de ordem fracionária. Os experimentos são realizados com eletrodos de aço e de latão e os resultados obtidos são confrontados com o modelo teórico. Obtivemos um bom ajuste para todo o espectro de frequência, baseado em cálculo fracionário, sendo que o comportamento das curvas em baixa frequência nos sugere uma difusão anômala dos íons no interior da amostra.

Palavras-chave: Espectroscopia de impedância. Equação de difusão fracionária. Circuitos equivalentes. Água Milli-Q.

Abstract

The objective of this work is to investigate the behavior of the electrical response obtained for Milli-Q water with impedance spectroscopy technique and understand the results through the diffusion equation of fractional order. The experiments are performed with steel and brass electrodes and the results are compared with the theoretical model. We obtained a good fit throughout frequency spectrum, based on fractional calculation, and the behavior of curves suggests that in low frequency the ions in the sample have an anomalous diffusion.

Keywords: Impedance spectroscopy. Fractional diffusion equation. Equivalent Circuits. Milli-Q water.

Introdução

A água é o líquido encontrado em maior abundância em nosso planeta, apresentando uma série de comportamentos que a diferencia dos demais líquidos. Neste sentido, a anomalia mais conhecida está conectada com a densidade, ou seja, em pressão ambiente ela apresenta um máximo de densidade na temperatura de 4°C. Além deste comportamento há outras anomalias (atualmente conhecemos 66) termodinâmicas, dinâmicas e estruturais, muitas das quais fundamentais para a existência da vida [1]. Dentro deste contexto, a interpretação das questões estruturais e a movimentação iônica podem ser utilizadas para compreendermos vários desses fenômenos que a água apresenta. Com relação à movimentação iônica, a técnica de espectroscopia de impedância é de grande ajuda, pois pode nos propiciar uma conexão entre a resposta elétrica do sistema e a dinâmica dos íons. Desta forma, ela pode ser utilizada para investigarmos como é a dinâmica dos íons do ponto de vista macroscópico por meio de equações que envolvam a concentração dos íons, como as equações de difusão. Com este intuito, consideramos a técnica de espectroscopia de impedância elétrica utilizando como amostra a água Milli-Q, que consiste em um tipo de água caracterizada por apresentar um alto nível de pureza (<1 partícula/mL) de forma a trabalhar diretamente com os íons provenientes da água, isto é, os íons H^+ e OH^- , e modelos baseados em equações fracionárias de difusão acopladas a equação de Poisson. A técnica também se aplica em materiais sólidos, onde podemos conectar a condutividade $\sigma(\omega)$ com o deslocamento quadrático médio das posições dos íons dentro de um material, via transformada de Fourier [2].

A difusão é um fenômeno muito comum na natureza e, em geral, ocorre quando um sistema se encaminha para o estado de equilíbrio. Em um processo de difusão num conjunto de elementos que se movem – átomos, moléculas, produtos químicos, células, animais, etc. – cada elemento realiza uma trajetória randômica. Como resultado deste movimento individual altamente irregular, o conjunto se difunde. Num nível macroscópico, este comportamento coletivo, contrastando com o movimento individual microscópico, apresenta grande regularidade e segue leis dinâmicas bem definidas. A formulação estocástica destes fenômenos de transportes em termos de um caminho aleatório, bem como a descrição através da equação de difusão são dois conceitos fundamentais na teoria de difusão em geral. Além

disso, a dependência linear no crescimento temporal do deslocamento quadrático médio, $\langle x^2(t) \rangle \propto t$, é uma característica do movimento browniano e, portanto, da difusão usual [3].

Em contraste, a difusão anômala, em geral, tem como característica o crescimento não linear da variância no decorrer do tempo, ou seja, a difusão será considerada anômala se houver desvio no comportamento enunciado no parágrafo anterior. A difusão anômala tem atraído a atenção de muitos pesquisadores nos últimos anos e, graças a sua universalidade, é alvo de numerosos estudos tanto teóricos como experimentais. Em particular, ela desenvolve um papel fundamental na análise de uma grande classe de sistemas tais como difusão em plasmas [4], difusão em fluidos turbulentos [5,6], transporte de fluidos em meios porosos [7], difusão em fractais [8], difusão anômala em superfícies líquidas [9], e análise de histogramas de batidas do coração em indivíduos saudáveis [10], entre outros sistemas físicos. Na descrição do comportamento anômalo, o crescimento da variância pode ser do tipo lei de potência

$$\langle (\Delta x)^2 \rangle \propto t^\eta, \quad (1)$$

ou apresentar outro padrão, como o crescimento logarítmico por exemplo. Sob este ponto de vista, quando $\eta > 1$, temos um processo superdifusivo, $\eta < 1$, um processo subdifusivo e para $\eta = 1$ uma difusão usual [3].

Desta forma, a caracterização do procedimento que utilizamos aqui pode ser representado pelo fluxograma da Fig. 1. Os resultados obtidos experimentalmente para um dado sistema eletrodo – material podem ser analisados utilizando um modelo matemático exato, baseado em argumentos físicos plausíveis que prevê as curvas de impedância teórica $Z_t(\omega)$, ou por um circuito equivalente relativamente empírico, cuja impedância é denotada por $Z_{ce}(\omega)$. Em ambos os casos, os parâmetros podem ser estimados e comparados com o resultado experimental $Z_{exp}(\omega)$, afim de extrair os valores de propriedades físicas de interesse do sistema [11].

Assim, o principal objetivo deste trabalho é determinar a contribuição dos íons sobre as medidas de impedância elétrica, onde a utilização da equação de difusão de ordem fracionária, responsável por interpretar o caráter anômalo atribuído à mobilidade iônica no regime de baixa frequência será investigada. De fato, a resposta elétrica anômala pode ser encontrada em diversos sistemas tais como eletrodos fractais [12], óxido de irídio nanoestruturado [13] e água [14]. Para compreendermos este comportamento anômalo,

diversos modelos têm sido propostos como, por exemplo, extensão do modelo de Warburg [15,16] e equações de difusão de ordem fracionária juntamente com a equação de Poisson.

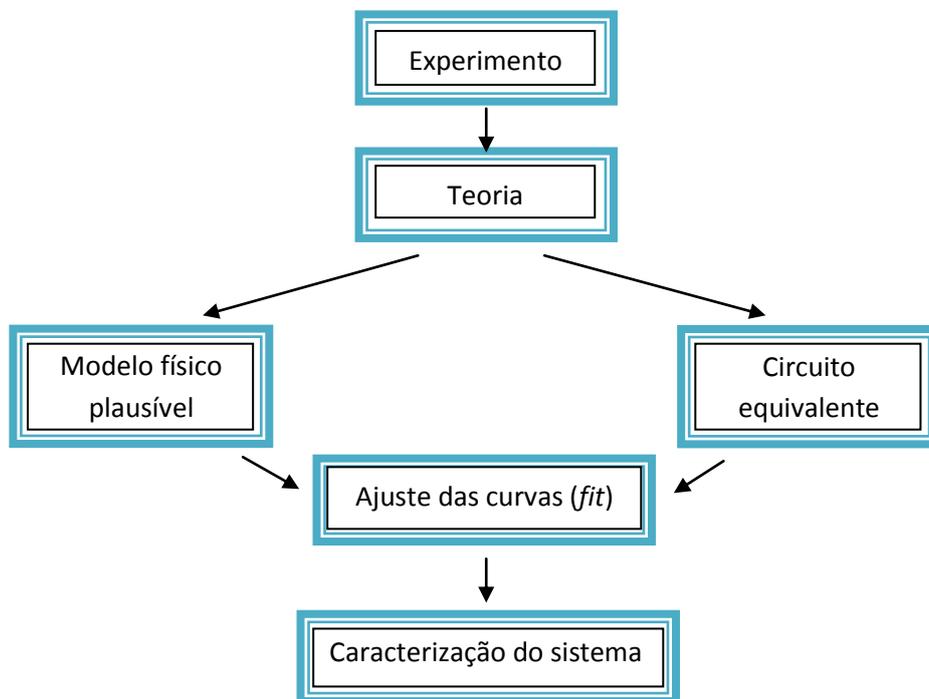


Fig.1 – Fluxograma contendo as etapas de caracterização de um sistema material – eletrodo.

Nesta dissertação, no Cap. 1 realizamos uma breve revisão sobre impedância elétrica, abordando circuitos simples contendo elementos tais como resistores, capacitores e indutores conectados em série a uma fonte de tensão alternada, e introduzimos os conceitos e aplicações fundamentais da técnica de espectroscopia de impedância elétrica. No final do capítulo, discutimos alguns tipos de circuitos equivalentes e suas possíveis interpretações para os resultados experimentais, através de circuitos contendo dois RC 's em série, um representando os efeitos de superfície e o outro atribuído aos efeitos de volume, e também a utilização do CPE (*Constant Phase Element*) apresentando os ajustes para cada tipo de circuito. No Cap. 2, desenvolvemos a análise teórica das curvas de impedância para três situações distintas, baseando-se nas soluções das equações de difusão usual acoplada a equação de Poisson. As soluções são obtidas considerando um *slab* de espessura d preenchido por um líquido isotrópico, com o eixo z do referencial cartesiano perpendicular às superfícies que delimitam a amostra em $z = \pm d/2$. Nestes cálculos, assumimos que no equilíbrio termodinâmico o líquido contém uma densidade N de íons positivos e negativos, uniformemente distribuídos. A presença de uma tensão externa perturba o sistema e ocorre uma redistribuição dos íons no

interior da amostra, permanecendo globalmente neutro, mas localmente carregada [17]. Na primeira situação, consideramos que os íons no interior da amostra possuam o mesmo coeficiente de difusão, ou seja, que os íons tenham a mesma mobilidade $D_p = D_m = D$, onde os subíndices p e m indicam as partículas positivas e negativas, respectivamente. Em seguida, uma generalização dos resultados obtidos para o caso no qual a mobilidade dos íons positivos é diferente dos negativos é apresentada. Podemos verificar que esta nova condição é responsável por um novo *plateau* no regime de baixa frequência, para a parte real da impedância elétrica da nossa célula. Finalmente, a influência do fenômeno de adsorção sobre as medidas de espectroscopia de impedância é considerada. Esta análise é realizada assumindo que os íons tenham o mesmo coeficiente de difusão e os eletrodos são perfeitamente bloqueantes [17]. Quando levado em conta o fenômeno de adsorção, encontramos que no limite de baixa frequência, ele é responsável por um aumento na parte real da impedância da célula, diferentemente do modelo de Debye que apresenta apenas um *plateau*, associado à resistência R da amostra, no mesmo limite. No Cap. 3, descrevemos detalhadamente todo o procedimento experimental utilizado para a realização das medidas. Adotamos um intervalo de frequência entre 10MHz a 30MHz , a espessura $d = 1,00\text{mm}$ e os eletrodos com área superficial $S = 3,14\text{cm}^2$. Usamos dois tipos de contatos elétricos: um de latão e o outro de aço inoxidável. É importante mencionar que fizemos a medida do pH de nossa amostra (água Milli-Q) simultaneamente com a medida elétrica. Todas as medidas foram realizadas em uma temperatura $T \sim 300\text{K}$. No Cap. 4 apresentamos um modelo fenomenológico baseado em equações diferenciais de ordem fracionária com as condições de contorno dada em termos de equações integrais para modelarmos os processos que são originados da interação entre a superfície e o volume. Obtemos para este modelo uma expressão teórica para a impedância Z e comparamos com as medidas experimentais descritas no Cap. 3. A concordância entre o modelo e os dados nos sugere que a dinâmica dos íons é governada por equações não usuais como as equações fracionárias, tendo as condições de contorno um efeito importante. Com estes resultados temos evidências que a dinâmica desses íons apresenta uma difusão anômala, fato este que é encontrado em outros sistemas como os descritos nas Refs. [3 – 10, 12 - 14]. A última parte é dedicada às conclusões e perspectivas.

Capítulo 1 – Impedância elétrica, técnica de espectroscopia de impedância e descrições.

Neste capítulo apresentaremos uma breve discussão sobre impedância elétrica, abordando os circuitos contendo resistores, indutores, e capacitores ligados em série ou em paralelo, em circuitos de corrente alternada. Deixaremos para os capítulos que seguem uma discussão mais detalhada sobre os modelos baseados em equações de difusão. Dessa forma, esperamos facilitar a compreensão dos dados experimentais obtidos através da técnica de espectroscopia de impedância (EI).

1.1 – Impedância elétrica

1.1.1 Resistores em circuito AC

Consideremos um circuito simples contendo apenas uma resistência R ligada em série com um gerador AC, mostrado na Fig. 1.1. Em qualquer instante, a soma algébrica das tensões em um circuito fechado deve ser igual à zero (Lei das malhas de Kirchhoff). Portanto, $\Delta V = \Delta V_R = \Delta V_{max} \text{sen}(\omega t)$ onde ΔV_R é a tensão instantânea através do resistor. Logo, a corrente instantânea através do resistor é:

$$i_R = \frac{\Delta V_R}{R} = \frac{\Delta V_{max}}{R} \text{sen}(\omega t) = I_{max} \text{sen}(\omega t), \quad (1.1)$$

onde I_{max} é a corrente máxima, e a tensão instantânea através do resistor fica $\Delta V_R = I_{max} R \text{sen}(\omega t)$ [18].

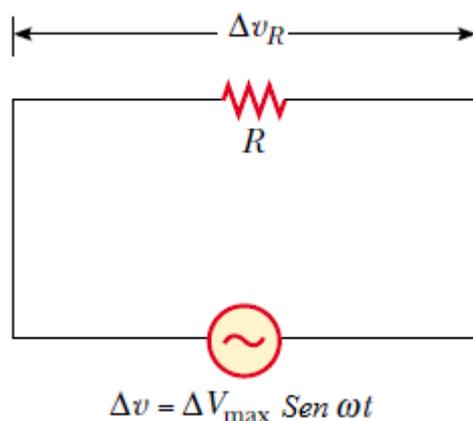


Fig. 1.1 – Resistência R conectada em série com um gerador de AC [18].

Agora vamos analisar a curva da corrente i por tempo t apresentada na Fig. 1.2 (a). No ponto a , a corrente apresenta um valor máximo em uma direção, arbitrariamente chamada de direção positiva. Entre os pontos a e b , a corrente está diminuindo em magnitude, mas ainda está na região positiva. Em b , o valor da corrente é momentaneamente nulo, e ela então começa a aumentar, embora na região negativa entre os pontos b e c . No ponto c , a corrente alcança seu máximo valor na direção negativa, ou na parte inferior do gráfico. Ainda na Fig. 1.2 (a), a corrente e a tensão estão completamente em fase uma em relação à outra, pois elas possuem a mesma dependência temporal $\text{sen}(\omega t)$ e alcançam seus máximos valores em um mesmo tempo t . Então podemos afirmar que, para uma tensão do tipo sinusoidal, a corrente em um resistor está sempre em fase com a tensão através do resistor.

Um diagrama fasorial pode ser utilizado para representar a relação entre a corrente e a tensão para um mesmo valor de tempo t conforme apresentado na Fig. 1.2 (b). Os comprimentos das setas correspondem às amplitudes ΔV_{\max} e a I_{\max} , e giram com uma velocidade angular, ω , no sentido anti-horário em relação à origem, e sua componente vertical oscila sinusoidalmente no tempo. Note que o valor médio da corrente, considerando apenas um ciclo, é zero, entretanto o seu valor eficaz, i.e., o seu valor quadrático médio não é nulo, e a direção da corrente não tem efeito sobre o comportamento do resistor [18].

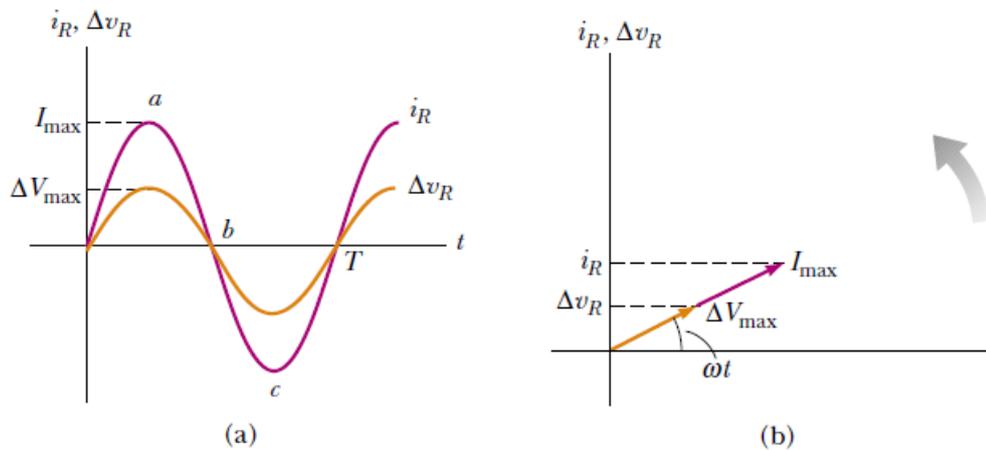


Fig. 1.2 – (a) Representação da corrente i_R e da tensão V_R através de um resistor como função do tempo. (b) Diagrama fasorial mostrando que a corrente e a tensão estão em fase em um circuito puramente resistivo [18].

1.1.2 Indutores em circuito AC

Agora consideraremos um circuito contendo apenas um indutor conectado aos terminais de um gerador AC, como está ilustrado na Fig. 1.3.

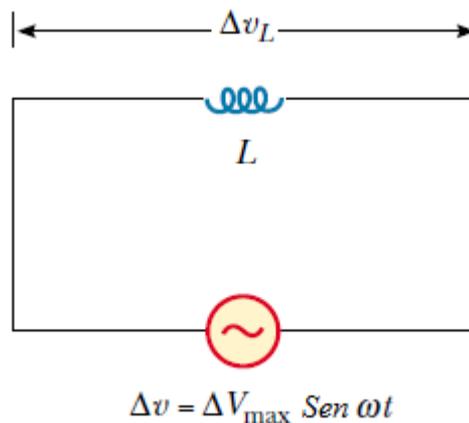


Fig. 1.3 – Circuito contendo um indutor ligado em série com um gerador de AC [1].

Se $\Delta V_L = \varepsilon_L = -L (di/dt)$ é a tensão instantânea auto induzida através do indutor, então aplicando a lei das malhas de Kirchhoff ao circuito da Fig. 1.3, temos $\Delta V + \Delta V_L = 0$, ou utilizando o valor de ΔV_L ficamos com:

$$\Delta V - L \frac{di}{dt} = 0. \quad (1.2)$$

Como $\Delta V = V_{max} \text{sen}(\omega t)$, podemos resolver a eq. (1.2) para di , resultando em

$$di = \frac{\Delta V_{max}}{L} \text{sen}(\omega t) dt, \quad (1.3)$$

e, conseqüentemente, integrando a eq. (1.3), obtemos uma expressão para a corrente instantânea no indutor em função do tempo

$$i = \frac{\Delta V_{max}}{L} \int \text{sen}(\omega t) dt = -\frac{\Delta V_{max}}{\omega L} \text{cos}(\omega t). \quad (1.4)$$

Utilizando a seguinte identidade trigonométrica $\text{cos}(\omega t) = -\text{sen}(\omega t - \pi/2)$, a eq. (1.4) pode ser reescrita na forma

$$i = \frac{\Delta V_{max}}{\omega L} \text{sen}(\omega t - \pi/2). \quad (1.5)$$

Comparando este resultado com a forma da tensão fornecida pelo gerador $\Delta V = \Delta V_{max} \text{sen}(\omega t)$, concluímos que a corrente e a tensão estão defasados de $\pi/2 \text{ rad}$ ou 90° entre si, e que a corrente está atrasada em relação à tensão, diferentemente do caso puramente resistivo, onde estavam em fase.

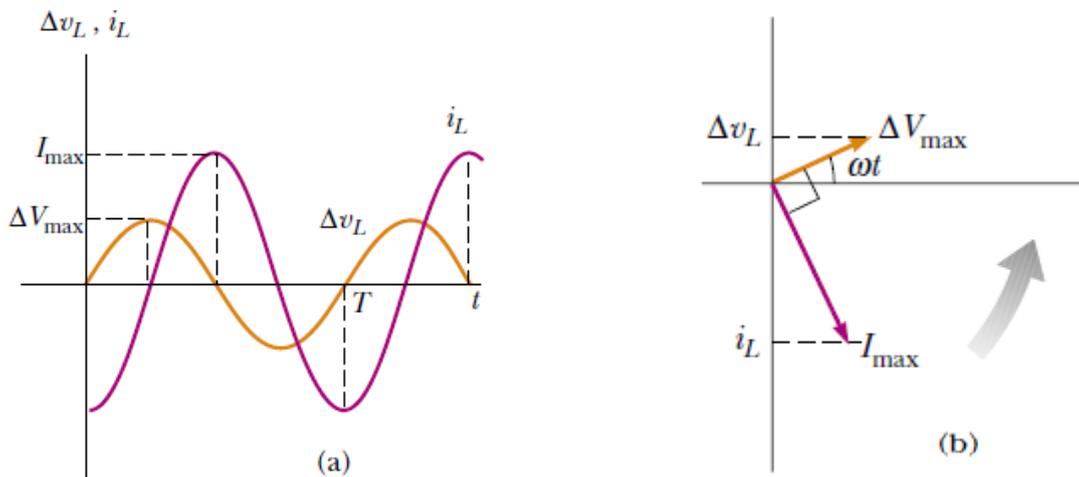


Fig. – 1.4 (a) Representação da corrente e tensão através de um indutor em função do tempo. A corrente permanece atrasada de 90° em relação à tensão. (b) Diagrama fasorial girando com uma velocidade angular ω no sentido anti-horário [18].

Da eq. (1.4) nós observamos que a corrente em um circuito indutivo alcança seu valor máximo quando $\text{cos}(\omega t) = -1$:

$$I_{max} = \frac{\Delta V_{max}}{\omega L} = \frac{\Delta V_{max}}{X_L}, \quad (1.6)$$

onde a quantidade X_L é denominada de reatância indutiva. Reatância indutiva, assim como resistência, tem sua unidade expressa em Ohms (Ω). Entretanto, ao contrário de resistências, a reatância depende da frequência tal como das características do indutor (tamanho e forma) [18, 19]. Em particular, $X_L \rightarrow 0$ para $\omega \rightarrow 0$, conforme seria de se esperar: para corrente contínua (sem variação de fluxo), o indutor se comporta como um curto-circuito. Para $\omega \rightarrow \infty$, $X_L \rightarrow \infty$: variações rápidas são bloqueadas [20].

1.1.3 Capacitores em circuito AC

Por último, antes de utilizarmos combinações desses elementos, vamos analisar um circuito puramente capacitivo, que consiste apenas de um capacitor ligado em série com um gerador AC, como pode ser visualizado na Fig. 1.5.

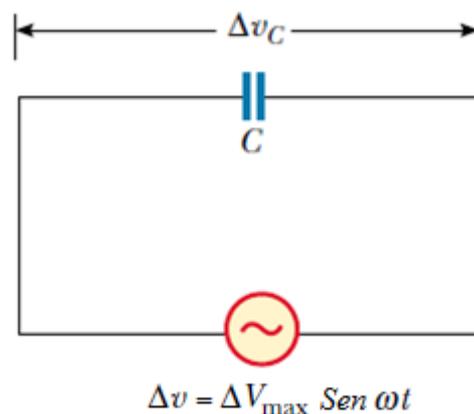


Fig. 1.5 - Circuito puramente capacitivo [18].

Aplicando novamente a lei de Kirchhoff ao circuito da figura acima, resulta em $\Delta V - \Delta V_C = 0$, ou $\Delta V = \Delta V_C = \Delta V_{max} \text{ sen}(\omega t)$, onde ΔV é a tensão fornecida pelo gerador AC, e ΔV_C é a tensão instantânea através do capacitor C . Sabemos a partir da definição de capacitância que $C = q/\Delta V_C$ e conseqüentemente

$$q = C \Delta V_{max} \text{ sen}(\omega t), \quad (1.7)$$

onde q é a carga armazenada no capacitor. Tomando a definição de corrente como $i = dq/dt$, podemos diferenciar a eq. (1.7) para obtermos a corrente instantânea que circula no circuito i_C ,

$$i_C = \frac{dq}{dt} = \omega C \Delta V_{max} \cos(\omega t). \quad (1.8)$$

Utilizando a identidade trigonométrica $\cos(\omega t) = \text{sen}(\omega t + \pi/2)$, nós podemos expressar a eq. (1.8) em uma forma alternativa, a fim de compararmos com a expressão que envolve a tensão instantânea no capacitor ΔV_C

$$i_C = \omega C \Delta V_{max} \text{sen}(\omega t + \pi/2). \quad (1.9)$$

Desta forma, concluímos que a corrente está $\pi/2 \text{ rad}$ ou 90° fora de fase com a tensão através do capacitor. A Fig. 1.6 (a) mostra a corrente e a tensão ambas em função do tempo t , demonstrando que i_C atinge seu valor máximo em um quarto de ciclo antes do que ΔV_C atinja o seu máximo valor.

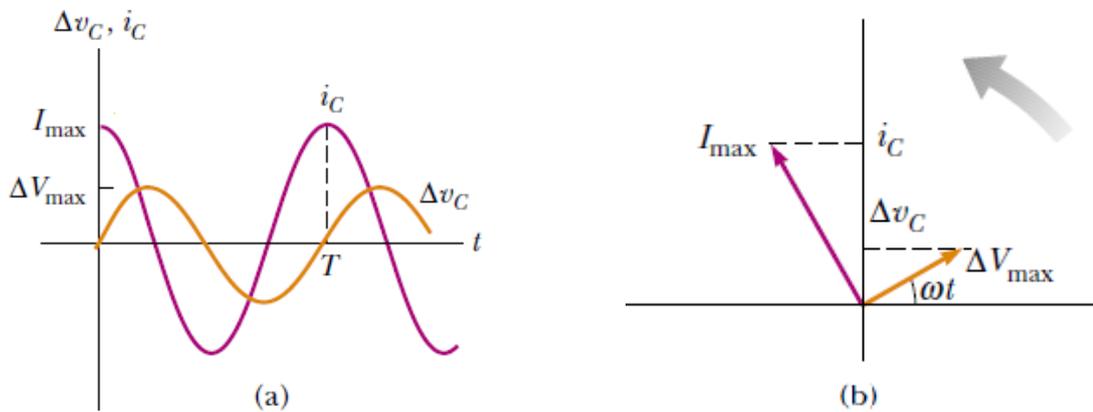


Fig. - 1.6 (a) Gráficos da corrente i_C e da tensão ΔV_C instantâneas através de um capacitor como funções no tempo. (b) Diagrama fasorial mostrando que a tensão em um circuito puramente capacitivo está atrasada em relação a corrente [18].

Da eq. (1.8), nós podemos verificar que o valor máximo da corrente acontece para $\cos(\omega t) = 1$. Logo, $I_{max} = \omega C \Delta V_{max}$, que também pode ser reescrita na forma:

$$I_{max} = \frac{\Delta V_{max}}{X_C}, \quad (1.10)$$

onde a quantidade X_C é denominada reatância capacitiva, expressa algebricamente por $X_C = 1/\omega C$, e também possui a mesma unidade que a reatância indutiva, X_L , dada em Ohms (Ω) [18]. Notamos que se $\omega \rightarrow 0, X_C \rightarrow \infty$: as placas do capacitor estão isoladas uma da outra (circuito aberto). Para $\omega \rightarrow \infty, X_C \rightarrow 0$: variações rápidas são transmitidas [20].

1.1.4 Determinação da impedância em circuito R-L

Nesta e na próxima subseção, realizamos o cálculo da impedância elétrica, Z , para dois tipos de circuitos envolvendo um resistor R ligado em série com um indutor L (circuito RL), e em nosso último exemplo, consideramos um resistor R conectado em série com um capacitor C (circuito RC), ambos conectados aos terminais de um gerador AC. Para facilitar os cálculos, fizemos uso de notação complexa, pois estamos interessados somente na solução estacionária, desprezando os efeitos transientes. Portanto, todas as grandezas envolvidas oscilam com uma mesma frequência ω , tornando vantajoso o emprego da notação complexa, na qual a dependência temporal é escrita na forma $e^{i\omega t}$. Logo, se tomarmos a derivada de qualquer grandeza complexa em relação ao tempo, basta multiplicarmos por $i\omega$ [20], onde i é a unidade imaginária $\sqrt{-1}$.

$$\frac{d}{dt} = i\omega. \quad (1.11)$$

Consideremos agora o circuito RL em corrente alternada, esboçado na Fig. 1.7

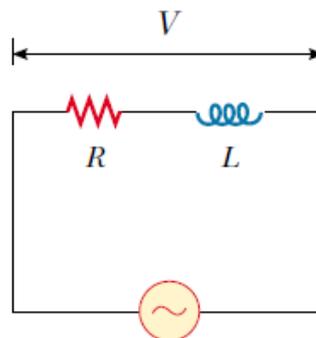


Fig. 1.7 – Circuito RL com gerador AC.

Para este circuito nós temos:

$$V = RI + L \frac{dI}{dt}. \quad (1.12)$$

Desta forma, podemos reescrever a eq. (1.12) na forma $V = RI + i\omega LI$, onde utilizamos a definição dada pela eq. (1.11). Logo, a razão de V/I nos fornece

$$\frac{V}{I} = Z = R + i\omega L, \quad (1.13)$$

onde Z é conhecido como impedância complexa, tendo sua parte real expressa por R , e sua parte imaginária definida por ωL , que denominamos anteriormente por reatância indutiva $X_L = \omega L$. A relação $V = ZI$ é uma generalização complexa da lei de Ohm, $V = RI$.

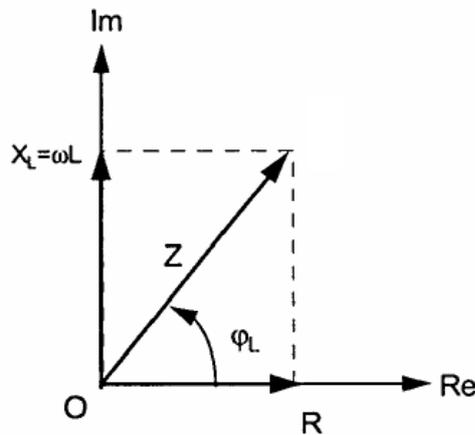


Fig.1.8 – Representação no plano complexo da impedância do circuito RL [20].

Na Fig. 1.8, temos que o módulo da impedância é $|Z| = \sqrt{R^2 + (\omega L)^2}$ e o ângulo de fase $\varphi_L = \text{tg}^{-1}(\omega L/R)$. Observando que se $R \rightarrow 0$, $\varphi_L \rightarrow \text{tg}^{-1}(\infty) = \pi/2$, nos conduzindo ao resultado para o caso puramente indutivo já obtido na subseção 1.1.2, mostrando que a corrente está atrasada de 90° em relação a tensão.

1.1.5 Determinação da impedância em circuito R-C

Em nosso último exemplo, podemos escrever a seguinte expressão para o circuito da Fig. 1.9: $V = q/C + RI$, e conseqüentemente derivando em relação ao tempo, obtemos:

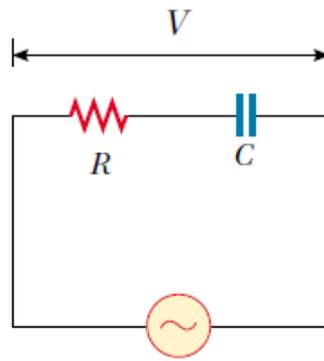


Fig. 1.9 – Circuito RC com gerador de AC.

$$\frac{dV}{dt} = i\omega V = \frac{I}{C} + R \frac{dI}{dt} = i\omega \left(\frac{1}{i\omega C} + R \right) I, \quad (1.14)$$

e a razão V/I fica então na seguinte forma:

$$\frac{V}{I} = Z = R - \frac{i}{\omega C} = R - iX_C, \quad (1.15)$$

onde a quantidade $1/\omega C$ é reatância capacitiva do circuito, definida anteriormente por X_C . Assim, a parte real da impedância Z é a resistência R e sua parte imaginária é dada por $-X_C$, como pode ser visualizado na Fig.1.10.

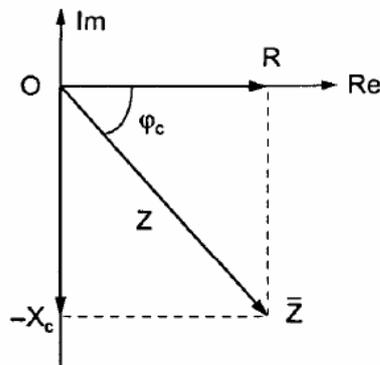


Fig.1.10 - Representação no plano complexo da impedância do circuito RC [20].

Portanto, o módulo da impedância Z é escrita na forma $|Z| = \sqrt{R^2 + 1/(\omega C)^2}$, e o ângulo de fase sendo igual a $\varphi_c = \text{tg}^{-1} = (1/\omega RC)$. Se considerarmos que a corrente que percorre o circuito RC seja escrita na forma:

$$i(t) = \text{Re} \left(\frac{V}{Z} e^{i(\omega t + \varphi_c)} \right), \quad (1.16)$$

verificamos que a fase da corrente está adiantada em relação à da voltagem por um ângulo φ_C , que para $R \rightarrow 0$, $\varphi_C = \pi/2$ voltando no caso puramente capacitivo, como pode ser constatado na eq. (1.17),

$$i(t) = \frac{V}{\sqrt{R^2 + 1/(\omega C)^2}} \cos(\omega t + \varphi_C). \quad (1.17)$$

Decorre das leis de Kirchhoff, que impedâncias se combinam em série ou em paralelo como se fossem resistências, fato muito útil para calcularmos a impedância de circuitos elétricos contendo elementos que não estejam simplesmente ligados em série [20].

Finalizando esta seção, construiremos uma tabela relacionando cada tipo de circuito com seus respectivos valores de impedância Z e ângulo de fase φ , de uma maneira bem compacta.

Elementos de circuito	Impedância $Z(\text{Ohm})$	Ângulo de fase $\varphi(^{\circ})$
Resistência	R	0
Capacitor	X_C	-90
Indutor	X_L	+90
Circuito RC	$\sqrt{R^2 + X_C^2}$	Negativo, entre -90 e 0
Circuito RL	$\sqrt{R^2 + X_L^2}$	Positivo, entre 0 e 90

Tabela 1.1 – Valores de impedância e ângulos de fase para alguns tipos de circuitos.

Com relação ao valor do ângulo de fase ser positivo ou negativo, está relacionado se a tensão está adiantada ou atrasada em relação a corrente no circuito.

1.2 – Espectroscopia de impedância elétrica

1.2.1 Contexto histórico

Espectroscopia de impedância (EI) é um termo geral que implica na medida de baixo sinal da resposta elétrica linear de um sistema em interesse (incluindo os efeitos dos eletrodos), onde posteriormente realizamos a análise dos resultados que nos fornece informações importantes sobre as propriedades físico-químicas do sistema. A análise dos dados é geralmente realizada no domínio da frequência, embora algumas vezes também possa ser realizada no domínio do tempo, que através de transformada de Fourier, volta ao domínio de frequência [21].

Desde que a espectroscopia de impedância trata diretamente com quantidades complexas, sua história realmente começa com a introdução da impedância na engenharia elétrica dada por Oliver Heaviside em 1880. Seu trabalho foi logo estendido por A.E. Kennely e C.P. Steinmetz para incluir diagramas vetoriais e representação complexa. Não demorou muito para que vários pesquisadores neste campo começassem fazer uso do diagrama de Argand dos matemáticos fazendo gráficos da admitância (designação genérica de admitância ou de impedância [5]) no plano complexo, com a frequência sendo uma variável implícita. Exemplos na engenharia elétrica foram o diagrama círculo introduzido por C.W. Carter e o diagrama de impedância Smith-Chart de P.H. Smith. Estes modelos foram rapidamente seguidos no campo da resposta dielétrica pela introdução em 1941 do diagrama Cole-Cole: um gráfico que contem ϵ'' no eixo y (ou imaginário) *versus* ϵ' no eixo x (ou real). Tais representações no plano complexo são amplamente utilizadas para representações bidimensionais da resposta elétrica de todos os quatro tipos de admitâncias: função módulo M , impedância Z , admitância Y e permissividade dielétrica ou constante dielétrica complexa ϵ . Finalmente, a perspectiva tridimensional que envolve um eixo adicional de $\log f$ (Hz) foi introduzido à área de EI por J.R. Macdonald e seus colaboradores em 1981; estas representações permitem uma visualização completa das grandezas físicas envolvidas em um único gráfico [21].

1.2.2 Aplicações

Neste momento apresentamos algumas das aplicações da técnica de EI, que vêm sendo utilizadas atualmente. A EI é uma técnica de grande utilidade para os profissionais e estudantes de pós-graduação, com especialização nas áreas de física, físico-química ou ciências dos materiais, que necessitam caracterizar o comportamento elétrico de materiais sólidos ou líquidos (iônicos, semicondutores e dielétricos) e dispositivos eletrônicos [23]. Verificamos que uma análise completa de EI comumente envolve mais do que um simples conjunto de medidas de imitância vs frequência. Frequentemente, a caracterização completa requer que tais conjuntos de medidas sejam realizadas sobre um intervalo de temperatura e/ou outras variáveis experimentais controladas externamente, como por exemplo, a concentração de sal (íons) na amostra. A caracterização através da técnica de EI pode ser utilizada para obtermos informações sobre uma grande variedade de materiais, tais como: cerâmicas, ferritas magnéticas, polímeros, baterias secundárias e células combustíveis. Outras importantes aplicações da técnica, não discutidas em nosso trabalho, têm sido realizadas na área biológica, tais como estudos de polarização através de membranas celulares e em tecidos animais e vegetais. As aplicações da técnica não estão limitadas a imitância elétrica, mas podemos também utilizar nas medidas de imitância mecânica ou acústica [21].

1.2.3 Definições e funções Correlacionadas a Z

Impedância é um conceito mais geral do que resistência, pois leva em conta a diferença de fase, e se tornou um conceito fundamental e essencial principalmente na engenharia elétrica. Geralmente, utilizamos a notação complexa para representar a função impedância, que é definida por $Z = a + ib$, onde $i = \sqrt{-1} = e^{i\pi/2}$ indica uma rotação no sentido anti-horário por $\pi/2$ rad relativo ao eixo x . Então, a parte real de Z , a , está na direção do eixo real x , e a parte imaginária b está ao longo do eixo imaginário y . A impedância pode ser representada em um plano xy onde podemos utilizar tanto as coordenadas retangulares ou polares, para definirmos suas partes real e imaginária, e o valor do módulo de Z , como pode ser visualizado na Fig. 1.11 [11]. Desta forma, escrevemos:

$$\text{Re}(Z) = Z' = |Z|\cos(\theta) \quad \text{e} \quad \text{Im}(Z) = Z'' = |Z|\text{sen}(\theta), \quad (1.18)$$

com o ângulo de fase

$$\theta = \operatorname{tg}^{-1}(Z''/Z') \quad (1.19)$$

e o módulo

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}. \quad (1.20)$$

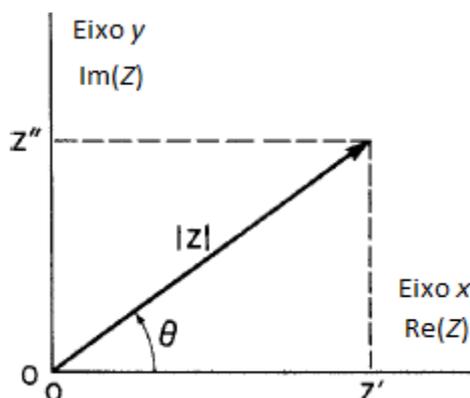


Fig. 1.11 – A impedância Z representada como um vetor planar utilizando coordenadas retangular e polar [11].

Na forma polar, Z pode ser agora escrita como $Z(\omega) = |Z|e^{i\theta}$, que pode ser convertida na forma retangular por meio da utilização da relação de Euler $e^{i\theta} = \cos(\theta) + i\operatorname{sen}(\theta)$. Em geral, Z é esboçada em função da frequência f , como definido acima. Convencionalmente EI consiste da medida de Z como uma função de f ou de ω sobre um determinado intervalo de frequência. É da estrutura resultante da resposta de $Z(\omega)$ vs. ω que nós obtemos informações sobre as propriedades elétricas de todo o sistema eletrodo – material [11]. Consideraremos que a resposta do sistema seja linear, ou seja, que a amplitude da tensão aplicada V é menor do que a voltagem térmica, $V_T \equiv RT/F \equiv k_B T/e$, e tem o seu valor em torno de 25mV na temperatura de 25°C [11]. Nos capítulos em que fizemos as abordagens teóricas, mostraremos que as equações diferenciais básicas que governam a resposta elétrica do sistema tornam-se lineares com uma excelente aproximação. Aqui k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta, e é a carga do elétron, R é a constante universal dos gases e F a constante de Faraday.

A impedância só é real quando $\theta = 0$ e então $Z(\omega) = Z'(\omega)$, ocorrendo para casos resistivos puros, como mencionado anteriormente na subseção 1.1.1. Neste caso, a impedância Z é completamente independente da frequência. Existem diversos tipos de

funções relacionadas à impedância Z que com frequência desenvolvem um papel importante na EI. Todas elas podem ser genericamente chamadas de imitâncias. A primeira delas é a admitância, $Y \equiv Z^{-1} \equiv Y' + iY''$. No domínio complexo onde V , i (corrente) e Z são todas grandezas escritas na forma complexa, nós podemos escrever $V = Zi$ ou alternativamente $i = YV$. Também é comum expressar Z e Y em termos elementos resistivos e capacitivos como $Z = R_s(\omega) - iX_s(\omega)$ e $Y = G_p(\omega) + iB_p(\omega)$, onde a reatância $X_s = [\omega C_s(\omega)]^{-1}$, a susceptância $B_p(\omega) = \omega C_p(\omega)$ e G_p é a condutância elétrica. Aqui os subíndices s e p significam em “série” e em “paralelo” respectivamente [11].

As outras duas quantidades são geralmente definidas como função módulo $M = i\omega C_C Z = M' + iM''$ e a constante dielétrica complexa $\varepsilon = M^{-1} = Y/(i\omega C_C) = \varepsilon' - i\varepsilon''$. Nestas expressões $C_C = \varepsilon_0 A/d$ é a capacitância da célula de medida vazia de área A e espessura d , onde ε_0 é a permissividade dielétrica do espaço livre, $8,854 \times 10^{-12} F/m$. As relações entre as nossas quatro funções imitâncias estão resumidas na tabela 1.2, onde o símbolo $\mu = i\omega C_C$.

	M	Z	Y	ε
M	M	μZ	μY^{-1}	ε^{-1}
Z	$\mu^{-1} M$	Z	Y^{-1}	$\mu^{-1} \varepsilon^{-1}$
Y	μM^{-1}	Z^{-1}	Y	$\mu \varepsilon$
ε	M^{-1}	$\mu^{-1} Z^{-1}$	$\mu^{-1} Y$	ε

Tabela 1.2 – Relações entre os quatros tipos de funções imitâncias [11].

A utilização da constante dielétrica complexa foi popularizada particularmente pelo trabalho de Cole e Cole (1941), que foram os primeiros a representar ε no plano complexo.

1.2.4 Circuitos equivalentes

Um modelo físico detalhado de todos os processos que podem ocorrer nas investigações de sistemas do tipo eletrodo – material, pode não estar disponível ou talvez seja muito complicado para justificar sua utilização. Nesta seção mostraremos de forma breve que

os dados obtidos através da técnica de EI podem ser interpretados por circuitos equivalentes constituídos de resistores, capacitores, indutores, e possivelmente de vários elementos de circuitos distribuídos (*distributed circuit element* – DCE) [11]. Como exemplo, vamos considerar uma medida realizada em água Milli - Q e verificar que o comportamento característico de sua curva de impedância elétrica Z , pode ser interpretado por um circuito elétrico contendo dois circuitos RC 's ligados em série. Entretanto, uma dificuldade ao utilizarmos estes circuitos consiste na interpretação mais detalhada entre a relação dos elementos que compõem o circuito e os elementos do sistema físico em consideração.

No primeiro circuito representado na Fig. 1.12, R_B e C_B representam as propriedades do "bulk" e seus valores são determinados através dos dados experimentais. No entanto, R_S e C_S representam as propriedades de superfície, e serão determinados através do melhor ajuste obtido, confrontando a impedância obtida do circuito abaixo com os dados experimentais.

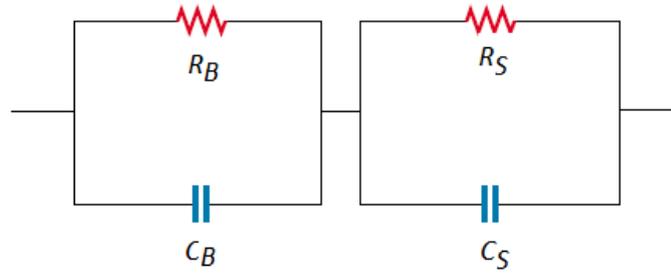


Fig. 1.12 – Circuito equivalente.

O valor da impedância elétrica do circuito mostrado na Fig. 1.12 é $Z = Z_B + Z_S$, onde os valores de Z_B e Z_S são a impedância equivalente da associação em paralelo, podendo ser escritas na seguinte forma:

$$Z_B = \frac{-iR_B\chi_B}{R_B - i\chi_B} \quad \text{e} \quad Z_S = \frac{-iR_S\chi_S}{R_S - i\chi_S}, \quad (1.21)$$

onde $\chi_B = 1/\omega C_B$ e $\chi_S = 1/\omega C_S$. Logo, podemos determinar os valores das partes real e imaginária de Z , em função dos parâmetros resistivos e capacitivos de ajustes.

$$Z' = \frac{R_B\chi_B^2}{\chi_B^2 + R_B^2} + \frac{R_S\chi_S^2}{\chi_S^2 + R_S^2} \quad (1.22)$$

$$Z'' = -\frac{R_B^2\chi_B}{\chi_B^2 + R_B^2} - \frac{R_S^2\chi_S}{\chi_S^2 + R_S^2}. \quad (1.23)$$

O valor de R_B é da ordem de $3,1K\Omega$ (platô) e o valor de C_B nós obtemos através da expressão $C_B = \varepsilon A/d$, onde $\varepsilon = 76\varepsilon_0$, $A = 3,14 \times 10^{-4}m^2$ e $d = 10^{-3}m$, tendo seu valor igual $C_B \sim 2,00 \times 10^{-10}F$ [24].

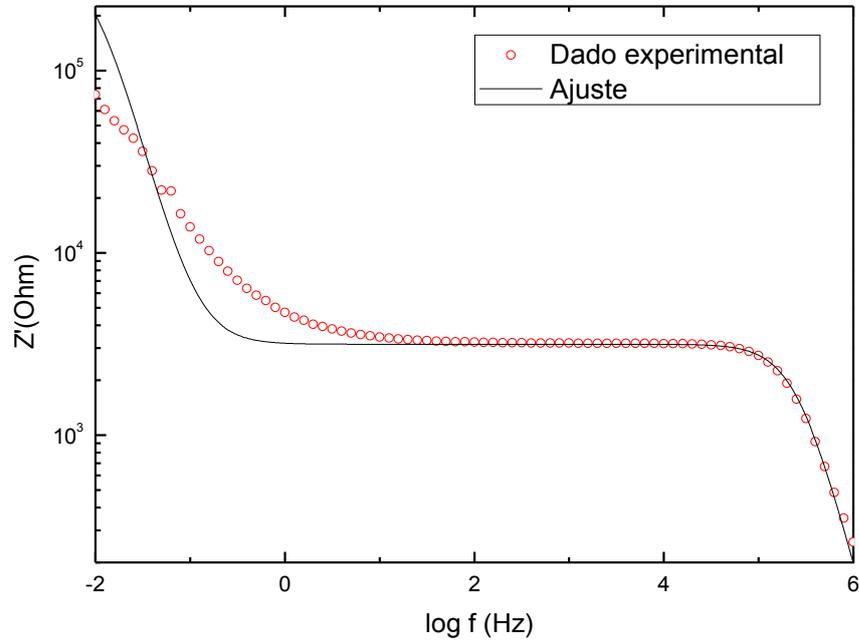


Fig. 1.13 – Ajuste da parte real de Z considerando a associação de dois RC em série.

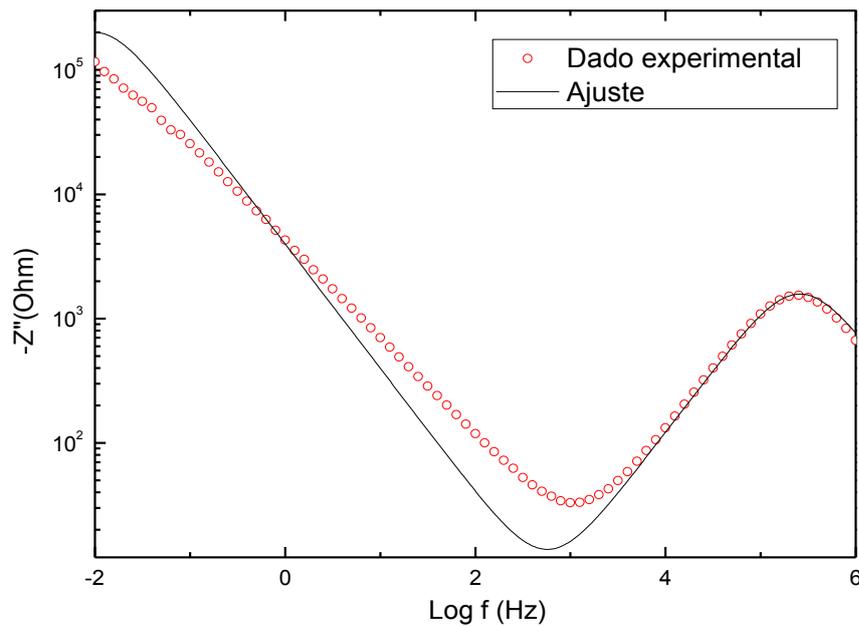


Fig. 1.14 – Ajuste da parte imaginária de Z considerando a associação de dois RC em série.

O ajuste foi realizado a fim de estabelecermos os melhores valores de R_S e C_S que ajustasse o modelo teórico e os resultados experimentais simultaneamente. Os valores encontrados para os ajustes das Figs. 1.13 e 1.14 foram os seguintes: $R_S = 4,0 \times 10^5 \Omega$ e $C_S = 4,0 \times 10^{-5} F$. Estes valores influenciam diretamente na parte de baixa frequência das curvas obtidas através da EI, englobando os fenômenos de superfície do sistema. Claramente, a interpretação física de R_S e C_S não é tão simples. Podemos afirmar que R_S e C_S estão relacionados com a presença dos eletrodos, responsável por um confinamento iônico, ou por uma mudança nas propriedades físicas da água. Entretanto, a razão desta mudança é difícil de modelar [14]. Como os valores relacionados ao volume (“*bulk*”) são fixos, verificamos que os valores predefinidos de R_B e C_B se ajustam muito bem na parte de alta frequência.

Agora iremos substituir a impedância Z_S pela equação que nos fornece a impedância associada a um *CPE* (“*Constant Phase Element*”), sendo escrita na forma:

$$Z_{CPE} = T(i\omega)^{-\nu}. \quad (1.24)$$

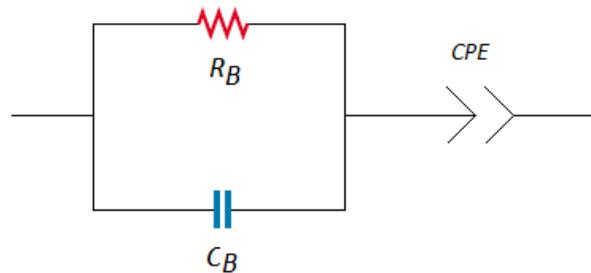


Fig. 1.15 - Circuito envolvendo a impedância Z_B conectada em série com um *CPE*.

Portanto, a nossa expressão para a impedância fica $Z = Z_B + Z_{CPE}$. Lembrando que o número imaginário i pode ser escrito na forma $i = e^{i\pi/2}$, podemos separar novamente as partes real e imaginária da impedância total Z , desta vez com os nossos dois novos parâmetros de ajuste T e ν .

$$Z' = \frac{R_B \chi_B^2}{\chi_B^2 + R_B^2} + T \cos(\nu\pi/2) \omega^{-\nu}, \quad (1.25)$$

e

$$Z'' = -\frac{R_B^2 \chi_B}{\chi_B^2 + R_B^2} - T \sin(\nu\pi/2) \omega^{-\nu}. \quad (1.26)$$

De acordo com este modelo, do ponto de vista elétrico, a interface entre o *bulk* e o eletrodo é descrito por uma impedância superficial, onde T e ν são dois parâmetros fenomenológicos característicos dos eletrodos e da solução, que em nosso caso é a água Milli-Q [14]. O parâmetro ν é definido entre 0 e 1, desta forma dependendo do valor ajustado, a impedância Z_{CPE} terá um comportamento mais característico de um elemento resistivo ou de um elemento capacitivo, considerando os valores extremos. Os valores de R_B e C_B são os mesmos utilizados para o ajuste do circuito equivalente, que foram definidos por meio do aparato experimental. Os valores de T e ν correspondem ao melhor ajuste simultâneo (partes real e imaginária) dos dados ao modelo, e encontramos $T = 2 \times 10^4 \Omega (s/rad)^{-\nu}$, e $\nu = 0,79$. Como pode ser visualizado nas Figs. 1.16 e 1.17, o ajuste considerando a impedância do *CPE* é de fato melhor do que o circuito equivalente, mas também neste caso, a interpretação física dos parâmetros T e ν deve ser conectada aos efeitos que ocorrem entre a superfície e o “*bulk*” [14].

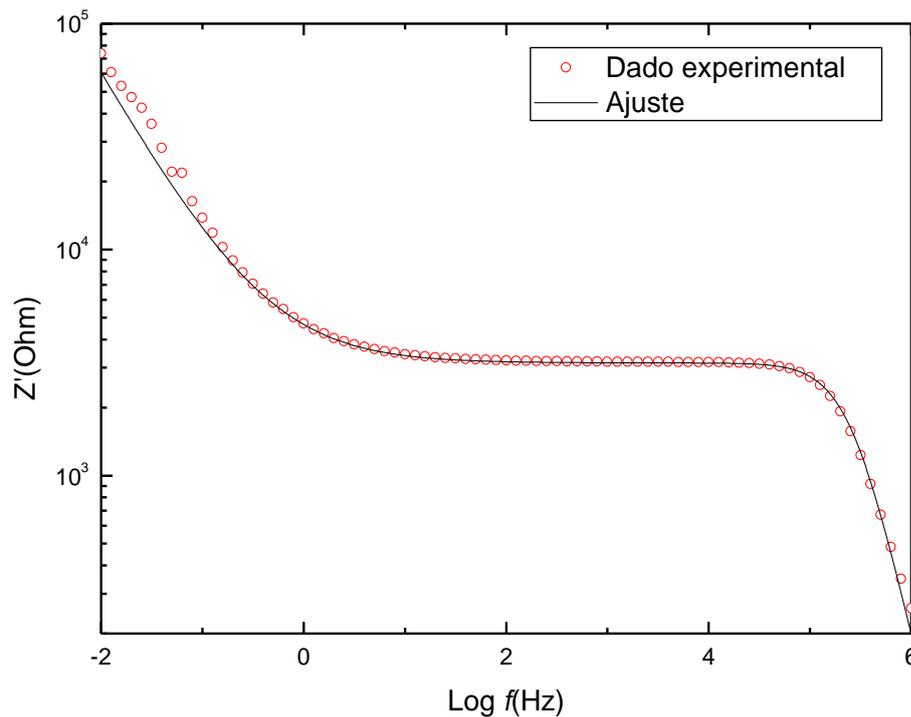


Fig. 1.16 – Ajuste da parte real de Z considerando a associação em série de Z_B e Z_{CPE} .

Todo número complexo Z pode ser escrito na forma: $Z = |Z|e^{i\varphi}$. Comparando esta expressão com a eq. 1.24, nós obtemos $|Z| \rightarrow T/\omega^\nu$, onde se $\nu = 0$, nós temos $|Z| = T$ (circuito puramente resistivo), e se $\nu = 1$, $T = 1/C$ (circuito puramente capacitivo). O expoente ν está conectado ao ângulo de fase φ através da relação: $\nu = -2\varphi/\pi$.

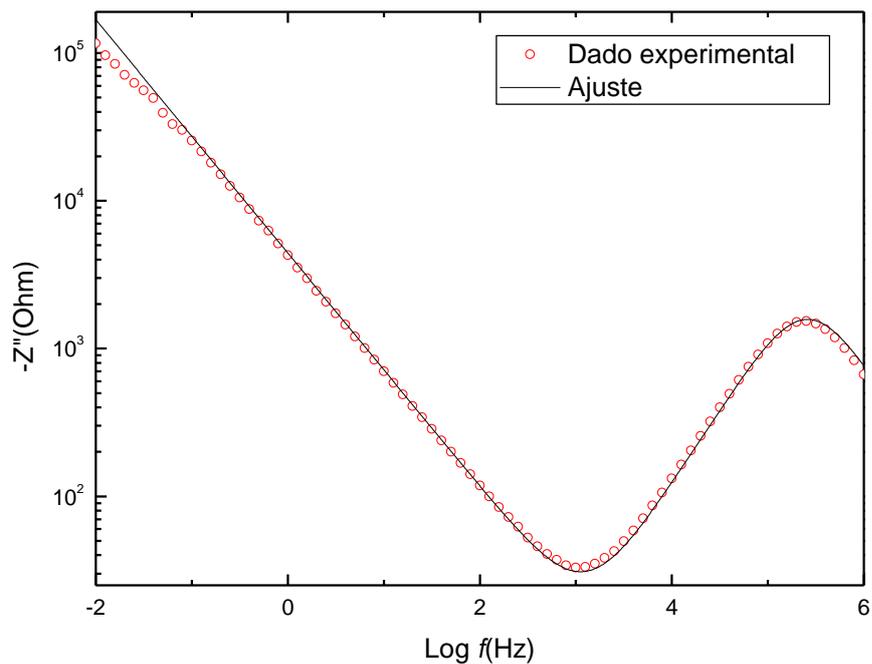


Fig. 1.17 – Ajuste da parte imaginária de Z considerando a associação em série de Z_B e Z_{CPE} .

Em nosso último exemplo de circuito equivalente consideraremos o circuito da Fig. 1.15, mas ao invés de termos apenas um CPE em série com Z_B , faremos a associação de dois CPE 's em paralelo ligados em série com Z_B , como pode ser visualizado na Fig. 1.18.

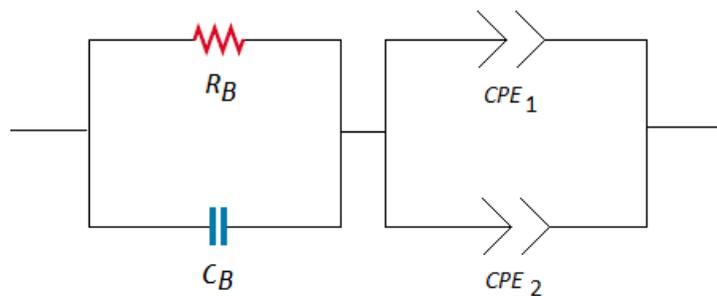


Fig.1.18 – Associação de dois CPE 's em paralelo conectados em série com Z_B .

Esta configuração nos sugere que para a região de interface (eletrodo – “*bulk*”), a associação que melhor ajusta as partes real e imaginária na parte de baixa frequência f , é a combinação de dois CPE 's em paralelo. Como estamos tratando nosso sistema com dois CPE 's, nós teremos quatro parâmetros de ajuste para o dado experimental: T_1 e ν_1 referente ao CPE_1 , e T_2 e ν_2 referente ao CPE_2 . Desta forma, para o “*bulk*” consideramos novamente Z_B como nos circuitos anteriores, tendo seus valores de R_B e C_B determinados através do resultado experimental. As equações para a impedância dos CPE 's são dadas na forma da Eq. 1.24.

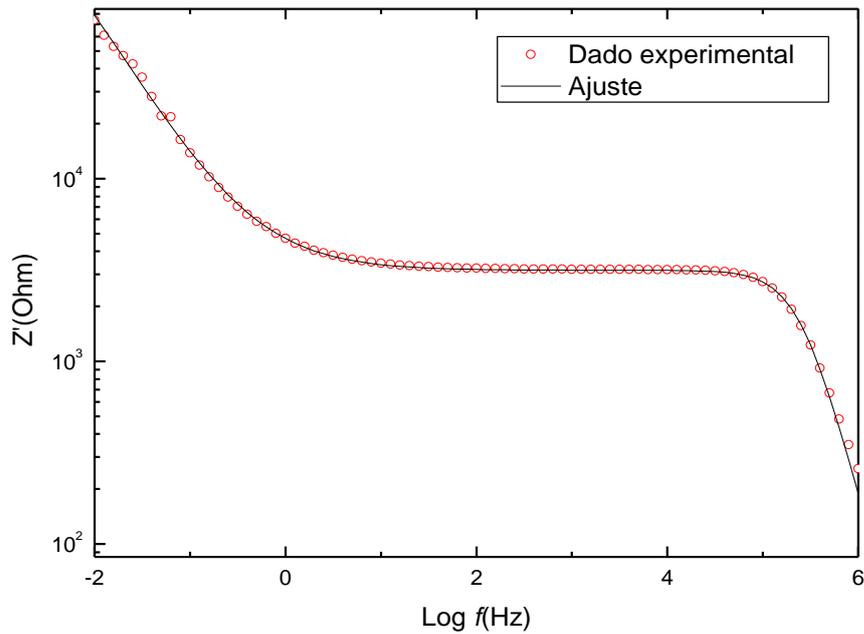


Fig. 1.19 – Ajuste da parte real de Z considerando o circuito da Fig. 1.18.

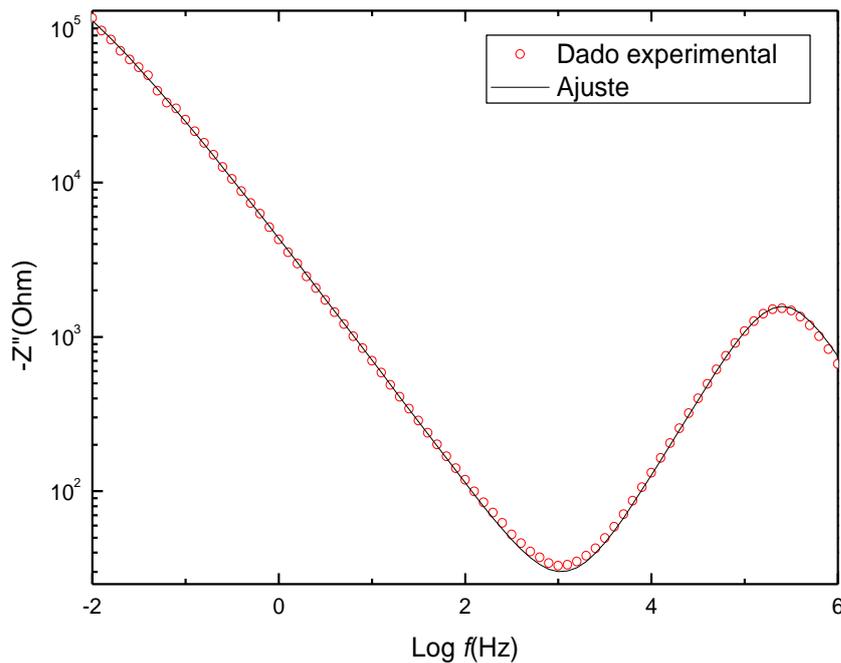


Fig. 1.20 – Ajuste da parte imaginária de Z considerando o circuito da Fig. 1.18.

Notamos através das Figs. 1.19 e 1.20, que o ajuste é bom, principalmente na parte real de Z , onde a curva teórica cobre praticamente todos os pontos. Na parte imaginária, a principal diferença do caso em que temos somente um CPE , aparece na parte de baixa frequência ($f < 0.1\text{Hz}$), onde o ajuste não permanece linear, mas apresenta uma curvatura seguindo o

dado experimental. Os melhores valores encontrados para as variáveis de ajuste foram: $T_1 = 2,09 \times 10^4 \Omega(s/rad)^{-\nu}$ e $T_2 = 15,8 \times 10^4 \Omega(s/rad)^{-\nu}$, $\nu_1 = 0,80$ e $\nu_2 = 0,29$.

1.3 - Discussões

Neste capítulo abordamos o problema da impedância do ponto de vista dos circuitos elétricos considerando três tipos simples de circuitos elétricos conectados a uma fonte de tensão alternada, comumente abordados na maioria dos livros de física. Na sequência, discutimos a técnica de espectroscopia de impedância elétrica utilizada em nosso trabalho, mostrando algumas aplicações, contexto histórico e principalmente a conexão entre os resultados obtidos e os possíveis circuitos equivalentes que podem ser utilizados na interpretação dos resultados. No Cap. 2, vamos obter a forma algébrica da impedância elétrica Z , de uma célula eletrolítica submetida a uma tensão alternada de baixa amplitude, partindo das equações de difusão e Poisson, e abordaremos situações onde os íons no interior da amostra possuem coeficientes de difusão iguais e diferentes, e por fim consideraremos o fenômeno de adsorção - desorção na interface entre o eletrodo e o volume.

Capítulo 2 - Contribuição dos íons nas medidas de espectroscopia de impedância elétrica

Neste capítulo nós vamos analisar a impedância elétrica obtida por meio de equações de difusão, considerando três situações diferentes: em um primeiro momento consideraremos os íons da amostra com o mesmo coeficiente de difusão no interior da amostra, $D_p = D_m = D$, onde o subíndice p está relacionado às cargas positivas, e o subíndice m representa as cargas negativas. Depois consideraremos que os íons terão mobilidades diferentes, $D_p \neq D_m$, e por último, vamos analisar a influência sobre a impedância elétrica do fenômeno de adsorção iônica nas paredes dos eletrodos.

Introdução

A técnica de espectroscopia de impedância elétrica pode ser utilizada para caracterizar materiais líquidos ou sólidos, do ponto de vista elétrico, conforme mencionado no capítulo anterior. Ela consiste em depositar certo material a ser investigado, entre as placas dos eletrodos que limitam a amostra, e submetê-la a uma diferença de potencial oscilatória, e a impedância, Z , da amostra, é medida em função da frequência f , ou da frequência angular $\omega = 2\pi f$. A análise é realizada no limite de pequena amplitude da tensão aplicada, de tal maneira que a resposta da amostra ao sinal externo seja linear. Os detalhes do experimento serão descritos detalhadamente no próximo capítulo.

Da impedância Z , podemos obter sua parte real, $Re\{Z\}$, e imaginária, $Im\{Z\}$, que são quantidades experimentalmente detectáveis. Os parâmetros que caracterizam as propriedades físicas da amostra são o potencial químico equivalente, σ_z , e a constante dielétrica equivalente, ε_z , que são definidos algebricamente por:

$$\sigma_z = \frac{1}{R} \frac{d}{S} \quad \text{e} \quad \varepsilon_z = -\frac{1}{\omega \chi} \frac{d}{S} \quad (2.1)$$

onde R e χ representam as partes real e imaginária da impedância, e d e S são respectivamente a espessura e a área da superfície dos eletrodos.

Geralmente, as propriedades dielétricas da amostra são descritas fazendo-se uso da notação complexa, onde podemos separar as partes real e imaginária, tal como $\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$. A relação entre σ_Z, ε_Z e $\varepsilon', \varepsilon''$ pode ser facilmente determinada. De fato, se a permissividade dielétrica é uma quantidade complexa, a impedância da amostra é definida como:

$$Z = -i \frac{1}{\omega \varepsilon} \frac{d}{S} = -i \frac{1}{\omega (\varepsilon' - i\varepsilon'')} \frac{d}{S}. \quad (2.2)$$

Da eq. (2.2), nós obtemos as partes real e imaginária da impedância Z , que são respectivamente,

$$Re\{Z\} = \frac{\varepsilon''}{\omega(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)} \frac{d}{S} \text{ e } Im\{Z\} = -\frac{1}{\omega} \frac{\varepsilon'}{(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)} \frac{d}{S}. \quad (2.3)$$

Combinando as eqs. (2.3) com as eqs. (2.1), podemos expressar o potencial químico, σ_Z , e a constante dielétrica equivalente, ε_Z , na seguinte forma:

$$\sigma_Z = \omega \frac{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}{\varepsilon''} \text{ e } \varepsilon_Z = \frac{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}{\varepsilon'}. \quad (2.4)$$

Consequentemente, ε' e ε'' podem ser expressos, em termos de σ_Z e ε_Z , respectivamente como se segue,

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon_Z}{1 + \omega^2(\varepsilon_Z/\sigma_Z)^2} \text{ e } \varepsilon'' = \frac{\omega(\varepsilon_Z/\sigma_Z)}{1 + \omega^2(\varepsilon_Z/\sigma_Z)^2} \varepsilon_Z. \quad (2.5)$$

As eqs. (2.5) relembram as equações de Debye para fenômenos de relaxação em dielétricos. O objetivo deste capítulo é analisar a influência dos íons sobre as medidas de espectroscopia de impedância elétrica. No limite de baixa frequência, os íons presentes no líquido contribuem para a corrente elétrica, e consequentemente, para a impedância Z detectada. Diversos modelos têm sido propostos, levando em consideração os efeitos dos íons sobre a resposta elétrica de um líquido. Assumimos que os íons, monovalentes de carga q , são adimensionais e dispersos em um meio homogêneo de constante dielétrica ε , possuam a mesma mobilidade, e que eles não são adsorvidos pelos eletrodos. Os eletrodos bloqueantes são tidos como perfeitos de tal maneira que não haja injeção de carga no sistema. Primeiramente, encontramos a distribuição de íons, quando a tensão externa depende do tempo de uma maneira sinusoidal. Depois que a contribuição iônica da corrente no circuito é medida, a impedância do sistema é obtida [17].

2.1 - Sistema físico e hipóteses básicas

Vamos considerar duas placas paralelas, separadas por uma distância d , e preenchida por um líquido isotrópico. As placas estão dispostas de tal maneira, que são perpendiculares ao eixo z (vertical), posicionadas nas posições $z = \pm d/2$. Assumimos que no equilíbrio termodinâmico, o líquido contém uma densidade de íons N de sinais positivo e negativo, uniformemente distribuídos. Nesta situação, e na ausência do fenômeno de adsorção, o líquido está globalmente e localmente neutro. A presença de uma tensão externa produz uma perturbação na distribuição dos íons no interior do líquido, no sentido que ele ainda permanece globalmente neutro, mas localmente carregado. Supomos que a amostra é submetida a uma voltagem sinusoidal externa de amplitude V_0 e frequência f (Hz) [17].

Denominamos por n_p e n_m , respectivamente, as densidades de íons positivos e negativos, assim podemos escrever $n_p(z, t) = n_m(z, t) = N$, para $V_0 = 0$, e $n_p(z, t) \neq n_m(z, t)$, para $V_0 \neq 0$. Desta forma, a conservação do número de partículas implica em:

$$\int_{-d/2}^{+d/2} n_p(z, t) dz = \int_{-d/2}^{+d/2} n_m(z, t) dz = Nd. \quad (2.6)$$

Assumimos que a amplitude da tensão externa, V_0 , é tal que as densidades de íons só irão diferir sutilmente de N por:

$$n_\alpha = N + \delta n_\alpha(z, t), \quad (2.7)$$

em que $\alpha =$ pode ser p (íon positivo) ou m (íon negativo), e conseqüentemente temos que considerar $\delta n_\alpha(z, t) \ll N$. Supomos, além disso, que o potencial nas paredes dos eletrodos seja $V(\pm d/2, t) = \pm (V_0/2) \exp(i\omega t)$. A eq. (2.6), levando em consideração a eq. (2.7), implica em:

$$\int_{-d/2}^{+d/2} \delta n_p(z, t) dz = \int_{-d/2}^{+d/2} \delta n_m(z, t) dz = 0 \quad (2.8)$$

confirmando a neutralidade global do sistema. As principais equações do problema são a equação de continuidade, governando a densidade de íons positivos e negativos,

$$\frac{\partial n_\alpha}{\partial t} = -\frac{\partial j_\alpha}{\partial z}, \quad (2.9)$$

e a equação de Poisson

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -\frac{q}{\varepsilon}(n_p - n_m), \quad (2.10)$$

em que q é a carga elétrica dos íons, e j_α são as densidades de corrente dos íons positivos e negativos, dadas por

$$j_\alpha = -D_\alpha \left(\frac{\partial n_\alpha}{\partial z} \pm \frac{q}{K_B T} n_\alpha \frac{\partial V}{\partial z} \right), \quad (2.11)$$

no qual o sinal de + está relacionado com $\alpha = p$, e o sinal de - para $\alpha = m$. Desde que os eletrodos são perfeitamente bloqueantes, ou seja, não há injeção de carga no sistema, temos a seguinte condição de contorno sobre as densidades de corrente j_α

$$j_\alpha \left(\pm \frac{d}{2}, t \right) = 0. \quad (2.12)$$

As outras condições de contorno do problema estão relacionadas com diferença de potencial $V(\pm d/2, t) = \pm (V_0/2) \exp(i\omega t)$. Como mencionado anteriormente, limitamos a análise no qual a tensão aplicada é tal que $\delta n_\alpha(z, t) \ll N$. Neste caso, como será demonstrado na próxima seção, assumimos que as funções $\delta n_\alpha(z, t)$ e $V(z, t)$ serão escritas na seguinte maneira: $\delta n_\alpha(z, t) = \eta_\alpha(z) \exp(i\omega t)$ e $V(z, t) = \Phi(z) \exp(i\omega t)$. Determinando estas funções $\eta_\alpha(z)$ e $\Phi(z)$, a impedância do sistema pode ser definida como se segue [17]. Considerando o potencial elétrico escrito na forma $V(z, t) = \Phi(z) \exp(i\omega t)$, podemos determinar o campo elétrico, através da relação:

$$E(z, t) = -\frac{\partial V(z, t)}{\partial z} = -\Phi'(z) \exp(i\omega t). \quad (2.13)$$

Do teorema de Coulomb, $E(d/2, t) = -\Sigma(t)/\varepsilon$, onde $\Sigma(t)$ é a densidade superficial de carga em $z = d/2$. Consequentemente, $\Sigma(t) = \varepsilon \Phi'(d/2) \exp(i\omega t)$, e a carga elétrica total em $z = d/2$ é

$$Q(t) = \Sigma(t)S = \varepsilon \Phi'(d/2) S \exp(i\omega t), \quad (2.14)$$

em que S é a superfície dos eletrodos. Desta forma, podemos calcular a corrente total, $I(t)$, que atua no sistema,

$$I(t) = \frac{dQ(t)}{dt} = i\omega\varepsilon\Phi'(d/2) S \exp(i\omega t), \quad (2.15)$$

e por fim, fazendo uso da definição da impedância elétrica Z , definida algebricamente por $Z = V/I$, podemos calcular a impedância do sistema

$$Z = \frac{V_0 \exp(i\omega t)}{I(t)} = \frac{V_0}{i\omega\varepsilon\Phi'(d/2)S}. \quad (2.16)$$

Esta relação será utilizada nas demais seções deste capítulo, para determinar a impedância de uma célula contendo íons, em três diferentes situações.

2.2 - Caso no qual os íons têm a mesma mobilidade

Nesta seção, consideraremos nosso primeiro caso a ser abordado, onde tanto os íons positivos quanto os negativos, apresentam o mesmo coeficiente de difusão D . Faremos uma análise detalhada das equações envolvidas neste processo, e ao término das considerações, iremos apresentar os gráficos das partes real e imaginária, assumindo o modelo juntamente com alguns dados experimentais. Supomos primeiramente que $n_p(z, t) = n_m(-z, t)$, ou seja, após a aplicação do campo elétrico através da amostra, em um determinado instante de tempo t , as partículas (íons), irão se movimentar em direções opostas.

Da eq. 2.11, levando em consideração que $\delta n_\alpha(z, t) \ll N$ e $D_p = D_m = D$ obtemos a seguinte expressão:

$$j_\alpha = -D \left(\frac{\partial \delta n_\alpha}{\partial z} \pm \frac{Nq}{K_B T} \frac{\partial V}{\partial z} \right). \quad (2.17)$$

Agora, substituindo a eq. (2.17), na eq. (2.9), junto com a condição de que $n_\alpha = N + \delta n_\alpha(z, t)$, nós temos

$$\frac{\partial(\delta n_\alpha)}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2(\delta n_\alpha)}{\partial z^2} \pm \frac{Nq}{K_B T} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right). \quad (2.18)$$

Substituindo a eq. (2.7) na equação de Poisson, obtemos:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -\frac{q}{\varepsilon} (\delta n_p - \delta n_m). \quad (2.19)$$

As equações (2.18) e (2.19) mostram que se $V(\pm d/2, t) = \pm(V_0/2)\exp(i\omega t)$, no estado estacionário as funções $\delta n_\alpha(z, t)$ e $V(z, t)$, podem ser escritas da seguinte maneira: $\delta n_\alpha(z, t) = \eta_\alpha(z)\exp(i\omega t)$ e $V(z, t) = \Phi(z)\exp(i\omega t)$, onde em particular, a função $\Phi(z)$ vale $\pm V_0/2$ nos extremos dos eletrodos, pelas condições de contorno impostas sobre o potencial aplicado [17]. Logo, no estado estacionário, a equação (2.19) pode ser escrita na forma:

$$\Phi''(z) = -(q/\varepsilon)[\eta_p(z) - \eta_m(z)]. \quad (2.20)$$

As funções $\eta_\alpha(z)$ serão soluções das seguintes equações diferenciais:

$$D\eta_\alpha''(z) \pm \frac{DNq^2}{K_B T \varepsilon} [\eta_m(z) - \eta_p(z)] - i\omega\eta_\alpha(z) = 0, \quad (2.21)$$

obtidas através da equação (2.18), juntamente com a equação (2.20), com as definições de $\delta n_\alpha(z, t)$ e $V(z, t)$ mencionadas anteriormente. A equação (2.21) pode ser reescrita de uma forma mais geral, definindo-se dois parâmetros, λ_0 e ℓ^2 tais como: $\lambda_0 = \sqrt{\varepsilon K_B T / (2Nq^2)}$, conhecido como comprimento de Debye, e $\ell^2 = 2\lambda_0^2 / [1 + 2i(\omega/D)\lambda_0^2]$. Após termos definidos estes dois parâmetros, a equação (2.21) torna-se,

$$\eta_{p,m}''(z) - \frac{1}{\ell^2} \eta_{p,m}(z) + \frac{1}{2\lambda_0^2} \eta_{m,p}(z) = 0. \quad (2.22)$$

Estas equações possuem no total quatro soluções, considerando que cada uma delas, é uma equação diferencial de segunda ordem homogênea. Nós procuramos por soluções das equações (2.22) na forma $\eta_\alpha(z) = C_\alpha \exp(\nu z)$. Substituindo estas expressões nas equações (2.22) nós obtemos:

$$\left(\nu^2 - \frac{1}{\ell^2} \right) C_p + \frac{1}{2\lambda_0^2} C_m = 0 \quad (2.23)$$

$$\frac{1}{2\lambda_0^2} C_p + \left(v^2 - \frac{1}{\ell^2} \right) C_m = 0 \quad (2.24)$$

As eqs. (2.23) e (2.24) só admitem solução diferente da trivial, $C_p = C_m = 0$, somente se:

$$\left(v^2 - \frac{1}{\ell^2} \right)^2 = \frac{1}{4\lambda_0^4}. \quad (2.25)$$

Da eq. (2.25), obtemos os expoentes característicos do problema. Neste ponto, devemos tomar um pouco de atenção com os sinais da raiz quadrada. Desta forma definimos $v_{1,2} = \pm\beta$, referente ao sinal positivo, e $v_{3,4} = \pm\gamma$, referente ao sinal negativo, onde

$$\beta = \frac{1}{\lambda_0} \sqrt{1 + i \frac{\omega}{D} \lambda_0^2} \quad \text{e} \quad \gamma = \sqrt{\frac{i\omega}{D}} \quad (2.26)$$

Das equações (2.23) e (2.24), podemos estabelecer uma relação entre os coeficientes C_p e C_m

$$\frac{C_m}{C_p} = -2\lambda_0^2 \left(v^2 - \frac{1}{\ell^2} \right) \quad (2.27)$$

que levando em consideração os valores de v_α , com $\alpha = 1, 2, 3$ e 4 , nos fornece

$$\frac{C_m^1}{C_p^1} = \frac{C_m^2}{C_p^2} = -1 \quad \text{e} \quad \frac{C_m^3}{C_p^3} = \frac{C_m^4}{C_p^4} = 1. \quad (2.28)$$

Segue-se que as funções $\eta_\alpha(z)$ são na forma

$$\eta_p(z) = C_p^1 \exp(\beta z) + C_p^2 \exp(-\beta z) + C_p^3 \exp(\gamma z) + C_p^4 \exp(-\gamma z) \quad (2.29)$$

$$\eta_m(z) = -C_p^1 \exp(\beta z) - C_p^2 \exp(-\beta z) + C_p^3 \exp(\gamma z) + C_p^4 \exp(-\gamma z). \quad (2.30)$$

Note que a expressão para $\eta_m(z)$ foi escrita em função dos C_p 's. Da condição em que $n_p(z) = n_m(-z)$, conectado com a hipótese de que os íons positivos e negativos tenham a mesma mobilidade, e também levando em conta a equação (2.7), concluímos que $\eta_p(z) = \eta_m(-z)$. Impondo esta última condição nas equações (2.29) e (2.30), podemos concluir que $C_p^1 + C_p^2 = 0$ e $C_p^3 - C_p^4 = 0$. Consequentemente $C_p^1 = -C_p^2 = p_0/2$ e $C_p^3 = C_p^4 = m_0/2$ [17]. Portanto, tendo em mente estes resultados, as eqs. (2.29) e (2.30) podem ser reescritas em

uma forma mais geral, considerando os dois índices p e m , em uma única expressão. Deste modo, encontramos as soluções das eqs. (2.22)

$$\eta_\alpha(z) = m_0 \cosh(\gamma z) \pm p_0 \sinh(\beta z). \quad (2.31)$$

A conservação do número de partículas implica na eq. (2.8), que levando em consideração a expressão para $\delta n_\alpha(z, t) = \eta_\alpha(z) \exp(i\omega t)$, ela pode ser reescrita na forma

$$\int_{-d/2}^{+d/2} \eta_\alpha(z) dz = 0. \quad (2.32)$$

Substituindo a eq. (2.31) na eq. (2.32), somos levados a assumir que a constante m_0 deve ser nula. Consequentemente, a equação (2.31) se reduz a $\eta_\alpha(z) = \pm p_0 \sinh(\beta z)$, em que p_0 é uma constante de integração a ser determinada por meio das condições de contorno do problema.

O potencial elétrico é dado pela equação (2.20), que neste momento pode ser escrito na forma:

$$\Phi''(z) = -2(q/\varepsilon)p_0 \sinh(\beta z), \quad (2.33)$$

devido a expressão para $\eta_\alpha(z)$. Tendo em vista que em nosso problema, o potencial elétrico é uma função ímpar, ou seja, $\Phi(z) = -\Phi(-z)$, nós obtemos através de duas integrações sucessivas, uma equação para $\Phi(z)$

$$\Phi(z) = -2(q/\varepsilon\beta^2)p_0 \text{Senh}(\beta z) + cz \quad (2.34)$$

em que a nova constante de integração c também será determinada pelas condições de contorno do problema. As densidades de corrente são descritas pela eq. (2.17), que é uma equação que depende das funções descritas acima, tais como $V(z)$ e δn_α . Substituindo estes valores, a eq. (2.17) torna-se:

$$j_\alpha = -D \left(\eta'_\alpha(z) \pm \frac{qN}{K_B T} \Phi'(z) \right) \exp(i\omega t). \quad (2.35)$$

No entanto, já encontramos as expressões para $\eta_\alpha(z)$ e $\Phi(z)$. Devemos calcular suas respectivas derivadas e substituir em (2.35)

$$\eta'_\alpha(z) = \pm p_0 \beta \cosh(\beta z) \quad (2.36)$$

$$e \quad \Phi'(z) = -2 \left(\frac{q}{\varepsilon\beta} \right) p_0 \cosh(\beta z) + c. \quad (2.37)$$

Agora podemos reescrever a eq. (2.35), utilizando as eqs. (2.36) e (2.37)

$$j_\alpha = \mp D \left[\left(\beta - \frac{1}{\lambda_0^2 \beta} \right) p_0 \cosh(\beta z) + \frac{Nq}{K_B T} c \right] \exp(i\omega t). \quad (2.38)$$

Na eq. (2.38), o termo entre parênteses que está multiplicando $p_0 \cosh(\beta z)$ pode ser escrito de maneira mais simples, tal como

$$\left(\beta - \frac{1}{\lambda_0^2 \beta} \right) = \frac{i\omega}{D\beta} \quad (2.39)$$

Finalmente, a eq. (2.35) é dada por:

$$j_\alpha = \mp D \left[\left(\frac{i\omega}{D\beta} \right) p_0 \cosh(\beta z) + \frac{Nq}{K_B T} c \right] \exp(i\omega t) \quad (2.40)$$

Por meio das eqs. (2.34) e (2.40), junto com as condições de contorno do problema, $j_\alpha(\pm d/2, t) = 0$ e $V(\pm d/2) = \pm V_0/2$, é possível obter duas equações envolvendo as duas constantes de integração p_0 e c .

$$-2 \left(\frac{q}{\varepsilon\beta^2} \right) p_0 \sinh\left(\frac{\beta d}{2}\right) + \frac{cd}{2} = \frac{V_0}{2} \quad (2.41)$$

$$\left(\frac{i\omega}{D\beta} \right) p_0 \cosh\left(\frac{\beta d}{2}\right) + \left(\frac{Nq}{K_B T} \right) c = 0 \quad (2.42)$$

Por simples substituição, as eqs. (2.41) e (2.42) podem nos fornecer os valores das constantes p_0 e c

$$p_0 = - \frac{Nq\beta}{2K_B T} \frac{1}{(1/\lambda_0^2 \beta) \sinh(\beta d/2) + i(\omega d/2D) \cosh(\beta d/2)} V_0 \quad (2.43)$$

$$c = \frac{i\omega}{2D} \frac{\cosh(\beta d/2)}{(1/\lambda_0^2 \beta) \sinh(\beta d/2) + i(\omega d/2D) \cosh(\beta d/2)} V_0, \quad (2.44)$$

observe que as duas últimas equações são proporcionais a V_0 . Logo, o nosso problema está resolvido, basta utilizarmos a equação (2.16), levando em conta as equações (2.43) e (2.44). Desta forma, podemos escrever a expressão para a impedância elétrica Z do nosso problema,

$$Z = -i \frac{2}{\omega \varepsilon \beta^2 S} \left\{ \frac{1}{\lambda_0^2 \beta} \tanh(\beta d/2) + i \frac{\omega d}{2D} \right\}. \quad (2.45)$$

Se um dielétrico puro é considerado, $N = 0$, logo $\lambda_0 \rightarrow \infty$ (diverge), e a eq. (2.45) retorna a forma descrita pela eq.(2.2). Agora podemos esboçar dois gráficos, contendo respectivamente as parte real e imaginária de Z . Levaremos em conta os dados descritos por Murakami *et al.*[17,25]. Nós supomos que as placas dos eletrodos possuam uma espessura $d_1 = 25\mu\text{m}$ ou $d_2 = 50\mu\text{m}$, preenchido com cristal líquido nemático 5CB(4-ciano-4'-n-pentil-bifenil), orientado planarmente por tratamento da superfície, e que não haja reorientação da amostra induzida pela tensão aplicada, devido ao seu baixo valor. Neste caso, $\varepsilon = \varepsilon_{\perp} = 6,7\varepsilon_0$, onde ε_0 é o valor da permissividade elétrica do vácuo.

Vamos assumir que o valor do número de partículas seja $N \sim 4,2 \times 10^{20} \text{m}^{-3}$ e o valor do coeficiente de difusão $D \sim 8,2 \times 10^{-12} \text{m}^2/\text{s}$ [17,26,27]. Levando em consideração estes valores, juntamente com o valor da carga elétrica $q = 1,6 \times 10^{-19} \text{C}$, podemos calcular o valor de $\lambda_0 \sim 1,05 \times 10^{-7} \text{m}$. A superfície dos eletrodos vale $S = 2,0 \times 10^{-4} \text{m}^2$.

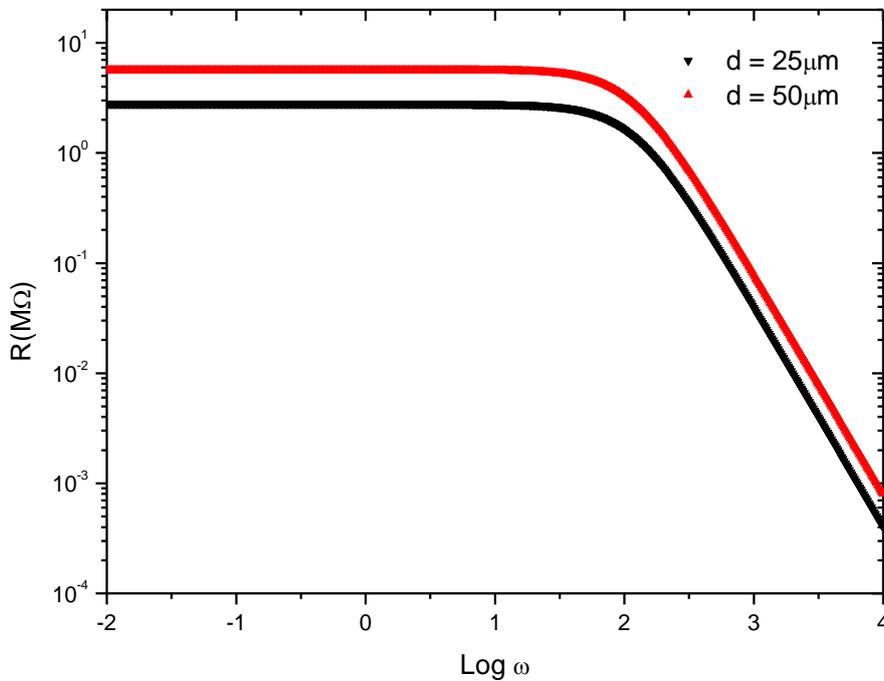


Fig. 2.1 – Parte real da impedância Z com duas espessuras diferentes.

Podemos observar que em ambas as curvas mostradas na Fig. 2.1, para valores de $\text{Log } \omega < 1.5$, elas assumem um valor constante (platô). Por outro lado, quando $\omega \rightarrow \infty$, as curvas decrescem paralelamente uma à outra, e o valor da resistência elétrica que está relacionado diretamente com a parte real da impedância, tende à zero.

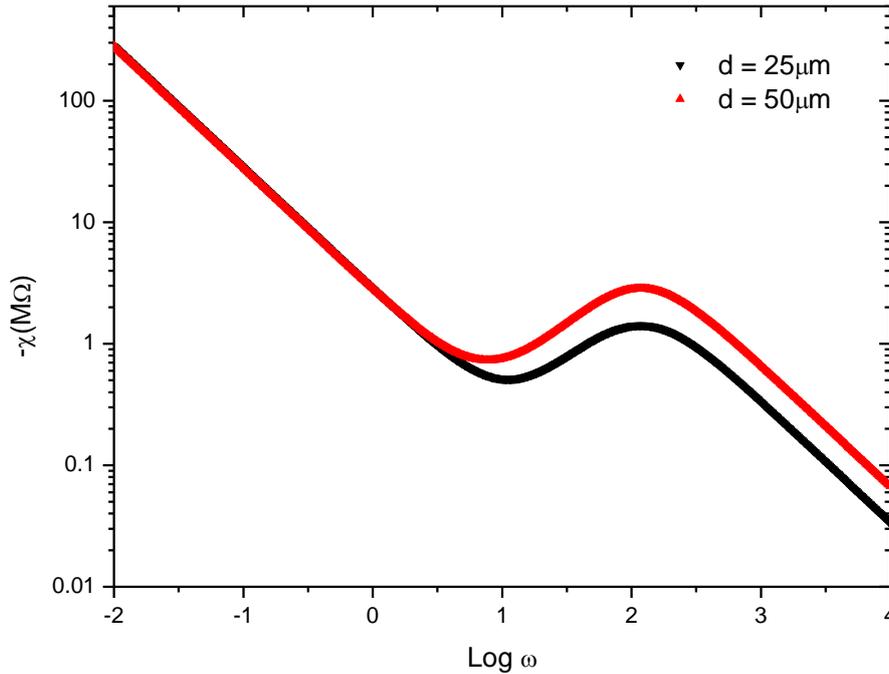


Fig.2.2 – Parte imaginária da impedância Z com duas espessuras diferentes.

Na fig. 2.2, as curvas permanecem sobrepostas até atingirem seus mínimos valores, respectivamente. Observamos que o valor de ω para o qual os máximos na parte imaginária aparecem, é o mesmo valor na parte real em que as curvas passam a decrescer, mudando de comportamento. Após as curvas apresentarem os máximos, elas voltam a decrescer tendendo a zero. Em nossa próxima seção abordaremos o caso no qual os íons da nossa amostra possuam coeficientes de difusão diferentes, podendo verificar se esta nova hipótese modificará nossas curvas anteriormente discutidas.

2.3 – Caso no qual os íons têm mobilidades diferentes.

As análises teóricas da impedância elétrica Z de uma amostra confinada entre as placas dos eletrodos, submetido a um potencial elétrico externo V , onde os íons apresentavam a mesma mobilidade, foram analisadas na seção anterior. Agora iremos dar continuidade ao trabalho abordando um novo problema, D_p sendo diferente de D_m .

As densidades de corrente $j_\alpha(z, t)$ ainda são dadas pela eq. (2.11),

$$j_\alpha(z, t) = -D_\alpha \left\{ \frac{\partial n_\alpha(z, t)}{\partial z} \pm \frac{q}{K_B T} n_\alpha(z, t) \frac{\partial V(z, t)}{\partial z} \right\} \quad (2.46)$$

onde o sinal de + é válido para $\alpha = p$, e o sinal de - para $\alpha = m$. Como na seção anterior, no limite de $\delta n_\alpha(z, t) \ll N$, o sistema se comporta como um sistema linear [17]. Neste contexto, quando $V(\pm d/2) = \pm V_0/2 \exp(i\omega t)$, e através de uma análise idêntica à realizada anteriormente, mostra que $\delta n_\alpha(z, t) = \eta_\alpha(z) \exp(i\omega t)$ e $V(z, t) = \Phi(z) \exp(i\omega t)$. A função $\Phi(z)$ ainda é solução da equação (2.20), onde $\eta_\alpha(z)$ representam as soluções das equações

$$\eta_{p,m}''(z) - \frac{1}{\ell_{p,m}^2} \eta_{p,m}(z) + \frac{1}{2\lambda_0^2} \eta_{m,p}(z) = 0, \quad (2.47)$$

onde $\ell_\alpha^2 = 2\lambda_0^2/[1 + 2i(\omega/D_\alpha)\lambda_0^2]$ são parâmetros intrínsecos do problema. Em nosso primeiro caso não tínhamos a distinção entre os fatores ℓ_α^2 , pois os coeficientes de difusão D_α eram iguais, e conseqüentemente o fator ℓ_α^2 se reduzia simplesmente a ℓ^2 . As eqs. (2.47) são uma generalização das eqs. (2.22) para o caso em que $D_p \neq D_m$. Como realizado anteriormente, assumiremos que as funções que satisfazem (2.47) terão a seguinte forma $\eta_\alpha(z) = C_\alpha \exp(\nu z)$. Substituindo estas expressões em (2.47), nós obtemos duas novas equações muito similares às eqs. (2.23) e (2.24), entretanto devemos assumir os subíndices p e m .

$$\left(\nu^2 - \frac{1}{\ell_p^2} \right) C_p + \frac{1}{2\lambda_0^2} C_m = 0 \quad (2.48)$$

$$\frac{1}{2\lambda_0^2} C_p + \left(\nu^2 - \frac{1}{\ell_m^2} \right) C_m = 0 \quad (2.49)$$

As eqs. (2.48) e (2.49) formam um sistema linear e homogêneo em C_α . Uma solução diferente da trivial somente é possível se

$$\left(v^2 - \frac{1}{\ell_p^2}\right)\left(v^2 - \frac{1}{\ell_m^2}\right) - \frac{1}{4\lambda_0^4} = 0. \quad (2.50)$$

Realizando este produto, encontramos um polinômio de 4º grau em v ,

$$v^4 - v^2\left(\frac{1}{\ell_m^2} + \frac{1}{\ell_p^2}\right) + \frac{1}{\ell_m^2\ell_p^2} - \frac{1}{4\lambda_0^4} = 0, \quad (2.51)$$

podendo ser resolvido através da substituição de uma variável u tal que $u^2 = v^2 \Rightarrow u = v^2$, desta forma reduzimos o grau do polinômio de 4ª ordem, para um de 2ª ordem. Feita esta substituição, podemos reescrevê-lo da seguinte maneira:

$$u^2 - u\left(\frac{1}{\ell_m^2} + \frac{1}{\ell_p^2}\right) + \frac{1}{\ell_m^2\ell_p^2} - \frac{1}{4\lambda_0^4} = 0. \quad (2.52)$$

Se considerarmos a forma geral de um polinômio de 2º grau igual a $Ax^2 + Bx + C = 0$, cujas soluções são escritas na forma $x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$, podemos fazer a analogia com a equação (2.52), onde em nosso caso $A = 1$, $B = -\left(\frac{1}{\ell_m^2} + \frac{1}{\ell_p^2}\right)$ e $C = \frac{1}{\ell_m^2\ell_p^2} - \frac{1}{4\lambda_0^4}$. Com estes resultados, obtemos os seguintes valores para as soluções da eq. (2.52):

$$u_{1,2} = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\ell_m^2} + \frac{1}{\ell_p^2}\right) \pm \sqrt{\left(\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\ell_m^2} - \frac{1}{\ell_p^2}\right)\right)^2 + \frac{1}{4\lambda_0^4}}. \quad (2.53)$$

Como havíamos definido anteriormente $v^2 = u$, logo temos,

$$v_{\pm} = \sqrt{\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\ell_m^2} + \frac{1}{\ell_p^2}\right) \pm \sqrt{\left(\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\ell_m^2} - \frac{1}{\ell_p^2}\right)\right)^2 + \frac{1}{4\lambda_0^4}}}. \quad (2.54)$$

Da eq. (2.54), vamos considerar que $\gamma_1 = \pm v_+$ e $\gamma_2 = \pm v_-$, conseqüentemente, as soluções das eqs. (2.47) são:

$$\eta_{\alpha}(z) = C_{\alpha}^1 \exp(\gamma_1 z) + C_{\alpha}^2 \exp(-\gamma_1 z) + C_{\alpha}^3 \exp(\gamma_2 z) + C_{\alpha}^4 \exp(-\gamma_2 z). \quad (2.55)$$

Através da eq. (2.48) podemos extrair a relação entre os coeficientes C_m e C_p ,

$$\frac{C_m}{C_p} = -2\lambda_0^2 \left(\nu^2 - \frac{1}{\ell_p^2} \right). \quad (2.56)$$

Consequentemente,

$$\frac{C_m^1}{C_p^1} = \frac{C_m^2}{C_p^2} = -2\lambda_0^2 \left(\gamma_1^2 - \frac{1}{\ell_p^2} \right) = k_1, \quad (2.57)$$

$$\frac{C_m^3}{C_p^3} = \frac{C_m^4}{C_p^4} = -2\lambda_0^2 \left(\gamma_2^2 - \frac{1}{\ell_p^2} \right) = k_2, \quad (2.58)$$

e a eq. (2.55) pode ser reescrita como:

$$\eta_p(z) = C_p^1 \exp(\gamma_1 z) + C_p^2 \exp(-\gamma_1 z) + C_p^3 \exp(\gamma_2 z) + C_p^4 \exp(-\gamma_2 z) \quad (2.59)$$

$$\eta_m(z) = k_1 [C_p^1 \exp(\gamma_1 z) + C_p^2 \exp(-\gamma_1 z)] + k_2 [C_p^3 \exp(\gamma_2 z) + C_p^4 \exp(-\gamma_2 z)]. \quad (2.60)$$

As constantes de integração C_p^a , com $a = 1, 2, 3$ e 4 , serão determinadas por meio das condições de contorno impostas sobre o potencial elétrico e as densidades de correntes [17]. Substituindo as equações (2.59) e (2.60) na equação (2.20) nós obtemos

$$\begin{aligned} \Phi''(z) = & - \left(\frac{q}{\varepsilon} \right) \left\{ (C_p^1 - k_1 C_p^1) \exp(\gamma_1 z) + (C_p^2 - k_1 C_p^2) \exp(-\gamma_1 z) \right. \\ & \left. + (C_p^3 - k_2 C_p^3) \exp(\gamma_2 z) + (C_p^4 - k_2 C_p^4) \exp(-\gamma_2 z) \right\} \end{aligned} \quad (2.61)$$

e a seguir realizando duas integrações sucessivas na eq. (2.61), em relação a variável z , obtemos nossa expressão para $\Phi(z)$, função fundamental para o cálculo da impedância Z .

$$\begin{aligned} \Phi(z) = & - \frac{q}{\varepsilon} \left\{ \left(\frac{1 - k_1}{\gamma_1^2} \right) [C_p^1 \exp(\gamma_1 z) + C_p^2 \exp(-\gamma_1 z)] + \left(\frac{1 - k_2}{\gamma_2^2} \right) [C_p^3 \exp(\gamma_2 z) \right. \\ & \left. + C_p^4 \exp(-\gamma_2 z)] \right\} + Az + B, \end{aligned} \quad (2.62)$$

onde A e B são duas novas constantes de integração para ser determinadas pelas condições de contorno do problema. Das condições $V(\pm d/2, t) = \pm(V_0/2)\exp(i\omega t)$ segue que nossa função $\Phi(\pm d/2) = \pm V_0/2$. Impondo estas condições em (2.62), nós temos:

$$- \frac{q}{\varepsilon} \left\{ \frac{1 - k_1}{\gamma_1^2} (C_p^1 + C_p^2) \text{Cosh}(\gamma_1 d/2) + \frac{1 - k_2}{\gamma_2^2} (C_p^3 + C_p^4) \text{Cosh}(\gamma_2 d/2) \right\} + B = 0 \quad (2.63)$$

$$-\frac{q}{\varepsilon} \left\{ \frac{1-k_1}{\gamma_1^2} (C_p^2 - C_p^1) \text{Senh}(\gamma_1 d/2) + \frac{1-k_2}{\gamma_2^2} (C_p^4 - C_p^3) \text{Senh}(\gamma_2 d/2) \right\} - \frac{Ad}{2} + \frac{V_0}{2} = 0 \quad (2.64)$$

Agora temos de impor as condições de contorno $j_\alpha \left(\pm \frac{d}{2}, t \right) = 0$. Lembrando que em nosso caso $\delta n_\alpha(z, t) \ll N$, a expressão para as densidades de corrente é escrita na forma

$$j_{p,m} = -D_{p,m} \left(\eta'_{p,m}(z) \pm \frac{qN}{K_B T} \Phi'(z) \right) \exp(i\omega t). \quad (2.65)$$

Esta expressão nos diz que em $z = \pm d/2$,

$$\eta'_{p,m}(z) \pm \frac{qN}{K_B T} \Phi'(z) = 0. \quad (2.66)$$

Desde que o fenômeno de adsorção não é levado em consideração, o número de íons no volume (“*bulk*”) não muda com o tempo, e a eq. (2.32) deve ser verificada para todo tempo t e para todas as espessuras d [17]. Substituindo as expressões (2.59) e (2.60) em (2.32) nós obtemos:

$$\int_{-d/2}^{d/2} \eta_p(z) dz = 2 \left\{ \frac{C_p^1 + C_p^2}{\gamma_1} \text{senh}(\gamma_1 d/2) + \frac{C_p^3 + C_p^4}{\gamma_2} \text{senh}(\gamma_2 d/2) \right\} = 0, \quad (2.67)$$

$$\int_{-d/2}^{d/2} \eta_m(z) dz = 2 \left\{ k_1 \frac{C_p^1 + C_p^2}{\gamma_1} \text{senh}(\gamma_1 d/2) + k_2 \frac{C_p^3 + C_p^4}{\gamma_2} \text{senh}(\gamma_2 d/2) \right\} = 0, \quad (2.68)$$

Das eqs. (2.67) e (2.68), válidas para todo d , nós deduzimos que $C_p^1 = -C_p^2 = C_1/2$ e $C_p^3 = -C_p^4 = C_2/2$, caso contrário à igualdade não seria verificada. Portanto, substituindo estas novas constantes nas equações (2.59) e (2.60), ficamos com:

$$\eta_p(z) = C_1 \text{senh}(\gamma_1 z) + C_2 \text{senh}(\gamma_2 z), \quad (2.69)$$

$$\eta_m(z) = k_1 C_1 \text{senh}(\gamma_1 z) + k_2 C_2 \text{senh}(\gamma_2 z). \quad (2.70)$$

Como $C_p^1 + C_p^2 = 0$ e $C_p^3 + C_p^4 = 0$, substituindo estes valores na eq. (2.63) determinamos o valor da constante $B = 0$. Logo, a eq. (2.62) torna-se:

$$\Phi(z) = -\frac{q}{\varepsilon} \left\{ \frac{1-k_1}{\gamma_1^2} C_1 \sinh(\gamma_1 z) + \frac{1-k_2}{\gamma_2^2} C_2 \sinh(\gamma_2 z) \right\} + Az \quad (2.71)$$

Finalmente, se substituirmos as eqs. (2.69), (2.70) e (2.71) na eq. (2.66), determinamos duas equações envolvendo as constantes C_1 e C_2 .

$$\gamma_1 \left(1 - \frac{1-k_1}{2\lambda_0^2 \gamma_1^2} \right) C_1 \cosh(\gamma_1 d/2) + \gamma_2 \left(1 - \frac{1-k_2}{2\lambda_0^2 \gamma_2^2} \right) C_2 \cosh(\gamma_2 d/2) = -\frac{qN}{K_B T} A, \quad (2.72)$$

$$\gamma_1 \left(k_1 + \frac{1-k_1}{2\lambda_0^2 \gamma_1^2} \right) C_1 \cosh(\gamma_1 d/2) + \gamma_2 \left(k_2 + \frac{1-k_2}{2\lambda_0^2 \gamma_2^2} \right) C_2 \cosh(\gamma_2 d/2) = \frac{qN}{K_B T} A, \quad (2.73)$$

que, junto com a condição de contorno $\Phi(d/2) = V_0/2$, sendo utilizada na eq. (2.71), temos

$$-\frac{q}{\varepsilon} \left\{ \frac{1-k_1}{\gamma_1^2} C_1 \sinh\left(\frac{\gamma_1 d}{2}\right) + \frac{1-k_2}{\gamma_2^2} C_2 \sinh\left(\frac{\gamma_2 d}{2}\right) \right\} + A \frac{d}{2} = \frac{V_0}{2}. \quad (2.74)$$

Desta forma, podemos encontrar a relação entre C_1 , C_2 , e A . Quando estas três constantes forem determinadas, nosso problema pode ser resolvido. Somando as equações (2.72) e (2.73) achamos uma relação entre os coeficientes C_2 e C_1

$$C_2 = -\frac{\gamma_1(1+k_1)\cosh(\gamma_1 d/2)}{\gamma_2(1+k_2)\cosh(\gamma_2 d/2)} C_1. \quad (2.75)$$

A impedância Z é definida pela eq. (2.16), onde $\Phi(z)$ é dado por (2.71). A parte Real, $Re\{Z\}$, e a imaginária, $Im\{Z\}$, da impedância elétrica pode ser determinada numericamente. Para investigar a resposta elétrica levando em consideração a diferença entre as mobilidades dos íons de sinais opostos, nós assumiremos a situação experimental descrita na Ref. [26], onde uma amostra nemática, com $d = 25\mu m$ e $S = 2 \times 10^{-4} m^2$, do cristal líquido 5CB com orientação planar, em temperatura ambiente, foi considerada. Neste caso $\varepsilon = 6.7\varepsilon_0$, $D_m = 8,2 \times 10^{-12}$, $D_p = 10D_m$ e $N = 4 \times 10^{20} m^{-3}$.

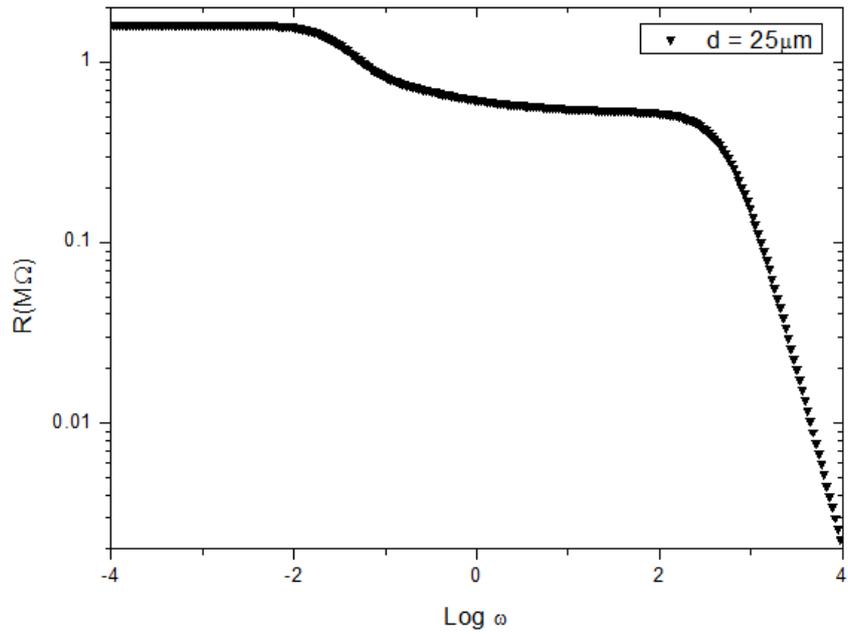


Fig. 2.3 – Parte real da impedância Z considerando diferentes mobilidades iônicas.

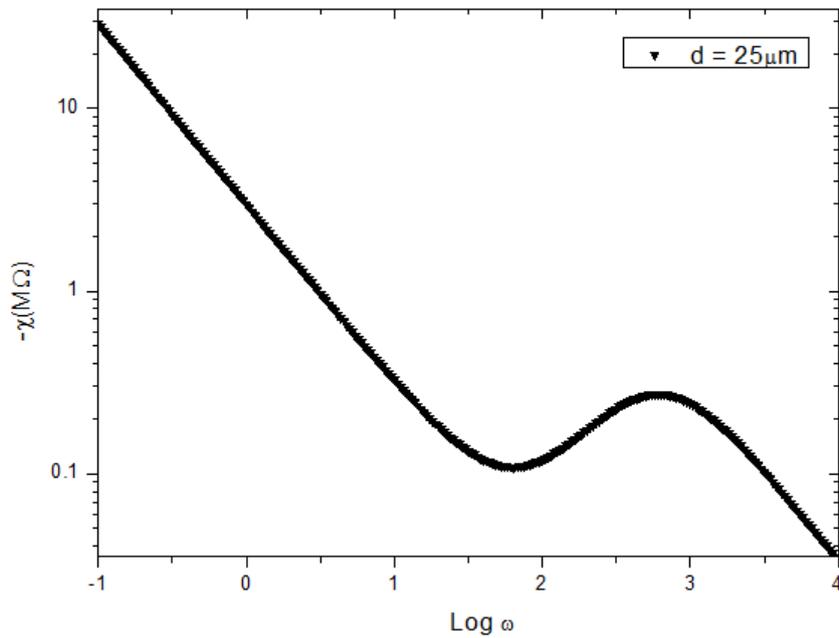


Fig. 2.4 – Parte imaginária da impedância Z considerando diferentes mobilidades iônicas.

Como pode ser analisado na Fig. 2.3, a parte real da impedância na região de alta frequência tem o comportamento esperado, caracterizado por um platô seguido por uma queda, onde para $\omega \rightarrow \infty$, $Re\{Z\} \rightarrow 0$. Entretanto na região de baixa frequência, $Re\{Z\}$

apresenta um novo platô. Este novo comportamento evidencia a diferença entre as mobilidades dos íons no interior da amostra (ou coeficientes de difusão) de diferentes sinais. Na parte imaginária, esta consideração não provoca nenhuma alteração no comportamento de sua curva.

2.4 – Influência do fenômeno de adsorção sobre as medidas de impedância elétrica.

O fenômeno de adsorção tem gerado interesse desde as primeiras décadas do século passado. O nome de Irving Langmuir está associado com a pesquisa nesta área, pelo fato de ter realizado estudos pioneiros de adsorção de gases sobre superfícies metálicas. Primeiramente é importante estabelecermos a diferença entre os fenômenos de absorção, no qual as moléculas podem fazer parte do interior das placas dos eletrodos, e de adsorção, onde as moléculas apenas ficam depositadas sobre a superfície dos eletrodos. O processo de desorção é o fenômeno contrário ao de adsorção, e requer que as partículas adsorvidas ganhem energia suficiente para quebrarem a ligação com a superfície [17]. Uma molécula pode ligar-se em uma superfície através da adsorção química, também chamada de quimissorção, pela qual há ligações químicas com a superfície interfacial, ou também através da adsorção física, ou fisissorção, onde ocorrem interações tipo Van Der Waals. A energia envolvida no processo de fisissorção será chamada de energia de adsorção [28].

Nosso objetivo é investigar a influência do fenômeno de adsorção sobre as medidas de espectroscopia de impedância de uma célula, com suas placas separadas por uma distância d , e mostrar que, se considerado o fenômeno de adsorção, ele dá origem a um aumento da parte real da impedância, $Re\{Z\}$, no limite de $\omega \rightarrow 0$. Nesta seção, os íons são considerados idênticos em todos os aspectos, e com mesma mobilidade, $D_p = D_m = D$. As superfícies que limitam a amostra também são idênticas, de modo a prevenir problemas conectados a adsorção seletiva de íons [17,29,30]. Nós negligenciamos o fenômeno de geração e recombinação de íons [31].

Desde que os eletrodos são considerados perfeitamente bloqueantes, nós temos as seguintes condições de contorno sobre $j_\alpha(z, t)$

$$j_\alpha(\pm d/2, t) = \pm \frac{d\sigma_\alpha(\pm d/2, t)}{dt}, \quad (2.76)$$

onde σ_α indica a densidade superficial de partículas adsorvidas. As outras condições de contorno do problema estão conectadas com o potencial elétrico V . A equação que nos fornece a evolução das densidades superficiais de íons adsorvidos, em $z = \pm d/2$, é a equação cinética, escrita na forma:

$$\frac{d\sigma}{dt} = \kappa n_\alpha(z, t) - \frac{1}{\tau} \sigma_\alpha(z, t), \quad (2.77)$$

onde κ e τ são parâmetros que descrevem o fenômeno de adsorção. A eq. (2.77) simplesmente afirma que a variação temporal da densidade superficial de íons adsorvidos depende da densidade volumétrica (“*bulk*”) de partículas em frente à superfície, e da densidade superficial de partículas já adsorvidas. Nesta equação, τ tem dimensão de tempo, enquanto que κ tem dimensão de comprimento/tempo. Conseqüentemente, se o fenômeno de adsorção está ocorrendo, segue - se que há uma espessura intrínseca $\kappa\tau$, originada por forças superficiais responsáveis pelo fenômeno de adsorção.

No equilíbrio nós temos que $d\sigma/dt = 0$, conseqüentemente $\kappa n_{eq}(z, t) = \frac{1}{\tau} \sigma_{eq}(z, t)$, que junto com a equação da conservação do número de partículas, escrita na forma

$$2\sigma(t) + \int_{-d/2}^{d/2} n_\alpha(z, t) = Nd, \quad (2.78)$$

nos fornece:

$$n_p(V = 0) = n_m(V = 0) = n_{eq} = \frac{N}{1 + 2(\kappa\tau/d)}, \quad (2.79)$$

$$\sigma_p(V = 0) = \sigma_m(V = 0) = \sigma_{eq} = \frac{\kappa\tau/d}{1 + 2(\kappa\tau/d)} Nd, \quad (2.80)$$

para a distribuição de íons, e $V(z, t) = 0$ para o potencial elétrico através da amostra. Nesta situação a amostra está localmente e globalmente neutra. Como nas seções precedentes, nós supomos que a amostra é submetida a um potencial elétrico externo sinusoidal de amplitude

V_0 e frequência $f = \omega/2\pi$ escrito na forma $V(\pm d/2, t) = \pm(V_0/2) \exp(i\omega t)$. A amplitude V_0 é considerada baixa, e nós assumimos novamente que $\delta n_\alpha(z, t) \ll N$. Neste caso a forma de $n_\alpha(z, t) = n_{eq} + \delta n_\alpha(z, t)$, onde substituímos N por n_{eq} , $\sigma_\alpha(\pm d/2, t) = \sigma_{eq} + \delta\sigma_\alpha(\pm d/2, t)$ e $V(z, t) = \Phi(z) \exp(i\omega t)$. As equações do (“bulk”) ainda são as eqs. (2.20) e (2.22), cujas soluções são as funções dadas por (2.31) e (2.34), onde as constantes de integração p_0 e c serão determinadas através das eqs. (2.76) e (2.77), conectadas com o fenômeno de adsorção, e também com as condições impostas sobre o potencial aplicado [17].

Primeiramente, vamos determinar a forma da função $\delta\sigma_\alpha(\pm d/2, t)$, utilizando a eq.(2.77), substituindo os valores descritos acima. Após a substituição, a eq. (2.77) torna-se:

$$\frac{d[\delta\sigma_\alpha(\pm d/2, t)]}{dt} + \frac{1}{\tau} \delta\sigma_\alpha(\pm d/2, t) = \kappa \eta_\alpha(z) \exp(i\omega t). \quad (2.81)$$

Vamos supor que a função $\delta\sigma_\alpha(\pm d/2, t)$ seja escrita na seguinte forma: $\delta\sigma_\alpha(\pm d/2, t) = \Gamma(z) \exp(i\omega t)$, como realizado para $\delta n_\alpha(z, t)$. Desta forma, após utilizarmos (2.81), nós encontramos:

$$\Gamma(z) = \frac{\kappa\tau}{1 + i\omega\tau} \eta_\alpha(z), \quad (2.82)$$

onde as exponenciais envolvendo a parte temporal são canceladas. Portanto, a função $\delta\sigma_\alpha(\pm d/2, t)$ é

$$\delta\sigma_\alpha(\pm d/2, t) = \frac{\kappa\tau}{1 + i\omega\tau} \eta_\alpha(z) \exp(i\omega t), \quad (2.83)$$

na qual as funções $\eta_\alpha(z) = \pm p_0 \sinh(\beta z)$, como definido anteriormente. Finalmente, vamos utilizar a condição de contorno sobre $j_\alpha(z, t)$, invocando a eq. (2.76), para estabelecermos a primeira relação envolvendo as constantes p_0 e c . Então, obtemos:

$$\pm i\omega \frac{\kappa\tau}{1 + i\omega\tau} p_0 \sinh(\beta d/2) = \mp D \left[i \left(\frac{\omega}{D\beta} \right) p_0 \cosh(\beta d/2) + \frac{n_{eq} q}{K_B T} c \right]. \quad (2.84)$$

Após simples manipulações, a equação (2.84) pode ser reescrita na forma,

$$p_0 \left\{ \beta \frac{\kappa\tau}{1 + i\omega\tau} \tanh(\beta d/2) + 1 \right\} - i \frac{(n_{eq} q / K_B T)}{(\omega / D\beta) \cosh(\beta d/2)} c = 0, \quad (2.85)$$

e a segunda equação envolvendo as constantes vem da condição $\Phi(\pm d/2) = \pm V_0/2$, resultando em uma equação idêntica a do primeiro caso,

$$-2\left(\frac{q}{\varepsilon\beta^2}\right)p_0\sinh\left(\frac{\beta d}{2}\right) + \frac{cd}{2} = \frac{V_0}{2}. \quad (2.86)$$

O problema elétrico está então resolvido. Como realizado anteriormente, nós escrevemos a equação para o potencial elétrico na forma $V(z, t) = \Phi(z)\exp(i\omega t)$, logo a expressão para o campo elétrico é dada por:

$$E(z, t) = -\frac{\partial V(z, t)}{\partial z} = -\Phi'(z)\exp(i\omega t). \quad (2.87)$$

Do teorema de Coulomb $E(d/2/t) = -[\Sigma(t) + q\sigma(t)]/\varepsilon$, onde Σ é a densidade superficial de cargas no eletrodo em $z = d/2$ e $\sigma q = (\sigma_p - \sigma_m)q$, é a carga líquida adsorvida em $z = d/2$. Do termo entre parênteses obtemos uma expressão para σ , considerando a forma geral de $\sigma_\alpha(\pm d/2, t) = \sigma_{eq} + \delta\sigma_\alpha(\pm d/2, t)$, sendo expressa por:

$$\sigma = 2\frac{\kappa\tau}{1+i\omega\tau}p_0\sinh(\beta d/2)\exp(i\omega t). \quad (2.88)$$

Portanto, $\Sigma = -q\sigma + \varepsilon\Phi'(z)(z = d/2)$, conseqüentemente a corrente elétrica $I(t) = \frac{dQ(t)}{dt} = S\frac{d\Sigma(t)}{dt}$, torna-se:

$$I(t) = i\omega S\left\{-2\frac{q}{\beta}\left(\beta\frac{\kappa\tau}{1+i\omega\tau}\sinh(\beta d/2) + \cosh(\beta d/2)\right)p_0 + \varepsilon c\right\}\exp(i\omega t). \quad (2.89)$$

Desta forma, utilizando a expressão para Z (eq. 2.16), determinamos a impedância elétrica da célula.

$$Z = \frac{V_0}{i\omega S\left\{-2\frac{q}{\beta}\left(\beta\frac{\kappa\tau}{1+i\omega\tau}\sinh(\beta d/2) + \cosh(\beta d/2)\right)p_0 + \varepsilon c\right\}}. \quad (2.90)$$

Note que p_0 e c são proporcionais a V_0 , logo nossa função Z é independente do valor da tensão aplicada. Para determinarmos numericamente a impedância, devemos isolar a constante c na eq. (2.86), substituir na expressão para p_0 (eq. 2.85),e por último inserir estas quantidades em (2.90). Para uma estimativa da influência do fenômeno de adsorção sobre as medidas de impedância elétrica de uma célula, nós assumimos que nossa amostra seja um cristal líquido nemático do tipo descrito nas Refs. [26,27]. Neste caso consideramos $\varepsilon =$

$6,7\epsilon_0$, $N = 4 \times 10^{21}m^{-3}$, e a espessura $d \sim 6 \times 10^{-6}m$. Para os parâmetros de adsorção nós assumimos $\kappa \sim 10^{-6}m^{-1}s^{-1}$, $\tau \sim 10^{-1}s$ e $D = 8,0 \times 10^{-10}m^2/s$. Para calcular o valor de λ_0 utilizamos o valor de n_{eq} no lugar de N .

Agora, podemos esboçar os gráficos contendo as partes real e imaginária de Z . Na Fig. 2.5, a curva em preto representa o caso em que consideramos o fenômeno de adsorção, sendo responsável pelo aumento na parte real de Z na região de baixa frequência. Embora não estejam apresentadas as curvas para valores de $\text{Log } \omega$ inferiores a 1,5, a curva em preto apresenta um novo platô neste domínio, permanecendo constante independentemente o quão baixo seja a frequência. Ainda na mesma figura, agora para a curva em vermelho, consideramos o valor de $\kappa = 0$, ou seja, o fenômeno de adsorção não está presente, e a curva apresenta um único platô, de forma análoga ao caso dos coeficientes de difusão iguais. Para a parte imaginária, esboçada na Fig. 2.6, a diferença entre as curvas é muito sutil, devido aos valores escolhidos para representarmos o fenômeno de adsorção (κ e τ). Na parte onde se encontram os máximos, a curva em preto fica levemente deslocada sobre a curva em vermelho, e na parte de baixa frequência, a inclinação das curvas são quase idênticas.

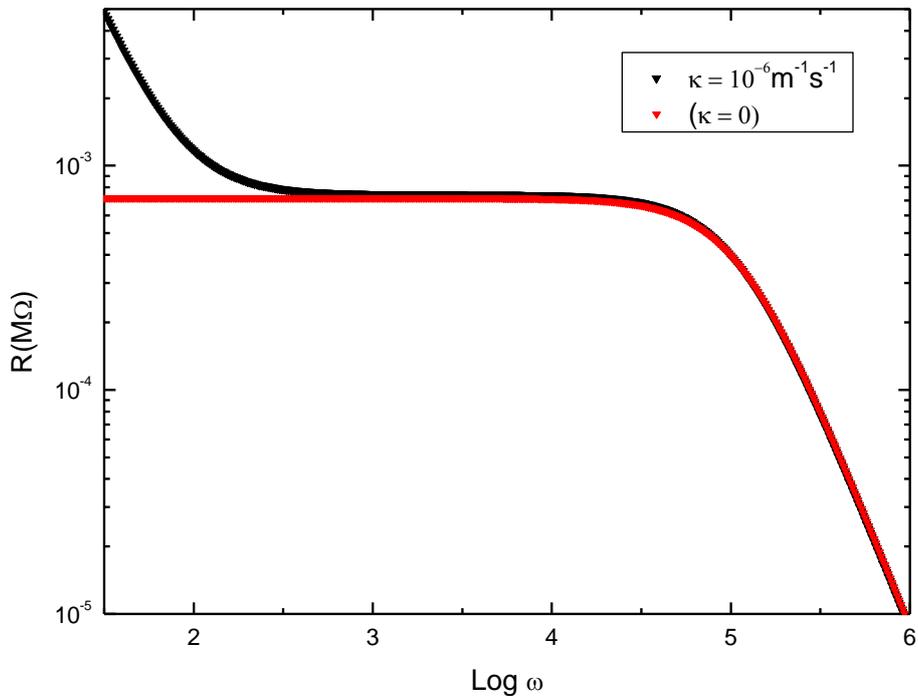


Fig. 2.5 – Parte real da impedância Z considerando o fenômeno de adsorção iônica.

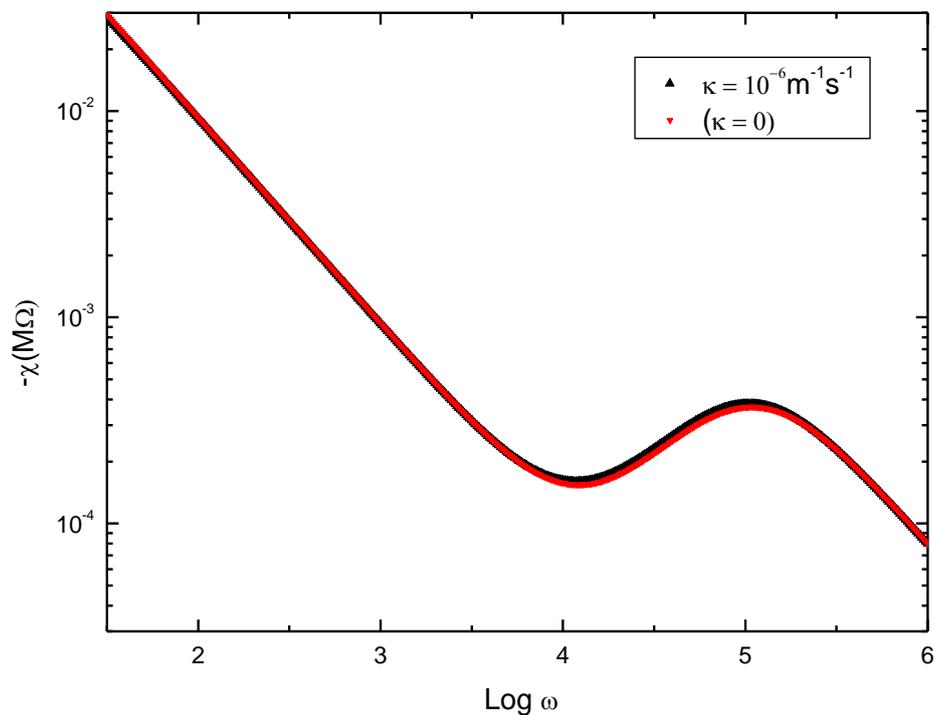


Fig. 2.6 – Parte imaginária da impedância Z considerando o fenômeno de adsorção iônica.

2.6 - Discussões

Neste capítulo, discutimos a influência da mobilidade iônica no interior de uma célula eletrolítica na resposta elétrica do sistema, considerando três situações distintas: primeiramente adotamos que os íons possuíam o mesmo coeficiente de difusão D , em seguida consideramos que os íons positivos e negativos apresentassem uma mobilidade diferente, sendo responsável por um novo (“plateau”) no regime de baixa frequência, e por último, modificamos a condição de contorno do problema, admitindo que as partículas pudessem ser adsorvidas pelos eletrodos, fenômeno que é responsável por um aumento na parte real da impedância na região de baixa frequência. Todas as situações foram baseadas na solução da equação de difusão acopladas a equação de Poisson. Este capítulo servirá como base para compreensão do Cap. 4, onde um modelo matemático mais elaborado será apresentado.

Capítulo 3 – Amostra, arranjo experimental e resultados.

Neste capítulo, iremos descrever o procedimento das medidas de espectroscopia de impedância elétrica, detalhando todo o processo desde a limpeza dos eletrodos, medida do pH da amostra, até a realização das medidas. No final desta seção, mostraremos os resultados obtidos com os dois tipos de contatos elétricos: eletrodos de aço e de latão.

3.1 – Amostra

A amostra utilizada em nosso experimento foi água Milli – Q tipo 1 (Merck Millipore – Milli-Q Direct 8), que consiste em um tipo de água caracterizada por apresentar um alto nível de pureza (< 1 partícula/mL). A água é proveniente do COMCAP (Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa) da UEM. A resistividade da água é $\rho = 18,2 M\Omega cm$ a uma temperatura de $25^\circ C$ [32].

3.2 – Arranjo Experimental

O primeiro passo para a realização do experimento consiste na limpeza dos eletrodos. Nós utilizamos em um primeiro momento uma esponja bem suave, para não comprometer a superfície dos eletrodos, com água e detergente comum. Após este procedimento simples de limpeza, nós lixamos manualmente as superfícies dos eletrodos com uma lixa fina (Nº 2500 – 3M), de tal forma que o polimento seja o mais uniforme possível, e posteriormente, enxaguamos os eletrodos com a própria água Milli - Q.

O próximo passo é inserir por completo, todos os componentes dos eletrodos separadamente em béqueres contendo acetona P.A. ($CH_3COCH_3 - P.M.58,08$), para retirarmos a possível deposição de gordura em suas superfícies. Este conjunto é então depositado no interior de um agitador ultrassônico (“*Ultrasonic Cleaner Thorton*” – 1400), por um intervalo de tempo de 10 minutos que opera numa frequência de 40 kHz. Depois do término da agitação, devemos tomar o máximo de cuidado ao manusearmos as peças separadamente, evitando tocar nas partes circulares de cada placa. Verificamos que ao retirarmos as peças do interior dos béqueres, o excedente de acetona que permanece sobre as peças evapora rapidamente, pois é uma solução muito volátil. Neste momento, finalizamos o processo de limpeza e podemos conectá-los ao suporte (*Sample holder – 12962 Solartron*).



Fig. 3.1 – Componentes dos eletrodos de aço. Da esquerda para a direita temos: anel de guarda, base, placa inferior, placa superior, anel de borracha (*o - ring*) e porca; peças confeccionadas na empresa Marega Ind. Com. Máquinas LTDA, Maringá-PR.

Na Fig. 3.1 podemos visualizar todos os constituintes do nosso eletrodo de aço separadamente. Exceto pelo *o - ring* e a porca, todo o restante é imerso em acetona, como mencionado anteriormente. Este eletrodo possui um sistema de circulação de água, onde

podemos controlar a variação de temperatura no interior das placas interligando a base do eletrodo ao banho térmico, através de mangueiras.

Para o eletrodo de latão, temos uma pequena diferença no que se diz respeito à base. Ela não é compacta como no eletrodo de aço, e deve ser inserida em um aparato de teflon, delimitando desta forma a base, para assim formar nosso compartimento que receberá a placa inferior do eletrodo. Portanto, no eletrodo de latão teremos uma peça a mais do que no eletrodo de aço, como pode ser visualizado na Fig. 3.2.



Fig. 3.2 – Componentes dos eletrodos de latão. Da esquerda para a direita temos: contorno da base, anel de guarda, parte metálica da base, placa inferior, placa superior, anel de borracha (*o – ring*) e porca; peças confeccionadas na empresa Marega Ind. Com. Máquinas LTDA, Maringá-PR.

Os eletrodos devem ser montados da seguinte forma: primeiro devemos inserir a placa inferior do eletrodo através do anel de guarda, e em seguida introduzir o conjunto no centro da base, onde há uma abertura circular. O anel de guarda nos garante que as linhas de campo elétrico são paralelas por toda a parte da amostra, influenciando diretamente nas medidas de impedância elétrica [33]. Para fixarmos este conjunto (anel de guarda + placa inferior) vamos

inserir o anel de borracha e em seguida a porca. Não devemos apertar muito forte, pois uma vez danificado o sistema, ele poderá apresentar vazamento da amostra pelo conjunto inferior do eletrodo. Assim a única peça que resta é a placa superior, que será ligada diretamente no suporte.

Depois de termos montado o eletrodo, devemos conectá-lo ao nosso suporte, que por fim será conectado através de cabos a ponte de impedância elétrica (*Impedance/Gain – Phase Analyzer SI 1260 – Solartron*). O suporte apresenta duas entradas: a superior está definida por “HI” e a inferior por “LO”, onde os cabos devem ser ligados de acordo com as saídas da ponte, que também apresentam esta mesma nomenclatura, evitando assim de se conectar de maneira trocada os cabos que ligam a ponte ao suporte.



Fig. 3.3 – Eletrodos já montados: o de aço e de latão, respectivamente.

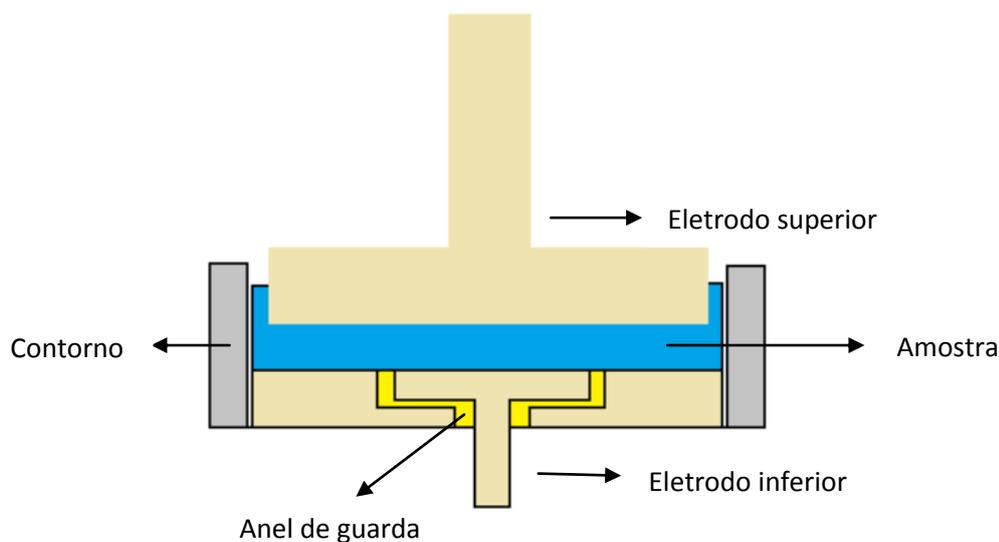


Fig. 3.4 – Corte transversal do porta amostras.

As placas inferiores de ambos os eletrodos possuem raio $r = 1,0\text{cm}$ e as placas superiores $R = 1,35\text{cm}$. Com as etapas de limpeza e conexão dos cabos entre o suporte e a ponte de impedância concluídas, podemos iniciar o nosso processo de medidas.

3.3 – Procedimentos experimentais

3.3.1 Medidas de impedância elétrica

Antes de inicializarmos nossas medidas, precisamos coletar nossa amostra no COMCAP – UEM, pois não armazenamos água Milli – Q em galões para refazer medidas em dias posteriores, para garantir que nossa amostra esteja sempre com as mesmas características. O nosso suporte possui um micrometro digital conectado a placa superior do eletrodo, onde podemos definir a espessura d entre as placas.



Fig. 3.5 – Micrometro acoplado ao suporte modelo (*Sample holder – 12962 Solartron*) [34].

Antes de inserirmos a amostra entre as placas, devemos zerar o micrometro, fazendo com que a placa superior encoste na placa inferior. Neste momento, devemos usar o botão na parte superior do micrometro, pois mesmo se tentarmos aproximar ainda mais as placas este botão de segurança irá girar em falso e fará um “Click”, momento no qual devemos cessar a aproximação, e zerar a leitura no display digital pressionando o botão *zero/abs* no painel do micrometro. A partir deste momento aumentamos a espessura e depositamos a amostra entre as placas, utilizando uma pipeta e retornamos até atingir a espessura d que desejamos. O volume de amostra que utilizamos em cada medida foi de 2,5mL, pois como o eletrodo não é completamente vedado ocorre evaporação da amostra que fica exposta ao ambiente, como pode ser verificado na Fig. 3.4.

A espessura que utilizamos em nossas medidas foi $d = 1,0mm$, e a tensão aplicada nos terminais dos eletrodos foi de $V = 20mV$. O intervalo de frequência que utilizamos foi de 10mHz a 30MHz [14]. Os valores do intervalo de frequência e amplitude de tensão aplicada, são definidos através do software *ZPlot*, que está instalado em um micro computador conectado a ponte de impedância elétrica. Com a utilização deste software extraímos funções de interesse físico da amostra a ser analisada, tais como: o próprio módulo da impedância elétrica Z , o ângulo de fase θ , as partes real e imaginária de Z , da permissividade elétrica ϵ e da admitância $Y = 1/Z$. Cada medida dura em média em torno de 20 minutos.

3.3.2 Medidas de pH

A motivação de medirmos o valor do pH da nossa amostra foi para constatarmos que se ao decorrer do tempo o seu valor alteraria significativamente, e de alguma maneira iria interferir na resposta elétrica do nosso sistema. Como não é possível medir diretamente o pH no interior do eletrodo, utilizamos um pHmetro digital de bancada (Marca – Digimed; Modelo DM-22) simultaneamente a medida elétrica. Entretanto, precisamos efetuar a calibração do pHmetro antes de ir direto a amostra, fazendo o uso de duas soluções tampão, com seus respectivos valores de pH bem definidos.

Ao ligarmos o pHmetro, temos que informar a temperatura ambiente, em seguida utilizar a solução tampão com $pH = 7,0$ (*Hanna instruments; HI 7007*), limpar o eletrodo com

água destilada, inserir a solução tampão com $\text{pH} = 4,0$ (Hanna instruments; HI 7004), repetindo o processo de limpeza. Realizado todo o processo de calibração, o painel digital do pHmetro nos informará a sua sensibilidade em porcentagem, que deve estar sempre entre 90% e 100% para uma medida confiável. Por último, o painel do pHmetro nos informa: “vamos a amostra”.



Fig. 3.6 – pHmetro laboratório de fluidos complexos – DFI/UEM. (Digimed; Modelo DM-22).

Logo após iniciarmos a medida elétrica, depositamos uma quantidade de água Milli-Q em um béquer e colocamos na base do pHmetro, onde há um braço móvel, com seu eletrodo na extremidade. O eletrodo consiste em um tubo de vidro e possui em sua extremidade uma fina camada de gel, sensível aos íons H^+ . O tubo é preenchido com uma solução tampão (*buffer solution*) com concentração de cloreto definido e $\text{pH} = 7,0$ onde é imerso um condutor de $Ag/AgCl$. Se a atividade do íon hidrogênio é maior ou menor na solução medida do que na solução interna do eletrodo, uma diferença de potencial maior ou

menor existirá na extremidade do vidro. A relação entre a d.d.p. e a atividade do íon hidrogênio segue a eq. de Nernst:

$$E = E_0 + \frac{2,3 RT}{nF} \text{Log} \left(\frac{aH^+_{(fora)}}{aH^+_{(dentro)}} \right), \quad (3.1)$$

onde E é igual a diferença de potencial medida, E_0 é constante para um dado sistema de eletrodo à 25°C, R é a constante da lei dos gases, T é a temperatura absoluta, n é a carga do íon, F é a constante de Faraday e (aH^+) é a atividade do íon H^+ [35].

A amostra permanece exposta ao ambiente com a extremidade do eletrodo completamente imersa na água, estando sujeita a reações químicas com o meio externo, como por exemplo, a interação das moléculas de água com o dióxido de carbono da atmosfera, resultando em ácido carbônico. A medição do pH da nossa amostra só é realizada quando terminamos a medida elétrica, com o pHmetro já calibrado, e assumimos que a variação do pH da amostra no interior do béquer seja a mesma que ocorre entre as placas dos eletrodos no suporte.

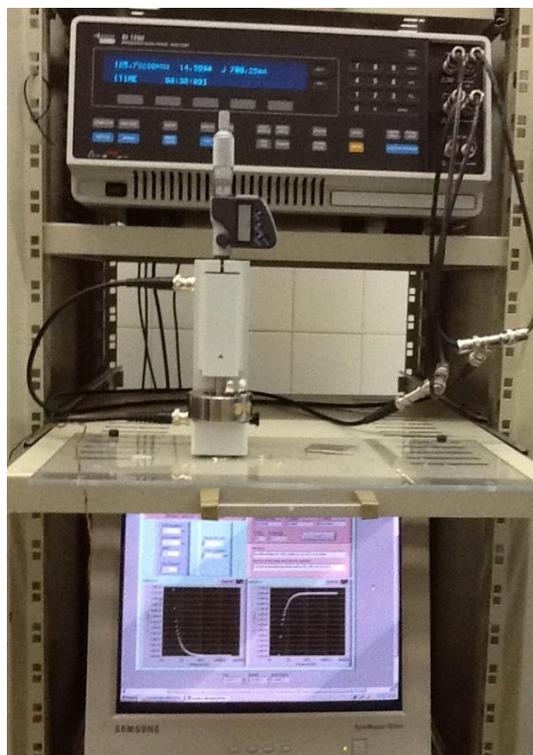


Fig.3.7 – Conjunto completo: ponte de impedância, suporte e eletrodos.

3.4 – Resultados

Nesta seção apresentaremos os resultados obtidos utilizando as técnicas experimentais descritas na seção 3.3. Para uma melhor compreensão, apresentamos os resultados de impedância elétrica com os dois tipos de contatos elétricos, a saber: de aço e de latão. Todas as medidas apresentam quatro curvas (preto, vermelho, verde e azul) com um intervalo de tempo $\Delta t = 1$ hora entre cada medida. E, a seguir, ilustraremos na tabela 3.1 o valor do pH em função do tempo.

3.4.1 Medida de impedância elétrica – contato de aço

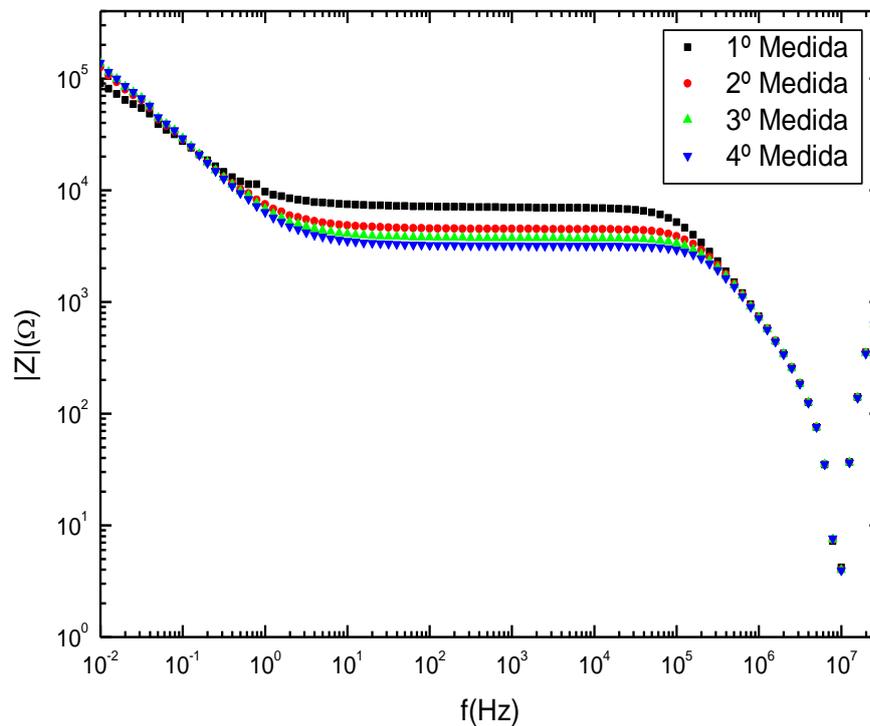


Fig. 3.8 – Módulo da impedância elétrica Z da água Milli-Q, no intervalo de frequência f de 10mHz a 30MHz . Medidas realizadas com um intervalo de tempo $\Delta t = 1$ hora entre cada medida. Eletrodos de aço.

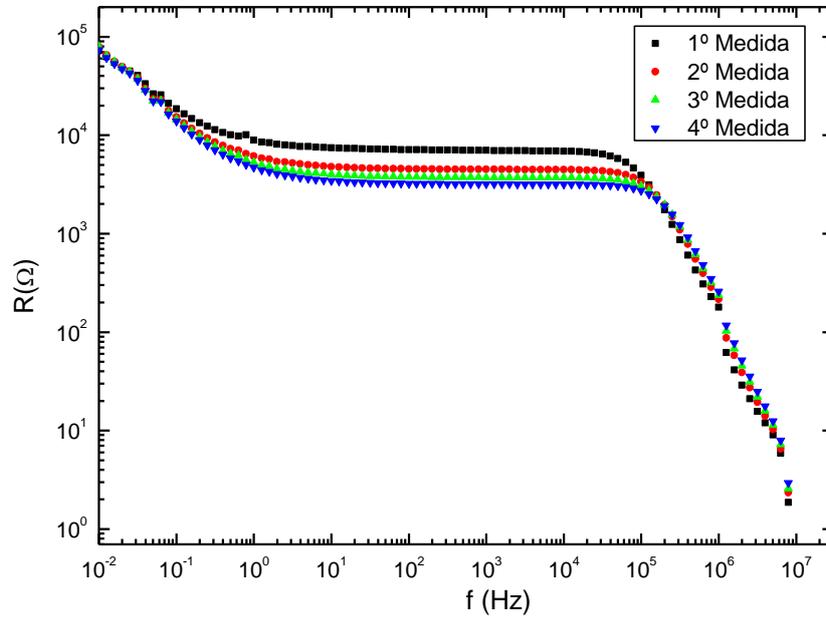


Fig. 3.9 – Parte real R da impedância elétrica da água Milli-Q – aço.

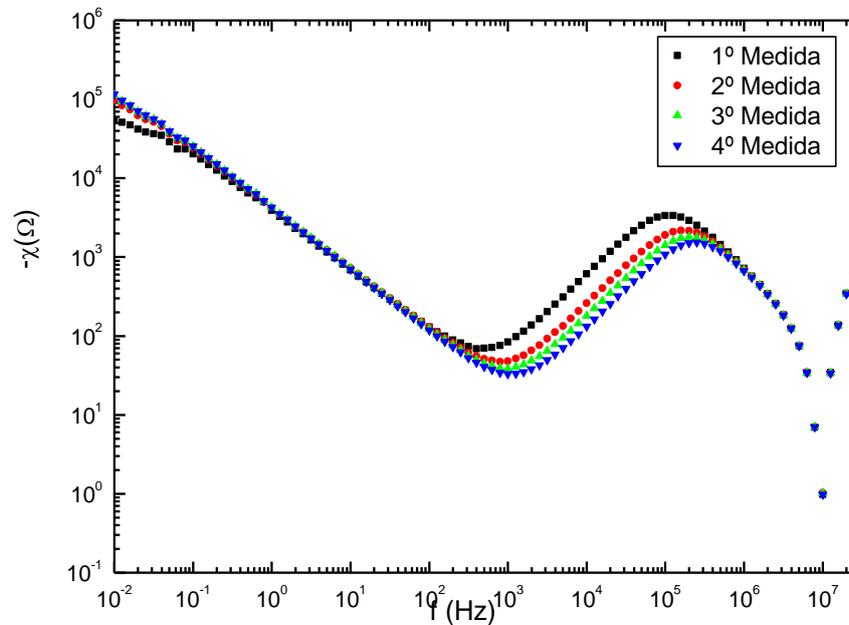


Fig. 3.10 – Parte imaginária $-\chi(\Omega)$ da impedância elétrica da água Milli-Q - aço.

3.4.2 Medida de impedância elétrica – contato de latão

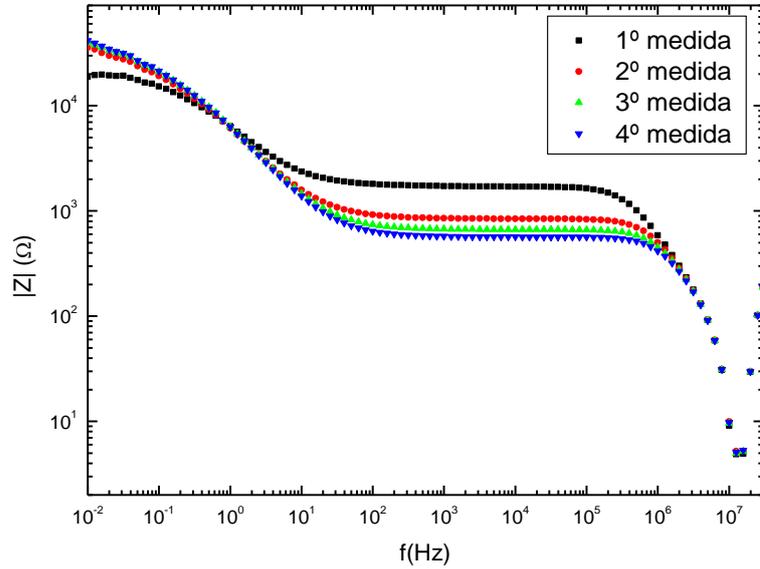


Fig. 3.11 – Módulo da impedância elétrica Z da água Milli-Q, no intervalo de frequência f de 10mHz a 30MHz . Medidas realizadas com um intervalo de tempo $\Delta t = 1$ hora entre cada medida. Eletrodos de latão.

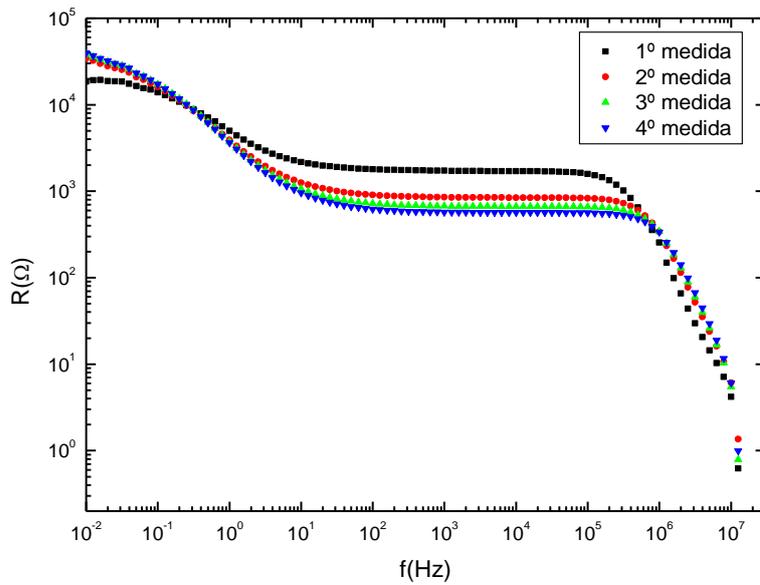


Fig. 3.12 – Parte real R da impedância elétrica da água Milli-Q – latão.

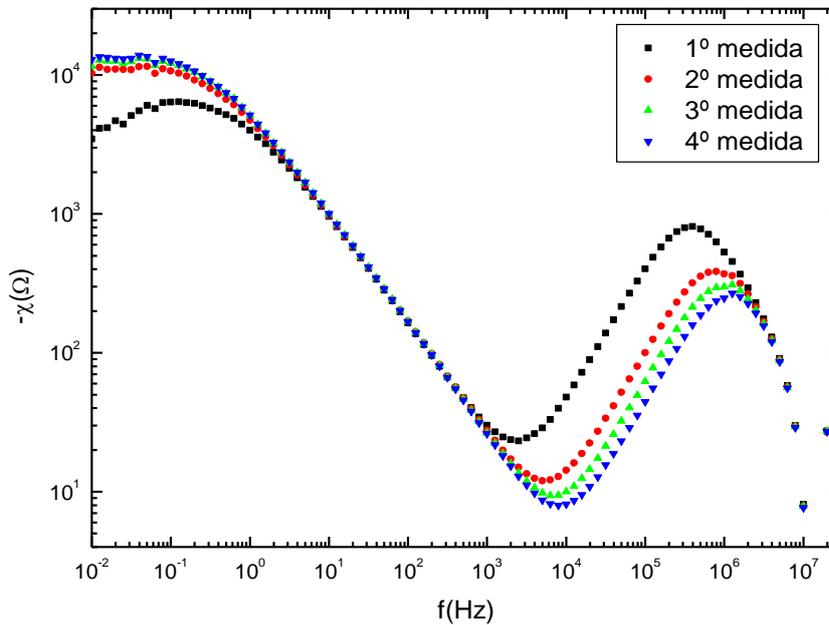


Fig. 3.13 – Parte imaginária $-\chi$ da impedância elétrica da água Milli-Q – latão.

Podemos verificar por meio da análise das figuras 3.8 a 3.13, que existe uma variação mais acentuada sempre da primeira para a segunda medida, fato que é reduzido ao longo do tempo, onde as curvas permanecem mais próximas. Este fenômeno é atribuído às mudanças das propriedades físicas e químicas que ocorrem ao longo do tempo, tais como: oxidação dos eletrodos, mudança do pH, interação das moléculas de água com o dióxido de carbono, fenômeno de adsorção – desorção de partículas. Se compararmos as partes reais R de cada tipo de eletrodo, notamos que no eletrodo de aço seu platô está em torno de $1 \times 10^4 \Omega$, e no eletrodo de latão em torno de $2 \times 10^3 \Omega$, evidenciando que o eletrodo de latão seja menos resistivo do que no eletrodo de aço, ou de outra maneira, o latão possui uma condutividade maior do que o aço, considerando a 1^a medida. Com respeito à parte imaginária, χ , os picos de relaxação se deslocam para a direita com o passar do tempo, e ocorrem em valores distintos de frequência: para o aço ($1 \times 10^5 \text{ Hz}$) e para o latão ($3 \times 10^5 \text{ Hz}$), também relativo a 1^a medida.

A seguir, temos os valores do pH no decorrer do tempo, da amostra:

$pH = -\text{Log}[H^+]$	6,39	6,24	6,14	6,10
$\Delta t(\text{min})$	20	80	160	240

Tabela 3.1 – Variação do pH da amostra (água Milli - Q) em função do tempo t .

3.5 – Discussões

Neste capítulo, detalhamos todo o procedimento experimental utilizado para a realização das medidas elétricas da nossa amostra. De fato, é importante ressaltar que o procedimento de limpeza e montagem dos eletrodos devem ser realizados com cautela, pois a resposta elétrica é muito sensível, e para toda medida temos que manter o mesmo critério, para desta forma minimizar a possibilidade de erros. No Cap. 4, vamos desenvolver um modelo matemático baseado na equação de difusão de ordem fracionária, juntamente com a equação de Poisson, para estudarmos a movimentação dos íons no interior de nossa amostra, levando em conta os resultados expostos no Cap. 3, para os dois tipos de eletrodos.

Capítulo 4 – Equação de Difusão Fracionária, Impedância e Experimento.

Neste capítulo, vamos apresentar uma extensão dos conceitos apresentados no Cap. 2 introduzindo derivadas fracionárias na equação de difusão e considerando condições de contornos em termos de equações integrais. Os resultados obtidos são comparados com dados experimentais obtidos por meio da técnica de espectroscopia de impedância para a água Milli-Q, cujos detalhes experimentais foram dados no Cap. 3. A concordância do modelo com os dados experimentais sugere que a difusão dos íons quando temos uma diferença de potencial aplicada é anômala [24].

4.1 Equação de Difusão Fracionária e Impedância

Vamos descrever o modelo fenomenológico utilizado para investigar os dados experimentais que foram apresentados no Cap. 3. Seguindo o formalismo desenvolvido na Ref. [36], onde começaremos considerando a equação de difusão fracionária de ordem distribuída [37] para a densidade volumétrica de íons n_α ($\alpha = +$ para os positivos e $\alpha = -$ para os negativos)

$$\int_0^1 d\bar{\gamma} \bar{\tau}(\bar{\gamma}) \frac{\partial \bar{\gamma}}{\partial t} n_\alpha(z, t) = -\frac{\partial}{\partial z} j_\alpha(z, t), \quad (4.1)$$

onde $\bar{\tau}(\bar{\gamma})$ é a função distribuição de $\bar{\gamma}$ com a densidade de corrente dada por

$$j_\alpha = -D \frac{\partial}{\partial z} n_\alpha(z, t) \mp \frac{qD}{K_B T} n_\alpha(z, t) \frac{\partial V}{\partial z}. \quad (4.2)$$

Na eq. (4.2), D é o coeficiente de difusão para os íons móveis (o mesmo para os negativos e positivos) de carga q , V é o potencial elétrico efetivo através da amostra de espessura d com os eletrodos dispostos nas posições $z = \pm d/2$ do referencial cartesiano no qual o eixo z é

perpendicular aos eletrodos, k_B é a constante de Boltzmann, e T a temperatura absoluta. O operador fracionário considerado neste caso é o de Caputo, que é dado por,

$$\frac{\partial^\gamma}{\partial t^\gamma} n_\alpha(z, t) = \frac{1}{\Gamma(k - \gamma)} \int_{t_0}^t dt' \frac{n_\alpha^{(k)}(z, t')}{(t - t')^{\gamma - k + 1}}, \quad (4.3)$$

com $k - 1 < \gamma < k$ e $n_\alpha^{(k)}(z, t) \equiv \partial_t^k n_\alpha(z, t)$. Em particular, vamos considerar $t_0 \rightarrow -\infty$ para analisar a resposta do sistema ao potencial aplicado periodicamente definido posteriormente, como indicado pela Ref. [38].

Note que a eq. (4.1) pode ser relacionada a uma rica classe de processos difusivos dependendo da escolha realizada para a distribuição $\bar{\tau}(\bar{\gamma})$, em particular à processos não Markovianos, que dependendo do sistema em consideração, nos levam a uma difusão anômala. Particularmente, situações simples podem ser recuperadas por meios de escolhas adequadas de $\bar{\tau}(\bar{\gamma})$, tais como $\bar{\tau}(\bar{\gamma}) = \tau \delta(\bar{\gamma} - 1)$, que corresponde a um processo difusivo normal e conseqüentemente os desenvolvimentos feitos no Cap. 2, e $\bar{\tau}(\bar{\gamma}) = \tau_\gamma^\gamma \delta(\bar{\gamma} - \gamma)$ com $0 < \gamma \leq 1$, relacionado a uma equação de difusão fracionária de ordem γ . A superposição destes dois casos $\bar{\tau}(\bar{\gamma}) = \tau \delta(\bar{\gamma} - 1) + \tau_\gamma^\gamma \delta(\bar{\gamma} - \gamma)$ e $\bar{\tau}(\bar{\gamma}) = 1$, que correspondem a uma situação com dois ou mais regimes difusivos diferentes [37,39]; podem estar relacionadas às situações discutidas na Ref. [2] para o movimento dos íons. Desta forma, com este último resultado, esperamos produzir dois comportamentos diferentes para a impedância, um deles controlando o regime de baixa frequência e o outro manifestado no limite de alta frequência, como por exemplo, os regimes apresentados nas Figs. 4.1 e 4.3 para a parte real da impedância que possui um comportamento diferente da situação usual [17]. Esta característica poderia ser verificada analisando o deslocamento quadrático médio que neste caso esperamos que tenha dois comportamentos diferentes, um para tempos pequenos e o outro para tempos longos relacionados ao aspecto dinâmico dos íons. Neste contexto, como apontado na Ref. [2] esta quantidade pode ser útil para estabelecer uma ponte entre os dados experimentais e o modelo teórico.

A influência da superfície sobre os íons é dada pela condição de contorno a qual a eq. 4.1 está sujeita. De forma a abordarmos uma situação geral, vamos considerar que a eq. 4.1 satisfaça a condição de contorno

$$j_\alpha(z, t)|_{z=\pm d/2} = \pm \int_0^1 d\bar{v} \tilde{\tau}(\bar{v}) \int_{-\infty}^t dv \bar{k}(t-v) \frac{\partial \bar{v}}{\partial v \bar{v}} n_\alpha(z, v) \Big|_{z=\pm d/2}. \quad (4.4)$$

Esta condição de contorno pode ser relacionada a um processo de adsorção – desorção nas superfícies com uma dinâmica não usual que, para a escolha particular $\bar{k}(t) = ke^{-t/\tau}$ com $\tilde{\tau}(v) = \delta(v-1)$, recupera os processos de adsorção – desorção nas superfícies governadas por uma equação cinética correspondente a aproximação de Langmuir [17]. Outras escolhas de $\bar{k}(t)$ e $\tilde{\tau}(v)$ podem ser realizadas para incorporar efeitos memória tais como as das situações trabalhadas na Ref. [36] para $\tilde{\tau}(v) = \delta(v-1)$ e, conseqüentemente, processos de relaxação anômalo [40] e a mistura entre processos de relaxação usual e anômalo. Neste contexto, também é interessante notar que, para $\bar{k}(t) \propto \delta(t)$ com $\tilde{\tau}(v)$ arbitrário, podemos relacionar os processos na superfície com equações cinéticas fracionárias [41,42]. Deste ponto de vista, eq. (4.4) pode interpolar diversos contextos que desenvolvem um importante papel na descrição da resposta elétrica do sistema e, conseqüentemente, pode ser útil para investigar o comportamento da impedância no limite de baixa frequência onde o comportamento não usual é manifestado. De fato, as mudanças produzidas incorporando as derivadas temporais fracionárias de ordem distribuída são importantes para investigar a parte real da impedância e as condições de contornos desenvolvem um papel importante para a parte imaginária da impedância. O potencial é determinado pela equação de Poisson

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -\frac{q}{\varepsilon} [n_+(z, t) - n_-(z, t)], \quad (4.5)$$

que depende da diferença entre as densidades de partículas carregadas, de forma análoga ao desenvolvimento feito no Cap.2.

Uma solução para as equações anteriores e, conseqüentemente, uma expressão para a impedância elétrica pode ser encontrada em uma aproximação linear considerando que $n_\alpha(z, t) = N + \delta n_\alpha(z, t)$, com $N \gg \delta n_\alpha(z, t)$ onde N representa o número de íons. Além disso, podemos considerar que $\delta n_\alpha(z, t) = \eta_\alpha(z) \exp(i\omega t)$ para analisar a impedância quando a célula eletrolítica é submetida a um potencial dependente do tempo $V(z, t) = \Phi(z) \exp(i\omega t)$, com $V(\pm d/2, t) = \pm(V_0/2) \exp(i\omega t)$. Depois de substituir estas quantidades nas eqs. (4.1), (4.4) e (4.5), podemos obter um conjunto de equações acopladas que podem ser simplificadas introduzindo as funções $\psi_+(z) = \eta_+(z) + \eta_-(z)$ e $\psi_-(z) = \eta_+(z) - \eta_-(z)$. As duas delas, escritas em termos dessas novas funções, são

$$\frac{d^2}{dz^2} \psi_{\pm}(z) = \alpha_{\pm}^2 \psi_{\pm}(z), \quad (4.6)$$

onde $\alpha_{\pm}^2 = \Lambda(i\omega)/D + 1/\lambda^2$ e $\alpha_{\pm}^2 = \Lambda(i\omega)/D$, no qual $\Lambda(i\omega) = \int_0^{\infty} d\bar{\nu} \bar{\tau}(\bar{\nu})(i\omega)^{\bar{\nu}}$ e $\lambda = \sqrt{\varepsilon K_B T / (2Nq^2)}$ é o comprimento de Debye. As outras duas equações são

$$\left(D \frac{d}{dz} \psi_{-}(z) + \frac{2qN}{k_B T} D \frac{d}{dz} \Phi(z) \right) \Big|_{z=\pm d/2} = \mp \Phi(i\omega) \psi_{-}(z) \Big|_{z=\pm d/2}, \quad (4.7)$$

$$D \frac{d}{dz} \psi_{+}(z) \Big|_{z=\pm d/2} = \mp \Phi(i\omega) \psi_{+}(z) \Big|_{z=\pm d/2}, \quad (4.8)$$

com $\Phi(i\omega) = e^{-i\omega t} \int_0^1 d\nu \bar{\tau}(\nu)(i\omega)^{\nu} \int_{-\infty}^t d\bar{t} \bar{k}(t-\bar{t}) e^{i\omega \bar{t}}$. A solução da eq. (4.6) é $\psi_{\pm}(z) = C_{\pm,1} e^{\alpha_{\pm} z} + C_{\pm,2} e^{-\alpha_{\pm} z}$, onde $C_{\pm,1}$ e $C_{\pm,2}$ são determinadas pelas condições de contorno e pela simetria do potencial: $V(z, t) = -V(-z, t)$, o que implica $C_{-,1} = -C_{-,2}$ e, conseqüentemente,

$$\psi_{-}(z) = 2C_{-,1} \sinh(\alpha_{-} z), \quad (4.9)$$

$$\Phi(z) = -\frac{2q}{\varepsilon \alpha^2} C_{-,1} \sinh(\alpha_{-} z) + \bar{C} z. \quad (4.10)$$

As constantes $C_{-,1}$ e \bar{C} são determinadas usando a condição de contorno para $\psi_{-}(z)$, isto é, a eq. (4.7), e a condição imposta sobre o potencial, por exemplo, em $z = d/2$. Utilizando estes resultados e o procedimento apresentado na Ref. [17], podemos obter a corrente e conseqüentemente a impedância, $Z = V/I$, da célula eletrolítica. Para o caso discutido acima, ela é dada por

$$Z = \frac{2}{i\omega \varepsilon S \alpha_{-}^2} \frac{\tanh(\alpha_{-} d/2)/(\lambda^2 \alpha_{-}) + \zeta d/(2D)}{1 + \Phi(i\omega)(1 + i\omega \lambda^2/D) \tanh(\alpha_{-} d/2)/(\alpha_{-} i\omega \lambda^2)} \quad (4.11)$$

em que $\zeta = \Lambda(i\omega) + \alpha_{-} \Phi(i\omega) \tanh(\alpha_{-} d/2)$ e S é a área do eletrodo. Observando que no limite de baixas frequências, isto é, $\omega \rightarrow 0$, o comportamento assintótico da equação acima fica dado por

$$Z \approx \frac{\lambda}{i\omega\varepsilon S} \frac{2D + \lambda(d - \lambda)\Lambda(i\omega) + d\Phi(i\omega)}{(1 + \Phi(i\omega)/(i\omega\lambda^2))D} \quad (4.12)$$

que com uma escolha adequada das quantidades envolvidas nos conduz ao comportamento do tipo $Z \sim 1/(i\omega)^\delta$ observado em várias situações experimentais, como discutido na referência [36].

4.2 Resultados teóricos e experimentais

Agora, vamos comparar os dados experimentais obtidos para água deionizada Milli – Q com a técnica de espectroscopia de impedância, conforme discutido no Cap. 3, e o modelo desenvolvido na seção anterior. Na, fig. 4.1 mostramos o dado experimental para a parte real da impedância e o modelo quando consideramos os eletrodos de latão. Nesta figura, também ilustramos, veja a figura interior, o comportamento obtido com o modelo usual o qual usa como condição de contorno eletrodos perfeitamente bloqueantes. Ressaltando que o modelo usual que corresponde a eq. (4.4) tem $\bar{k}(t) = 0$, $\bar{\tau}(\nu) = 0$ e $\bar{\tau}(\bar{\nu}) = \delta(\bar{\nu} - 1)$. Dessa forma, vemos que o comportamento em baixa frequência do modelo usual não é capaz de reproduzir o comportamento dos dados experimentais da impedância para $f < 1\text{KHz}$. Entretanto, ele tem uma boa concordância com o dado experimental para $f > 1\text{KHz}$, conforme mostra o gráfico na Fig. 4.1. Para $f < 1\text{KHz}$, o dado experimental obtido para a parte real ou imaginária da impedância evidencia um processo de difusão anômalo relacionado aos íons. Este processo de difusão não usual pode ser originado por diversos efeitos vinculados ao volume e superfície que possui um papel importante na dinâmica dos íons a baixa frequência. Para quantificarmos estes efeitos presentes no sistema, vamos comparar os dados experimentais com o modelo proposto acima. Dessa forma, também testamos a sensibilidade dos parâmetros apresentados no modelo e a sua validade na descrição de sistemas dielétricos que são fluidos, como a água. Comparando o dado experimental para as partes real e imaginária da impedância com o modelo, verificamos que o melhor ajuste é obtido para $\varepsilon = 83\varepsilon_0$, $N = 4,1 \times 10^{21}\text{m}^{-3}$, $D = 5,88 \times 10^{-8}\text{m}^2/\text{s}$, $\gamma = 1$, $\tau(\nu) = \delta(\nu - 1)$, $\bar{k}(i\omega) = k\tau[(i\omega\tau)^{\nu_1} + (i\omega\tau)^{\nu_2}]/2$, $k = 1,8 \times 10^{-6}\text{m}/\text{s}$, $\nu_1 = 4\nu_2 = -0,88$ e $\tau = 1\text{s}$. Este resultado, conforme ilustrado na Fig. 4.1, evidencia que a dinâmica dos íons na amostra é governada pelo modelo apresentado na seção anterior que é comumente empregado em situações onde temos a presença de uma difusão anômala.

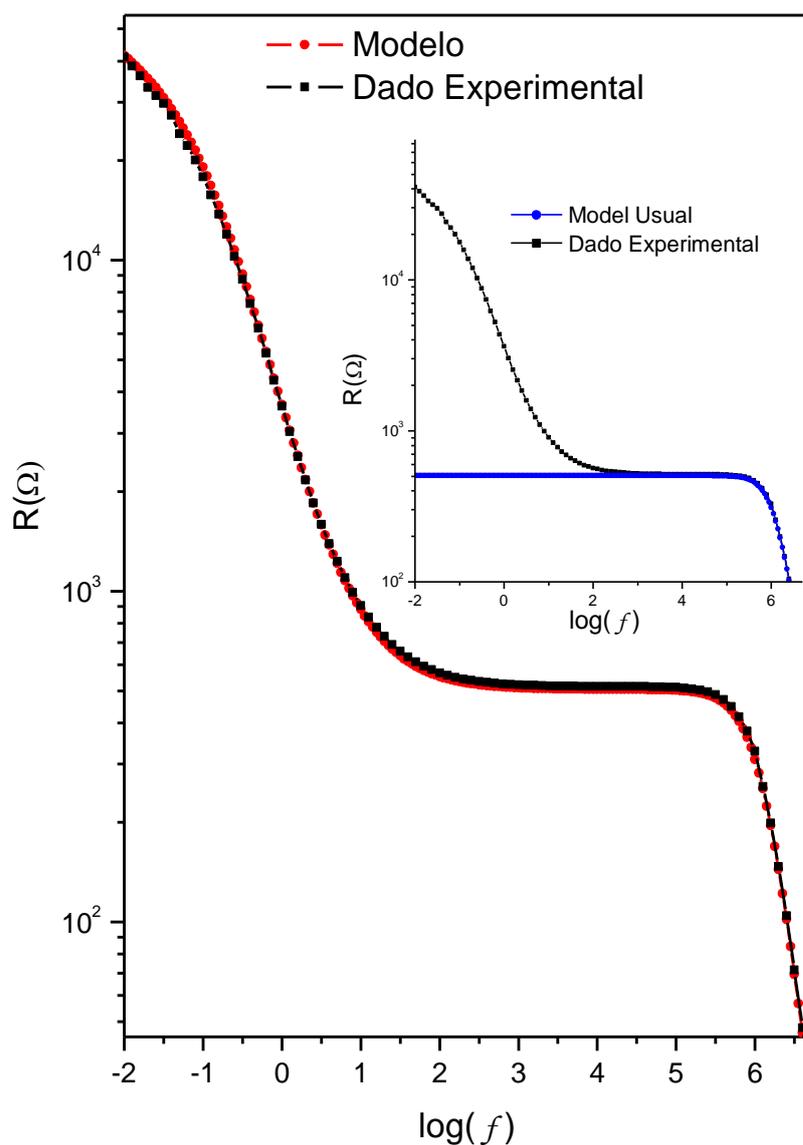


Fig. 4.1 - Parte real da impedância elétrica de uma célula eletrolítica versus a frequência de uma voltagem aplicada, $f = \omega/(2\pi)$. O gráfico interno compara o comportamento do modelo usual com os resultados experimentais.

Note que o parâmetro τ tem dimensão de tempo, enquanto que k tem dimensão de comprimento/tempo. Consequentemente, $k\tau$ representa uma espessura intrínseca relacionada ao efeito de superfície sobre os íons. Dessa forma, a quantidade $k\tau$ representa a influência da superfície sobre a dinâmica dos íons no volume. Particularmente, na situação analisada acima temos a presença de dois comprimentos característicos que são representados por $k_1\tau$ e $k_2\tau$. Por sua vez, os parâmetros γ , ν_1 e ν_2 estão conectados com os efeitos produzidos pelo volume e superfícies sobre a dinâmica dos íons. A Fig. 4.2, mostra a concordância entre o

modelo e o dado experimental para a parte imaginária da impedância no intervalo $10\text{mHz} < f < 5\text{MHz}$. O gráfico no interior da Fig. 4.2 mostra um desvio do processo de difusão normal para frequência $f < 10\text{KHz}$. Na região de alta frequência, a parte imaginária da impedância comporta-se de acordo com a predição do modelo usual [17].

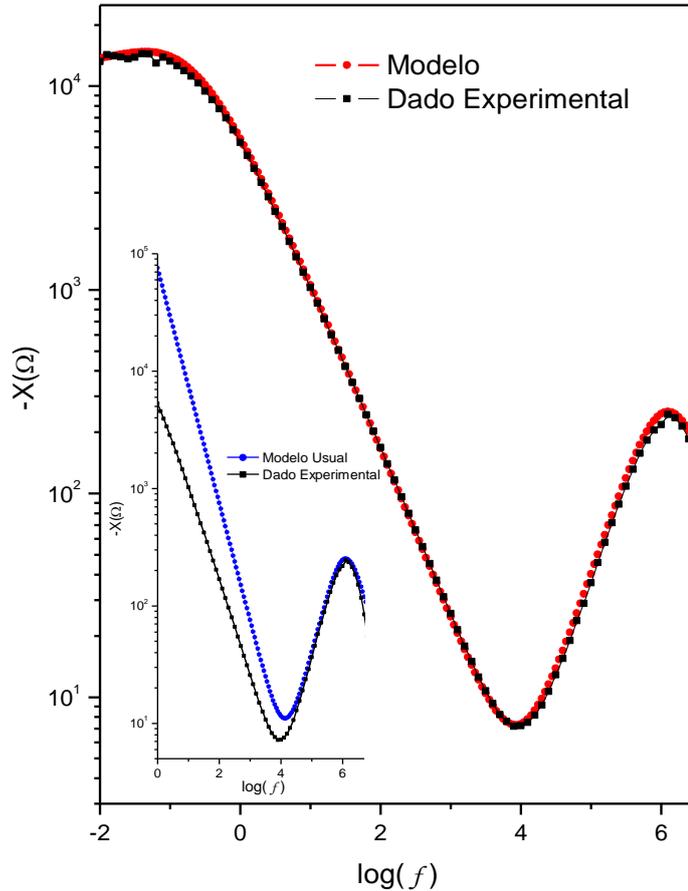


Fig. 4.2 - parte imaginária da impedância elétrica de uma célula eletrolítica versus a frequência de uma voltagem aplicada, $f = \omega/(2\pi)$. O gráfico interno compara o comportamento do modelo usual com os resultados experimentais.

A Fig. 4.3 mostra o dado experimental para as partes real e imaginária da impedância elétrica da água Milli-Q para os eletrodos de aço inoxidável. O comportamento de R e $-\chi$ é o mesmo observado nas figuras 4.1 e 4.2. O modelo tem uma boa concordância com o dado experimental. Nesta figura nós temos considerado $\varepsilon = 76\varepsilon_0$, $N = 2,258 \times 10^{21}\text{m}^{-3}$, $D = 1,52 \times 10^{-8}\text{m}^2/\text{s}$, $\tau(\nu) = \delta(\nu - 1)$, $\bar{k}(i\omega) = k\tau[(i\omega\tau)^{\nu_1} + 0,75(i\omega\tau)^{\nu_2}]$,

$\bar{\tau}(\bar{\gamma}) = 0,9\delta(\bar{\gamma} - 1) + 0,1\delta(\bar{\gamma} - 0,98)$, $k = 7,3 \times 10^{-6} \text{ m/s}$, $\nu_1 = -0,34$, $\nu_2 = -0,14$, e $\tau = 0,3\text{s}$ para obter a predição teórica através do modelo.

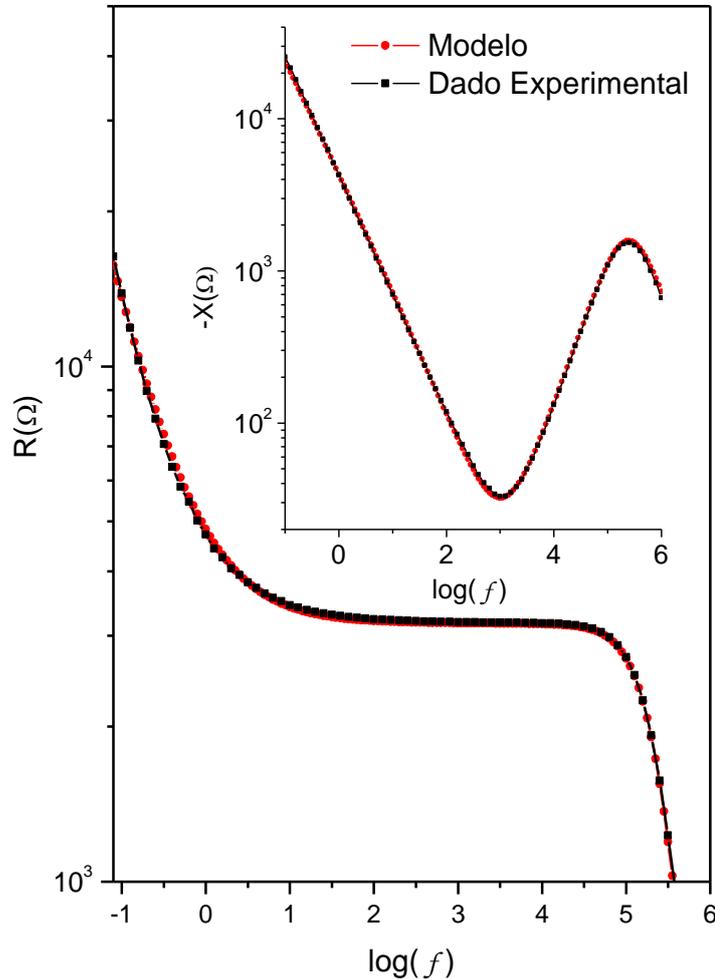


Fig. 4.3 - Parte real e imaginária da impedância elétrica de uma célula eletrolítica (eletrodo de aço) versus a frequência de uma voltagem aplicada, $f = \omega/(2\pi)$.

4.3 Discussões

Neste capítulo desenvolvemos um modelo baseado em equações de difusão fracionárias de ordem distribuídas com os efeitos de superfície modelados por condições de contorno que são integro - diferenciais. Comparamos o modelo com os dados experimentais obtidos para a água Milli - Q utilizando a técnica de espectroscopia de impedância, conforme descrito no Cap. 3. Os resultados mostraram uma boa concordância entre o dado experimental

e os resultados teóricos obtidos através da eq. (4.11) no intervalo de frequência $10^{-2}Hz$ a $5MHz$. Portanto, somos conduzidos a dizer que dinâmica dos íons na amostra é anômala para $f < 1KHz$ e pode estar relacionada a uma difusão anômala considerando a concordância do dado experimental e o modelo. Para $f > 1KHz$ o método usual baseado na difusão com eletrodos bloqueantes pode descrever o comportamento do dado experimental. Estas características podem estar relacionadas aos regimes difusivos manifestados pelos íons na amostra devido aos efeitos de superfície e volume que tem uma influência direta sobre a resposta elétrica do sistema. Situações similares estão discutidas na Ref. [2] para sólidos desordenados e aponta que a dinâmica dos íons pode ser caracterizada por diferentes regimes difusivos e exibir um comportamento anômalo.

Conclusões e Perspectivas

Ao longo dessa dissertação investigamos a resposta elétrica da água Milli-Q utilizando a técnica de impedância espectroscópica e comparamos os resultados experimentais obtidos com os modelos usuais baseados em circuitos elétricos e em equações de difusão, sejam elas usuais ou de ordem fracionária. Particularmente, como observado para este sistema simples, entretanto muito complexo, a análise dos resultados experimentais a luz dos modelos usuais é adequada quando consideramos a região de alta frequência. A região de baixa frequência, entretanto, requer que sejam incorporados efeitos que não estão presentes no formalismo usual. Neste sentido, para modelarmos de forma efetiva esses efeitos, utilizamos a presença de derivadas fracionárias na equação de difusão e as condições de contorno passaram a ser descritas em termos de condições integro-diferenciais. Com essas considerações passamos a descrever o comportamento observado pelos dados experimentais obtidos para a água Milli-Q e temos a possibilidade de descrevermos comportamentos similares presentes em outros sistemas físicos. Outro efeito que investigamos que está intimamente relacionado com as condições de contorno que devem ser adotadas foi a presença de diferentes eletrodos. De fato, como constatamos através do emprego do eletrodo de latão e o de aço, a resposta elétrica depende das superfícies que são consideradas tanto de forma quantitativa como de forma qualitativa. No cenário composto pelos dados experimentais, diferentes eletrodos utilizados juntamente com o ajuste do modelo aos dados experimentais, somos conduzidos a dizer que há evidência de uma difusão anômala neste sistema físico, a qual poderia ser investigada mais detalhadamente em um passo seguinte considerando propriamente as interações que atuam sobre esses íons em termos de um Hamiltoniano e analisando suas soluções. Por fim, gostaríamos de ressaltar que essa técnica juntamente com esse modelo, poderiam ser aplicados na investigação da resposta elétrica de outros sistemas, como por exemplo, soluções iônicas e cristais líquidos de diferentes formas, e sua conexão com difusão anômala.

Referências bibliográficas

- [1] Disponível em: < http://cifmc.fis.unb.br/iiefco/pdf/marcia_barbosa.pdf>. Acesso em: 30 Nov. 2012.
- [2] D.L.Sidebottom, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 999 (2009).
- [3] I. T. Pedron. *Estudos em difusão anômala*. Tese de Doutorado, DFI/UEM, 2003.
- [4] J. G. Berryman. *Evolution of a stable profile for a class of nonlinear diffusion equations with fixed boundaries. J. Math. Phys.*, **18**:2108, (1997).
- [5] M. F. Shlesinger, J. Klafter, and B. J. West. *Lévy walks with applications to turbulence and chaos. Physica A*,**140**:212, (1986).
- [6] M. F. Shlesinger, B. J. West, and J. Klafter. *Lévy dynamics of enhanced diffusion: application to turbulence. Phys. Rev. Lett.*, **58**:1100, (1987).
- [7] H. Spohn. *Surface dynamics below the roughening transition. J. Phys. (France) I*, **3**:69, (1993).
- [8] J. Stephenson. *Some non-linear diffusion equations and fractal diffusion. Physica A*, **222**:234, (1995).
- [9] O. V. Bychuk and B. O'Shaughnessy. *Anomalous diffusion at liquid surfaces. Phys. Rev. Lett.*, **74**:1795, (1995).
- [10] C. K. Peng, J. Mietus, J. M. Hausdorff, S. Havlin, H. E. Stanley, and A. L. Goldberger. *Long range anticorrelations and non-Gaussian behavior of the heartbeat. Phys. Rev. Lett.*, **70**:1343, (1993).
- [11] J. R. Macdonald; E. Barsoukov. *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications. Second edition.*, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [12] R. Kumar and R. Kant, *J. Phys. Chem. C* **113**, 19558 (2009).
- [13] S. Sunde, I. A. Lervik, M. Tsytkin, and L. E. Owe, *Electrochim. Acta* **55**, 7751 (2010).

- [14] F. Batalioto, A. R. Duarte, G. Barbero, and A. M. F. Neto, *J. Phys. Chem. B* **114**, 3467 (2010).
- [15] J. R. Macdonald, *J. Appl. Phys.* **58**, 1955 (1985)
- [16] S. Srivastav and R. Kant, *J. Phys. Chem. C* **115**, 12232 (2011).
- [17] G. Barbero and L. R. Evangelista, *Adsorption Phenomena and Anchoring Energy in Nematic Liquid Crystals*, (Taylor & Francis, London, 2006).
- [18] D. Halliday. R. Resnick. J. Walker. *Fundamentals of Physics Extended. Fourth Edition. John Wiley & Sons.*1993
- [19] D. J. Griffiths. *Introduction to electrodynamics.* Third Edition. New Jersey: Prentice Hall, Inc.,1999.
- [20] H. M. Nussenzveig. *Curso de Física Básica: Eletromagnetismo.* Primeira Edição. São Paulo: Edgard Blucher,1997.
- [21] J. R. Macdonald. *Impedance Spectroscopy. Annals of Biomedical Engineering.* Vol. 20, 289-305,1992.
- [22] Ferreira, A. B. H. *Novo dicionário Aurélio da língua Portuguesa.* Segunda Edição Revista e Ampliada. Rio de Janeiro: Nova Fronteira, 1986.
- [23] D. L. Chinaglia, G. Gozzi, R. A. M. Alfaro, R. Hessel. *Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. Revista Brasileira de Ensino de Física.* Vol. 30, n.4, 4504-4513,2008.
- [24] E. K. Lenzi, P. R. G. Fernandes, T. Petrucci, H. Mukai, and H. V. Ribeiro, *Phys. Rev.E* **84**, 041128 (2011).
- [25] Murakami. S, Iga. H, and Naito. H. *Dielectric properties of nematic liquid crystals in the ultralow frequency regime. Journal of Applied Physics,* **80**, 6396 (1996).
- [26] Sawada. A, Tarumi. K, and Naemura. S. *Effects of electric double layer and space charge polarization by plural kinds of ions on complex dielectric constants of liquid crystals materials. Japanese Journal of Applied Physics,* **38**, 1418 (1999).

- [27] Sawada. A, Tarumi. K, and Naemura S. *Novel characterization method of ions in liquid crystal materials by complex dielectric constants measuments. Japanese Journal of Applied Physics*, **38**,1423 (1999).
- [28] de Paula, J. L., Dissertação de Mestrado, DFI/UEM, 2012.
- [29] Scott M, Paul R, and Kalert KVIS. *Theory of frequency-dependent polarization of general planar electrodes with zeta potentials of arbitrary magnitude in ionic media.1. Theoretical foundations and general results. Journal of Colloid and Interface Science*, **230**, 377 (2000).
- [30] Scott M, Paul R, and Kalert KVIS. *Theory of frequency-dependent polarization of general planar electrodes with zeta potentials of arbitrary magnitude in ionic media.2. Applications and results from homogenous and array systems of electrodes. Journal of Colloid and Interface Science*, **230**, 388 (2000).
- [31] Murakami S and Naito H. *Electrode and interface polarizations in nematic liquid crystals. Japanese Journal of Applied Physics*, **36**, 2222 (1997).
- [32] Disponível em: < <http://www.millipore.com/catalogue/module/c85358#1>> Acesso em: 03 out. 2012.
- [33] *Solartron analytical: 1296 Sample holders – User guide. D - 7*
- [34] Disponível em: <<http://www.solartronanalytical.com/Pages/12962SampleHolders.htm>> Acesso em: 03 out. 2012.
- [35] Digimed: Manual de instruções – Medidor de laboratório DM – 22. 42.
- [36] P. A. Santoro, J. L. de Paula, E. K. Lenzi, and L. R. Evangelista, *J. Chem. Phys.* **135**, 114704 (2011).
- [37] A. V. Chechkin, R. Gorenflo, and I. M. Sokolov, *Phys. Rev. E* **66**, 046129 (2002).
- [38] I. Podlubny, *Fractional Differential Equations* (Academic Press, San Diego, 1999).
- [39] E. K. Lenzi, R. S. Mendes, and C. Tsallis, *Phys. Rev. E* **67**, 031104 (2003).
- [40] E. K. Lenzi, C. A. R. Yednak, and L. R. Evangelista, *Phys. Rev. E* **81**, 011116 (2010).
- [41] R. K. Saxena, A. M. Mathai, and H. J. Haubold, *J. Math. Phys.* **51**, 103506 (2010).

[42] V. G. Gupta, B. Sharma, and F. B. M. Belgacem, *App. Math. Science* **5**, 899 (2011).

Anomalous-diffusion approach applied to the electrical response of water

E. K. Lenzi, P. R. G. Fernandes, T. Petrucci, H. Mukai, and H. V. Ribeiro

Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Avenida Colombo 5790, 87020-900 Maringá, Paraná, Brazil

(Received 27 July 2011; published 19 October 2011)

We investigate the electrical response of Milli-Q deionized water by using a fractional diffusion equation of distributed order with the interfaces (i.e., the boundary conditions at the electrodes limiting the sample) governed by integrodifferential equations. We also consider that the positive and negative ions have the same mobility and that the electric potential profile across the sample satisfies Poisson's equation. In addition, the good agreement between the experimental data and this approach evidences the presence of anomalous diffusion due to the surface effects in this system.

DOI: [10.1103/PhysRevE.84.041128](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.84.041128)

PACS number(s): 05.40.Fb, 68.08.-p, 84.37.+q, 66.10.-x

I. INTRODUCTION

One of the most important phenomena in physics is the diffusion which permeates several fields of science. In fact, it can be found, for instance, in atom deposition into a porous substrate [1], diffusion of high molecular weight polyisopropylacrylamide in nanopores [2], highly confined hard disk fluid mixtures [3], fluctuating particle fluxes [4], diffusion on fractals [5,6], ferrofluid [7], p-doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene) modified electrodes [8], colloids [9], and many others. Depending on the stochastic process connected to the diffusion we are led to either a convectional [10] or an anomalous diffusion [11–13]. The first scenario is characterized by a time-linear dependence for the mean square displacement [i.e., $\langle(z - \langle z \rangle)^2\rangle \sim t$], which is typical of a Markovian process and the dynamic of the system may be connected to a diffusion equation or Langevin equation with white noise [10]. On the other hand, systems with, for example, memory [12,13], fractality [5,6], and long-range interactions [14–16] are characterized by a different time dependence for the mean square displacement [e.g., $\langle(z - \langle z \rangle)^2\rangle \sim t^\nu$], which is evidence of the non-Markovian nature of the processes present in these systems. Surface effects on the system may also lead us to scenarios characterized by anomalous diffusion as, for example, the situations reported in Refs. [17,18] where the effect of the adsorption-desorption process of the surface produces an anomalous spreading of the system depending on the time scale considered. These effects play an important role in the electrical response of a system and lead us to an anomalous behavior which is not suitably described by the usual models. In fact, the anomalous electric response can be found in several systems such as fractal electrodes [19], nanostructured iridium oxide [20], and water [21]. To face these anomalous responses, several approaches have been proposed such as the extension of the Warburg model [22,23] and fractional diffusion equations [24–27] by accomplishing the Poisson equation [28–30]. Other developments can be found in Refs. [31,32].

The plan of this work is to investigate the electrical response of Milli-Q deionized water (i.e., ultrapure water of Type 1 according to the standards) by using a fractional diffusion equation of distributed order with the interfaces (i.e., the boundary conditions at the electrodes limiting the sample, governed by integrodifferential equations). This phenomenological model is compared with experimental data and the very

good agreement suggests the presence of anomalous diffusion in the electrolytic cell. Indeed, this feature provides us with a relation between the electrical response of the system and the influence of the dynamics aspects of the ions motion (i.e., the diffusive processes). These developments and the comparison between the theoretical predictions and experimental data are performed in Secs. II and III. The last section (Sec. IV) is devoted to the discussions and the conclusion.

II. ANOMALOUS DIFFUSION AND ELECTRICAL RESPONSE

Let us describe the phenomenological model used to investigate the experimental data present in the next section. Following the formalism developed in Ref. [30], we start by considering the fractional diffusion equation of distributed order [33] for the bulk density of ions n_α ($\alpha = +$ for positive and $\alpha = -$ for negative ones)

$$\int_0^1 d\bar{\gamma} \bar{\tau}(\bar{\gamma}) \frac{\partial^{\bar{\gamma}}}{\partial t^{\bar{\gamma}}} n_\alpha(z, t) = -\frac{\partial}{\partial z} j_\alpha(z, t), \quad (1)$$

where $\bar{\tau}(\bar{\gamma})$ is a distribution function of $\bar{\gamma}$ with the current density given by

$$j_\alpha(z, t) = -\mathcal{D} \frac{\partial}{\partial z} n_\alpha(z, t) \mp \frac{q\mathcal{D}}{k_B T} n_\alpha(z, t) \frac{\partial V}{\partial z}. \quad (2)$$

In Eq. (2), \mathcal{D} is the diffusion coefficient for the mobile ions (the same for the positive and negative ones) of charge q , V is the actual electric potential across a sample of thickness d with the electrodes placed at the positions $z = \pm d/2$ of a Cartesian reference frame in which z is the axis normal to them, k_B is the Boltzmann constant, and T the absolute temperature. The fractional operator considered here is Caputo's one, that is,

$$\frac{\partial^\gamma}{\partial t^\gamma} n_\alpha(z, t) = \frac{1}{\Gamma(k - \gamma)} \int_{t_0}^t dt' \frac{n_\alpha^{(k)}(z, t')}{(t - t')^{\gamma - n + 1}}, \quad (3)$$

with $k - 1 < \gamma < k$ and $n_\alpha^{(k)}(z, t) \equiv \partial_t^k n_\alpha(z, t)$. In particular, we consider $t_0 \rightarrow -\infty$ to analyze the response of the system to the periodic applied potential defined later on, as indicated by Ref. [34]. Equation (1) can be related to a rich class of diffusive processes depending on the choice performed to the distribution $\bar{\tau}(\bar{\gamma})$, in particular the non-Markovian processes manifested by the system which lead us to an anomalous spreading of the system. Simple cases can be

recovered by means of suitable choices for $\bar{\tau}(\bar{\gamma})$, such as $\bar{\tau}(\bar{\gamma}) = \tau\delta(\bar{\gamma} - 1)$, which corresponds to the normal diffusive process, and $\bar{\tau}(\bar{\gamma}) = \tau\gamma'\delta(\bar{\gamma} - \gamma)$, $0 < \gamma \leq 1$, related to a pure fractional diffusion equation of order γ . Of special interest may be the choices $\bar{\tau}(\bar{\gamma}) = \tau\delta(\bar{\gamma} - 1) + \tau\gamma'\delta(\bar{\gamma} - \gamma)$ and $\bar{\tau}(\bar{\gamma}) = 1$ and the mixing between these cases, which correspond to a situation with two or more different diffusive regimes [33,35]; these may be related to the situations discussed in Ref. [32] for the motion of the ions. In this manner, we expect to produce two different behaviors for the impedance, one of them governing the low frequency regime and the other manifested in the high frequency limit, as, for example, the regimes presented in Figs. 1 and 3 for the real part of the impedance which have a different behavior from the usual situation [36]. This feature could be verified by analyzing the mean square displacement which in this case is expected to have two different behaviors, one for small times and the other for large time related to the dynamic aspect of the ions. In this sense, as pointed out in Ref. [32] this quantity may be useful to establish a bridge between the experimental data and the theoretical model. To cover the influence of the surface on the ions in a more general situation, we consider Eq. (1) subject to the boundary conditions

$$j_\alpha(z, t)|_{z=\pm \frac{d}{2}} = \pm \int_0^1 d\vartheta \tilde{\tau}(\vartheta) \times \int_{-\infty}^t dv \bar{\kappa}(t-v) \frac{\partial^{\bar{\vartheta}}}{\partial v^{\bar{\vartheta}}} n_\alpha(z, v) \Big|_{z=\pm \frac{d}{2}}. \quad (4)$$

This boundary condition may be related to an adsorption-desorption process at the surfaces with an unusual dynamics which, for the particular choice $\bar{\kappa}(t) = \kappa e^{-t/\tau}$ with $\tilde{\tau}(\vartheta) = \delta(\vartheta - 1)$, recovers the adsorption-desorption processes at the surfaces governed by a kinetic equation corresponding to the Langmuir approximation [36]. Others choices of $\bar{\kappa}(t)$ and $\tilde{\tau}(\vartheta)$ can be performed to incorporate memory effects such as the situations worked out in Ref. [30] for $\tilde{\tau}(\vartheta) = \delta(\vartheta - 1)$ and, consequently, anomalous relaxation processes [18] and the mixing between the usual and anomalous relaxation processes. In this sense, it is also interesting to note that, for $\bar{\kappa}(t) \propto \delta(t)$ with $\tilde{\tau}(\vartheta)$ arbitrary, we can relate the processes at the surface with fractional kinetic equations [37,38]. From this point of view, Eq. (4) may interpolate several contexts which play an important role in the description of the electrical response of the system and, consequently, may be useful to investigate the behavior of the impedance in the low frequency limit where the nonusual behavior is manifested. In fact, the changes produced by incorporating the fractional time derivative of distributed order are useful to investigate the real part of the impedance and the boundary conditions play an important role for the imaginary part of the impedance. The potential is determined by Poisson's equation

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} V(z, t) = -\frac{q}{\epsilon} [n_+(z, t) - n_-(z, t)], \quad (5)$$

which depends on the difference between the densities of charged particles. A solution for the previous equations and, consequently, an expression for the electrical impedance may be found in the linear approximation by considering that $n_\alpha(z, t) = \mathcal{N} + \delta n_\alpha(z, t)$, with $\mathcal{N} \gg \delta n_\alpha(z, t)$ where \mathcal{N}

represents the number of ions. In addition, we also consider $\delta n_\alpha(z, t) = \eta_\alpha(z) e^{i\omega t}$ to analyze the impedance when the electrolytic cell is subjected to the time-dependent potential $V(z, t) = \phi(z) e^{i\omega t}$, with $V(\pm d/2, t) = \pm V_0 e^{i\omega t}/2$. After substituting these quantities in Eqs. (1), (4), and (5), we obtain a set of four coupled equations which may be decoupled by introducing the functions $\psi_+(z) = \eta_+(z) + \eta_-(z)$ and $\psi_-(z) = \eta_+(z) - \eta_-(z)$. The first two equations are

$$\frac{d^2}{dz^2} \psi_\pm(z) = \alpha_\pm^2 \psi_\pm(z), \quad (6)$$

where $\alpha_-^2 = \Lambda(i\omega)/\mathcal{D} + 1/\lambda^2$ and $\alpha_+^2 = \Lambda(i\omega)/\mathcal{D}$, in which $\Lambda(i\omega) = \int_0^\infty d\bar{\gamma} \bar{\tau}(\bar{\gamma})(i\omega)^{\bar{\gamma}}$ and $\lambda = \sqrt{\epsilon k_B T / (2Nq^2)}$ is the Debye's screening length. The other two equations are

$$\left(\mathcal{D} \frac{d}{dz} \psi_-(z) + \frac{2q\mathcal{N}}{k_B T} \mathcal{D} \frac{d}{dz} \phi(z) \right) \Big|_{z=\pm \frac{d}{2}} = \mp \Phi(i\omega) \psi_-(z) \Big|_{z=\pm \frac{d}{2}}, \quad (7)$$

$$\mathcal{D} \frac{d}{dz} \psi_+(z) \Big|_{z=\pm \frac{d}{2}} = \mp \Phi(i\omega) \psi_+(z) \Big|_{z=\pm \frac{d}{2}}, \quad (8)$$

at $z = \pm d/2$, with $\Phi(i\omega) = e^{-i\omega t} \int_0^1 d\vartheta \tilde{\tau}(\vartheta)(i\omega)^\vartheta \int_{-\infty}^t d\bar{t} \bar{\kappa}(t-\bar{t}) e^{i\omega \bar{t}}$. The solution of Eq. (6) is $\psi_\pm(z) = \mathcal{C}_{\pm,1} e^{\alpha_\pm z} + \mathcal{C}_{\pm,2} e^{-\alpha_\pm z}$, where $\mathcal{C}_{\pm,1}$ and $\mathcal{C}_{\pm,2}$ are determined by the boundary conditions and the symmetry of the potential: $V(z, t) = -V(-z, t)$, which implies $\mathcal{C}_{-,1} = -\mathcal{C}_{-,2}$ and, consequently,

$$\psi_-(z) = 2\mathcal{C}_{-,1} \sinh(\alpha_- z), \quad (9)$$

$$\phi(z) = -\frac{2q}{\epsilon \alpha_-^2} \mathcal{C}_{-,1} \sinh(\alpha_- z) + \bar{\mathcal{C}} z. \quad (10)$$

The constants $\mathcal{C}_{-,1}$ and $\bar{\mathcal{C}}$ are determined by using the boundary condition for $\psi_-(z)$ [i.e., Eq. (7)] and the condition imposed on the potential, for example, in $z = d/2$. Using these results and the procedure presented in Ref. [36], we can obtain the current and the impedance, $\mathcal{Z} = V/I$, of the electrolytic cell. In particular, for the case discussed above, it is given by

$$\mathcal{Z} = \frac{2}{i\omega \epsilon \mathcal{S} \alpha_-^2} \times \frac{\tanh(\alpha_- d/2)/(\lambda^2 \alpha_-) + \mathcal{E} d / (2\mathcal{D})}{1 + \Phi(i\omega)(1 + i\omega \lambda^2 / \mathcal{D}) \tanh(\alpha_- d/2)/(\alpha_- i\omega \lambda^2)} \quad (11)$$

with $\mathcal{E} = \Lambda(i\omega) + \alpha_- \Phi(i\omega) \tanh(\alpha_- d/2)$ and \mathcal{S} is the electrode area.

III. THEORETICAL AND EXPERIMENTAL RESULTS

Now, we compare the experimental data obtained for the electrical response of Milli-Q deionized water with the impedance spectroscopy technique and the model discussed in the previous section. The measurements of the real and imaginary parts of the electrical impedance were performed using a Solartron SI 1296 A impedance-gain phase analyzer. The frequency range used was from 10^{-2} Hz to 5 MHz. The amplitude of the ac applied voltage was 20 mV. The Milli-Q water was placed between two circular surfaces spaced 1.0 mm from each other. The area of electrical electrodes was

3.14 cm². We used two kinds of electrical contacts. One of them was of brass and other one made of stainless steel. The Milli-Q water we used has resistivity $\rho = 18.2 M\Omega \text{ cm}$ and $pH = 6.1$. We did not add a concentrated potassium chloride solution as a buffer in the pure Milli-Q water. Before starting the measures we adopted the following procedure for cleaning. First, the electrodes were washed with detergent and deionized water. After that, the electrodes were polished with fine sandpaper. Finally, the electrodes were placed in an ultrasonic bath for 10 min. After this procedure, we put the Milli-Q water between the electrodes (1.0 mm thickness). All the measurements of the real $R = \text{Re}(Z)$ and imaginary $X = \text{Im}(Z)$ parts of the electrical impedance were made at room temperature. It is important to mention that the electrical response obtained in this experiment has also the contribution of the device, which is very small when compared with the electrical response of the water. Figure 1 shows the experimental data for the real part of the impedance and the model when the sample is between brass electrodes. We also show in this figure (see the inset) the usual model by taking perfect blocking electrodes into account to show the effect of the boundary conditions given by Eq. (4). Note that the usual model which corresponds to Eq. (4) with $\bar{\kappa}(t) = 0$, $\tilde{\tau}(\vartheta) = 0$ and $\bar{\tau}(\bar{\gamma}) = \delta(\bar{\gamma} - 1)$ cannot reproduce

the behavior of the impedance for $f < 1 \text{ KHz}$. However, it has a good agreement with the experimental data for $f > 1 \text{ KHz}$ where the system is properly described in terms of the usual diffusion equation. This feature can be verified by the agreement between the experimental data and the usual model based on the standard diffusion equation with blocking electrodes [36]. For $f < 1 \text{ KHz}$, the experimental data obtained for the real or imaginary part of the impedance evidence an anomalous diffusion process related to the ions. This unusual diffusion process may be produced by bulk and/or surface effects which influence the dynamic of the ions. To quantify these effects in the experimental data for the real and imaginary parts of the impedance, we fit the experimental data by using the previous model and testing the sensibility of the parameters present in the model when compared with the experimental data. Our best fit is obtained for $\varepsilon = 83\varepsilon_0$ [where $\varepsilon_0 = 8.815 \times 10^{-12} \text{ C}^2/(\text{Nm}^2)$], $\mathcal{N} = 4.1 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$, $\mathcal{D} = 5.88 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$, $\gamma = 1$, $\tau(\vartheta) = \delta(\vartheta - 1)$, $\bar{\kappa}(i\omega) = \kappa\tau[(i\omega\tau)^{\vartheta_1} + (i\omega\tau)^{\vartheta_2}]/2$, $\kappa = 1.8 \times 10^{-6} \text{ m/s}$, $\vartheta_1 = 4\vartheta_2 = -0.88$, and $\tau = 1 \text{ s}$ which evidences that the dynamic of the ions in the electrolytic is governed by the model presented in the previous section based on anomalous diffusion approach. Note that the parameter τ has the dimension of time, whereas κ has the dimension of a length/time. Consequently, $\kappa\tau$ represents an intrinsic thickness related to the surface effect

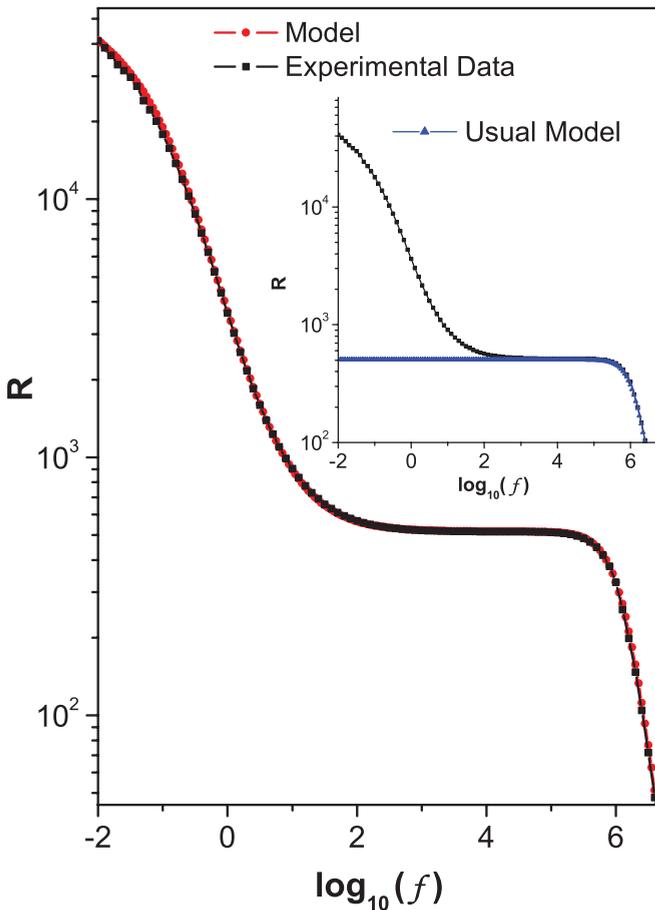


FIG. 1. (Color online) Real part of the electrical impedance of the cell versus the frequency of the applied voltage $f = \omega/2\pi$. The inset compares the behavior of the usual model with the experimental data of the real part of the impedance.

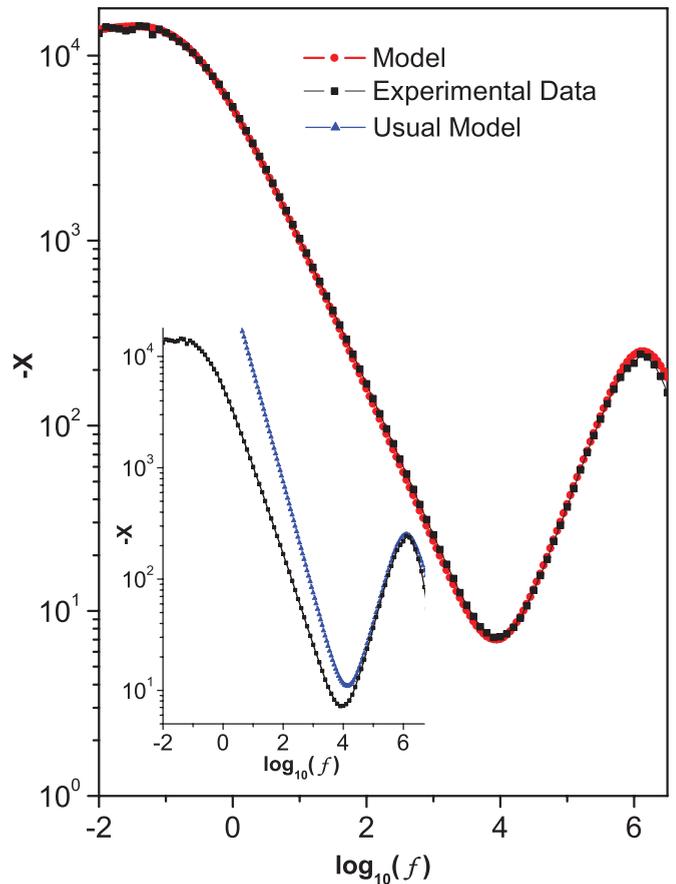


FIG. 2. (Color online) Imaginary part of the electrical impedance of the cell versus the frequency of the applied voltage $f = \omega/2\pi$. The inset compares the behavior of the usual model with the experimental data of the imaginary part of the impedance.

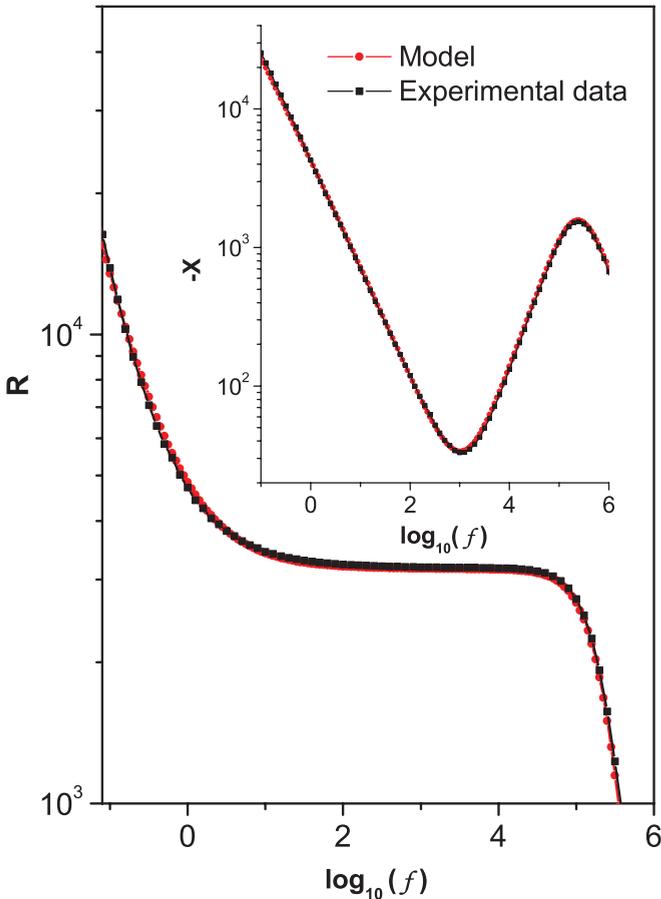


FIG. 3. (Color online) The real part of the electrical impedance of the cell versus the frequency of the applied voltage $f = \omega/2\pi$. The inset compares the experimental data of the imaginary part of the impedance with the theoretical prediction of Eq. (11).

on the ions. The parameters γ , ϑ_1 , and ϑ_2 are connected with the effects produced by the bulk and surfaces on the dynamic of the ions. Figure 2 shows the agreement between the model and experimental data for the imaginary part of impedance at $10 \text{ mHz} < f < 5 \text{ MHz}$. The inset (Fig. 2) shows the deviation of the usual diffusion process at frequency $f < 10 \text{ KHz}$. In the region of high frequency, the imaginary part of impedance behaves according to the prediction of the usual model [36].

Figure 3 shows the experimental data for the real and imaginary parts of the electrical impedance of Milli-Q water for stainless steel electrodes. The behavior of R and $-X$ is the same observed in Fig. 1. The model has a good agreement with the experimental data. In this figure we have considered $\varepsilon = 76\varepsilon_0$, $\mathcal{N} = 2.258 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$, $\mathcal{D} = 1.52 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$, $\tau(\vartheta) = \delta(\vartheta - 1)$, $\bar{\kappa}(i\omega) = \kappa\tau[(i\omega\tau)^{\vartheta_1} + 0.75(i\omega\tau)^{\vartheta_2}]$, $\bar{\tau}(\bar{\gamma}) = 0.9\delta(\bar{\gamma} - 1) + 0.1\delta(\bar{\gamma} - 0.98)$, $\kappa = 7.3 \times 10^{-6} \text{ m/s}$, $\vartheta_1 = -0.34$, $\vartheta_2 = -0.14$, and $\tau = 0.3 \text{ s}$ to obtain the theoretical prediction from the model.

IV. DISCUSSIONS AND CONCLUSION

We have investigated the electrical response of Milli-Q water by using the impedance spectroscopy technique and the fractional diffusion equation of distributed order with the interfaces (i.e., the boundary conditions at the electrodes limiting the sample, governed by integrodifferential equations). The results have shown a good agreement between the experimental data and the theoretical results obtained from Eq. (11) in the frequency range 10^{-2} Hz to 5 MHz . Thus, the dynamic of the ions in the sample is anomalous for $f < 1 \text{ KHz}$ and could be related to an anomalous diffusion by considering the agreement of the experimental data and the model. For $f > 1 \text{ KHz}$ the usual approach based on the diffusion with blocking electrodes can describe the behavior of the experimental data. These features may be related to the diffusive regimes manifested by the ions in the sample due to the surface and bulk effects which have a direct influence on the electrical response of the system. Similar situations are discussed in Ref. [32] for disordered solids and point out that the dynamics of the ions may be characterized by different diffusive regimes and exhibit an anomalous behavior. Finally, we also hope that the results presented here can be useful to investigate the electrical response of other systems and their connection with the anomalous diffusion.

ACKNOWLEDGMENT

This work was partially supported by the National Institutes of Science and Technology (INCT-CNPq) of Complex Systems and Complex Fluids.

-
- [1] P. Brault, C. Jossierand, J. M. Bauchire, A. Caillard, C. Charles, and R. W. Boswell, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 045901 (2009).
 - [2] Y. Caspi, D. Zbaida, H. Cohen, and M. Elbaum, *Macromolecules* **42**, 760 (2009).
 - [3] C. D. Ball, N. D. MacWilliam, J. K. Percus, and R. K. Bowles, *J. Chem. Phys.* **130**, 054504 (2009).
 - [4] V. V. Saenko, *Plasma Phys. Rep.* **35**, 1 (2009).
 - [5] B. O'Shaughnessy and I. Procaccia, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 455 (1985).
 - [6] R. Metzler, G. Glockle, and T. F. Nonnenmacher, *Physica A* **211**, 13 (1994).
 - [7] A. Mertelj, L. Cmok, and M. Copic, *Phys. Rev. E* **79**, 041402 (2009).
 - [8] H. Randariamahazaka, V. Noel, and C. Chevrot, *J. Electr. Chem.* **556**, 35 (2003).
 - [9] R. Golestanian, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 188305 (2009).
 - [10] C. W. Gardiner, *Handbook of Stochastic Methods: For Physics, Chemistry and the Natural Sciences*, Springer Series in Synergetics (Springer, New York, 1996).
 - [11] *Anomalous Diffusion: From Basics to Applications*, Lecture Notes in Physics, edited by A. Pekalski and K. Sznajd-Weron (Springer, Berlin, 1999).
 - [12] R. Metzler and J. Klafter, *Phys. Rep.* **339**, 1 (2000).

- [13] R. Hilfer, *Applications of Fractional Calculus in Physics* (World Scientific, Singapore, 2000).
- [14] F. Bouchet and J. Barré, *J. Phys.: Conference Series* **31**, 18 (2006).
- [15] V. Latora, A. Rapisarda, and S. Ruffo, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2104 (1999).
- [16] V. Latora, A. Rapisarda, and C. Tsallis, *Phys. Rev. E* **64**, 056134 (2001).
- [17] E. K. Lenzi, L. R. Evangelista, and G. Barbero, *Europhys. Lett.* **85**, 28004 (2009).
- [18] E. K. Lenzi, C. A. R. Yednak, and L. R. Evangelista, *Phys. Rev. E* **81**, 011116 (2010).
- [19] R. Kumar and R. Kant, *J. Phys. Chem. C* **113**, 19558 (2009).
- [20] S. Sunde, I. A. Lervik, M. Tsytkin, and L.-E. Owe, *Electrochim. Acta* **55**, 7751 (2010).
- [21] F. Batalioto, A. R. Duarte, G. Barbero, and A. M. F. Neto, *J. Phys. Chem. B* **114**, 3467 (2010).
- [22] J. R. Macdonald, *J. Appl. Phys.* **58**, 1955 (1985).
- [23] S. Srivastav and R. Kant, *J. Phys. Chem. C* **115**, 12232 (2011).
- [24] J. Bisquert and A. Compte, *J. Electroanal. Chem.* **499**, 112 (2001).
- [25] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, and A. Pitarch, *Chem. Phys. Chem.* **4**, 287 (2003).
- [26] J. Bisquert, *Phys. Rev. E* **72**, 011109 (2005).
- [27] J. Bisquert, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 010602 (2003).
- [28] E. K. Lenzi, L. R. Evangelista, and G. Barbero, *J. Phys. Chem. B* **113**, 11371 (2009).
- [29] J. R. Macdonald, L. R. Evangelista, E. K. Lenzi, and G. Barbero, *J. Phys. Chem. C* **115**, 7648 (2011).
- [30] P. A. Santoro, J. L. de Paula, E. K. Lenzi, and L. R. Evangelista, *J. Chem. Phys.* **135**, 114704 (2011).
- [31] J. R. Macdonald, *J. Phys. Condens. Matter* **22**, 495101 (2010).
- [32] D. L. Sidebottom, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 999 (2009).
- [33] A. V. Chechkin, R. Gorenflo, and I. M. Sokolov, *Phys. Rev. E* **66**, 046129 (2002).
- [34] I. Podlubny, *Fractional Differential Equations* (Academic Press, San Diego, 1999).
- [35] E. K. Lenzi, R. S. Mendes, and C. Tsallis, *Phys. Rev. E* **67**, 031104 (2003).
- [36] G. Barbero and L. R. Evangelista, *Adsorption Phenomena and Anchoring Energy in Nematic Liquid Crystals* (Taylor and Francis, London, 2006).
- [37] R. K. Saxena, A. M. Mathai, and H. J. Haubold, *J. Math. Phys.* **51**, 103506 (2010).
- [38] V. G. Gupta, B. Sharma, and F. B. M. Belgacem, *App. Math. Science* **5**, 899 (2011).

Anomalous Diffusion and Electrical Response of Ionic Solutions

E. K. Lenzi¹, P. R. G. Fernandes¹, T. Petrucci¹, H. Mukai¹, H. V. Ribeiro¹, M. K. Lenzi¹, G. Gonçalves³

¹ Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Avenida Colombo 5790, 87020 - 900 Maringá - PR, Brazil.

² Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia - Jardim das Américas, Caixa Postal 19011, 81531 - 990, Curitiba - PR, Brazil.

³ Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Avenida Colombo 5790, 87020-900, Maringá - PR, Brazil.

*E-mail: eklenzi@dfi.uem.br

Received: 2 December 2012 / Accepted: 22 December 2012 / Published: 1 February 2013

We analyze the electrical response obtained in the framework of a model in which the diffusion of mobile ions in the bulk is governed by a fractional diffusion equation of distributed order subjected to integro-differential boundary conditions. The analysis is carried out by supposing that the positive and negative ions have different mobility and that the electric potential profile across the sample satisfies the Poisson's equation. In addition, we also compare the analytical results with experimental data obtained from ionic solutions of a salt dissolved in water, revealing a good agreement and evidencing that the dynamics of the ions can be related to different diffusive processes and, consequently, to anomalous diffusion.

Keywords: anomalous diffusion; electrical response; fractional diffusion equations; ionic solution

PACS Numbers: 05.40.Jc, 66.10.-x, 05.40.Fb, 68.08.-p, 84.37.+q

1. INTRODUCTION

Since the work of the botanic Robert Brown [1] on the thermal motion of small particles and the explanation proposed by Albert Einstein [2], the diffusive phenomenon has been widely investigated in several fields of science, in particular the ones where the anomalous diffusion is present. For instance, in atom deposition into a porous substrate [3], ultracold atoms [4], diffusion of high molecular weight polyisopropylacrylamide in nanopores [5], highly confined hard disk fluid mixtures [6], viscosity landscapes [7], fluctuating particle fluxes [8], granular materials [9], diffusion on fractals [10,11], ferrofluid [12], p-doped poly(3,4- ethylenedioxythiophene) modified electrodes [13], colloids [14], micromechanical responses of breast cancer cells and adjacent fibroblasts [15], and

many others. Depending on the nature of the stochastic process connected to the phenomenon in analysis, either Markovian [16] or non Markovian [17,18] features can be observed. In the last scenario, the spreading of the system is characterized by a nonlinear time dependence for the mean square displacement, e.g., $\langle (z - \langle z \rangle)^2 \rangle \sim t^\gamma$, as a result of, for example, memory effects [18,19], long-range correlations, long-range interactions [20-22], or surface effects [23,24]. In this context, the electrical response of several systems (see Refs. [25-30]) may find a suitable description since the usual formalism, essentially connected to a Markovian process, does not conveniently describe the experimental results. Therefore, not only the boundary conditions connected to the surface effects, which play a significant role in the electric response, but also the bulk equations should be revisited. In this sense, Bisquert, Compte, and coworkers [31-34] were the first to apply the fractional diffusion equation which, afterwards, has been worked out in the presence of the Poisson equation [35-37]. These results, based on the fractional approach [38-40], represent a new possibility when investigating different scenarios or revisiting physical situations, which are not suitably described in terms of the standard formalism. One of these scenarios is the electrical response obtained from ionic solutions, salt dissolved in water, which shows unusual diffusive regimes similar to the ones observed in Refs. [26,27] for water.

The plan of this work is first to analyze a model based on fractional diffusion equations of distributed order taking into account different mobilities (diffusion coefficients) and surface effects represented by the boundary conditions. This analysis is performed in Sec. 2 and extends the discussion present in Refs. [28,35,37] to a general case. Next, in Sec. 3, the phenomenological model is compared with experimental data obtained from the ionic solutions of $KClO_3$ dissolved in Milli-Q deionized water, i.e., ultrapure water of Type 1 according to the standards, for the complex dielectric constant (permittivity) ($\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon''$). The agreement between the phenomenological model and the experimental data suggests that the dynamic of the ions, i.e., the diffusion process, is anomalous, similarly to the cases analyzed in Refs. [27,28]. The two last sections, Sec. 4 and Sec. 5, are devoted to discussions and conclusions.

2. PHENOMENOLOGICAL FRAMEWORK

Let us start our discussion presenting the phenomenological model that will be used to investigate our experimental data presented in the next section. Following the developments performed in Refs. [27,28,37], we consider a fractional diffusion equation of distributed order [41] for the bulk density of ions n_α ($\alpha = +$ for positive and $\alpha = -$ for negative ones),

$$\left(\mathcal{A} \frac{\partial}{\partial t} + \mathcal{B} \frac{\partial^\gamma}{\partial t^\gamma} \right) n_\alpha(z, t) = - \frac{\partial}{\partial z} J_\alpha(z, t) \quad (1)$$

where $\mathcal{A} + \mathcal{B} = 1$, γ is real number in the range $0 < \gamma \leq 2$, and the current density given by

$$J_\alpha(z,t) = -\mathcal{D}_\alpha \frac{\partial}{\partial z} n_\alpha(z,t) \mp \frac{q\mathcal{D}_\alpha}{k_B T} n_\alpha(z,t) \frac{\partial}{\partial z} V(z,t) \tag{2}$$

Note that $1 < \gamma$ in Eq. (1) introduces a finite phase velocity which implies in a finite collision time, which is not present in the usual diffusion equation. Indeed, the usual diffusion equation is an approximation only valid in time scales that are large when compared with the time scale in which the diffusion-causing collisions takes place. In fact, the most striking non-physical properties of the standard diffusion equation is the infinite velocity of information propagation. In addition, Eq. (1) may also be connected to the situations discussed in Refs. [42-44] which are essentially non-Markovian. In Eq.(2), \mathcal{D}_α is the diffusion coefficient for the mobile ions (the same for positive and negative ones) of charge q , V is the actual electric potential across a sample of thickness d , with the electrodes placed at the positions $z = \pm d/2$ of a Cartesian reference frame where z is the axis normal to them, k_B is the Boltzmann constant, and T is absolute temperature. The fractional operator considered here is the Caputo's one [45], i.e.,

$$\frac{\partial^\gamma}{\partial t^\gamma} n_\alpha(z,t) = \frac{1}{\Gamma(k-\gamma)} \int_{t_0}^t dt' \frac{n_\alpha^{(k)}(z,t')}{(t-t')^{\gamma-n+1}} \tag{3}$$

with $k-1 < \gamma < k$ and $n_\alpha^{(k)}(z,t) \equiv \partial_t^k n_\alpha(z,t)$. In particular, we consider $t_0 \rightarrow -\infty$ to analyze the response of the system under a periodic potential applied, defined later on, as indicated by Ref. [45]. In order to cover the influence of the surface on the ions in a more general situation, we consider that Eq. (1) is subjected to the boundary condition

$$J_\alpha(z,t) \Big|_{z=\pm d/2} = \pm \int_0^1 d\vartheta \int_{-\infty}^t dt' \bar{\kappa}_\alpha(t-t',\vartheta) \frac{\partial^\vartheta}{\partial t'^\vartheta} n_\alpha(z,t') \Big|_{z=\pm d/2} . \tag{4}$$

Equation (4) recovers several situations such as the blocking electrodes for $\bar{\kappa}_\alpha(t,\vartheta) = 0$, adsorption-desorption process at the surfaces corresponding to the Langmuir approximation when $\bar{\kappa}_\alpha(t,\vartheta) \propto e^{-t'/\tau} \delta(\vartheta-1)$ [46], and a Chang-Jaffe like boundary condition for $\bar{\kappa}_\alpha(t,\vartheta) \propto \delta(t)\delta(\vartheta)$. In this manner, Eq. (4) allows a unified framework for dealing with several boundary conditions and also with nonusual relaxations [24] which emerge when $\bar{\kappa}_\alpha(t,\vartheta) \propto \kappa(t)\delta(\vartheta)$ for $\kappa(t)$ arbitrary. For $\bar{\kappa}_\alpha(t,\vartheta) \propto \delta(t)\tilde{\tau}(\vartheta)$ with $\tilde{\tau}(\vartheta)$ arbitrary, we can related the processes at the surface with fractional kinetic equations [47,48]. These anomalous processes may also be related to the effects produced by the roughness of the surface in the limit of low frequency, leading us to obtain a power law behavior for the electric response, similar to the ones reported in Refs. [49] and [50]. Hence, the boundary condition considered here may interpolate several contexts which play an important role describing the electrical response of the system and, consequently, may be useful to investigate the system where the nonusual behavior is manifested. The potential is determined by the Poisson's equation

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} V(z,t) = -\frac{q}{\mathfrak{m}} [n_+(z,t) - n_-(z,t)] \tag{5}$$

which depends on the difference between the densities of the charged particles. From this equation, we may obtain the impedance (Z) and, consequently, the quantities ϵ' and ϵ'' connected to the complex dielectric constant. In particular, we have that

$$\epsilon' = -\frac{d}{\omega S} \frac{\mathcal{X}}{\mathcal{X}^2 + \mathcal{R}^2} \tag{6}$$

$$\epsilon'' = \frac{d}{\omega S} \frac{\mathcal{R}}{\mathcal{X}^2 + \mathcal{R}^2} \tag{7}$$

where $\mathcal{X} = \text{Im} Z$, $\mathcal{R} = \text{Re} Z$, S is the area of the electrode, and d is the thickness of the sample. The real part, ϵ' , is connected with the usual dielectric properties of the medium, whereas the imaginary part, ϵ'' , is related to the relative dielectric loss factor. In particular, the imaginary part, ϵ'' , is related to the conductivity of the system by the relation $\sigma = \omega \epsilon''$.

Let us obtain an expression for the electrical impedance for investigating the experimental data in connection to Eqs. (6) and (7). In this sense, we consider Eq.(1) subjected to Eqs. (4) and (5) in the linear approximation by considering that $n_\alpha(z,t) = \mathcal{N} + \delta n_\alpha(z,t)$, with $\mathcal{N} \gg \delta n_\alpha(z,t)$ where \mathcal{N} represents the number of ions. In addition, we also consider $\delta n_\alpha(z,t) = \eta_\alpha(z) e^{i\omega t}$ to analyze the impedance when the electrolytic cell is subjected to the time dependent potential $V(z,t) = \phi(z) e^{i\omega t}$, with $V(\pm d/2, t) = \pm V_0 e^{i\omega t} / 2$. After substituting these quantities in Eqs. (1), (4), and (5), we obtain a set of coupled equations which have the following solution for $\eta_+(z)$ and $\eta_-(z)$

$$\eta_+(z) = C_{+,1} e^{\delta_1 z} + C_{+,2} e^{-\delta_1 z} + C_{+,3} e^{\delta_2 z} + C_{+,4} e^{-\delta_2 z} \tag{8}$$

$$\eta_-(z) = C_{-,1} e^{\delta_1 z} + C_{-,2} e^{-\delta_1 z} + C_{-,3} e^{\delta_2 z} + C_{-,4} e^{-\delta_2 z} \tag{9}$$

with

$$\frac{C_{-,1}}{C_{+,1}} = \frac{C_{-,2}}{C_{+,2}} = -2\lambda^2 (\delta_1^2 - \xi_+^2) = k_1 \tag{10}$$

$$\frac{C_{-,3}}{C_{+,3}} = \frac{C_{-,4}}{C_{+,4}} = -2\lambda^2 (\delta_2^2 - \xi_+^2) = k_2 \tag{11}$$

where

$$\delta_{1,2} = \pm \sqrt{\frac{1}{2}(\xi_+^2 + \xi_-^2) \pm \frac{1}{2}\sqrt{(\xi_+^2 - \xi_-^2)^2 + 4\beta^2}} \tag{12}$$

with $\xi_\alpha = 1/(2\lambda^2) + i\omega/\mathcal{D}_\alpha$, $\beta = 1/(2\lambda^2)$, and $\lambda = \sqrt{\mathfrak{M}_B T / (2\mathcal{N}q^2)}$. By using the previous equation it is possible to show that the potential for this system is given by

$$\phi(z) = -\frac{q}{\mathfrak{M}} \left\{ \frac{1-k_1}{\delta_1^2} (C_{+,1} e^{\delta_1 z} + C_{+,2} e^{-\delta_1 z}) + \frac{1-k_2}{\delta_2^2} (C_{+,3} e^{\delta_2 z} + C_{+,4} e^{-\delta_2 z}) \right\} + \mathcal{A}z + \mathcal{B}. \tag{13}$$

Equations (8), (9), and (13) may also be simplified by applying the condition $\phi(z) = -\phi(-z)$,

$$\eta_+(z) = 2C_{+,1} \sinh(\delta_1 z) + 2C_{-,3} + \sinh(\delta_2 z) \quad , \tag{14}$$

$$\eta_-(z) = 2k_1 C_{+,1} \sinh(\delta_1 z) + 2k_2 C_{-,3} + \sinh(\delta_2 z) \quad , \tag{15}$$

$$\phi(z) = -\frac{q}{\mathfrak{M}} 2 \left\{ \frac{1-k_1}{\delta_1^2} C_{+,1} \sinh(\delta_1 z) + \frac{1-k_2}{\delta_2^2} C_{+,3} \sinh(\delta_2 z) \right\} + \mathcal{A}z. \tag{16}$$

In order to obtain a relation between $C_{+,1}$ and $C_{+,3}$, Eq. (4) can be used accomplishing the linear approximation, yielding

$$C_{+,3} = -\Lambda(i\omega)C_{+,1} \tag{17}$$

with

$$\Lambda(i\omega) = \frac{(1+k_1)\delta_1 \cosh(\delta_1 d/2) + (\Phi_+(i\omega) + k_1\Phi_-(i\omega))\sinh(\delta_1 d/2)}{(1+k_2)\delta_2 \cosh(\delta_1 d/2) + (\Phi_+(i\omega) + k_2\Phi_-(i\omega))\sinh(\delta_2 d/2)}, \tag{18}$$

where $\Phi_\alpha(i\omega) = \int_0^1 d\mathcal{G} \int_0^\infty dv (i\omega)^{\mathcal{G}} e^{-i\omega v} \bar{\kappa}_\alpha(v, \mathcal{G})$. By using Eq.(17) and the boundary conditions, it is possible to show that

$$\mathcal{A} = -\frac{4\lambda^2 q}{\mathfrak{M}} \mathcal{F}(i\omega)C_{+,1} \quad , \tag{19}$$

$$C_{+,3} = -V_0 \frac{\mathfrak{M}}{4\lambda^2 q d} \frac{1}{\Lambda(i\omega) + \mathcal{F}(i\omega)} \quad , \tag{20}$$

where

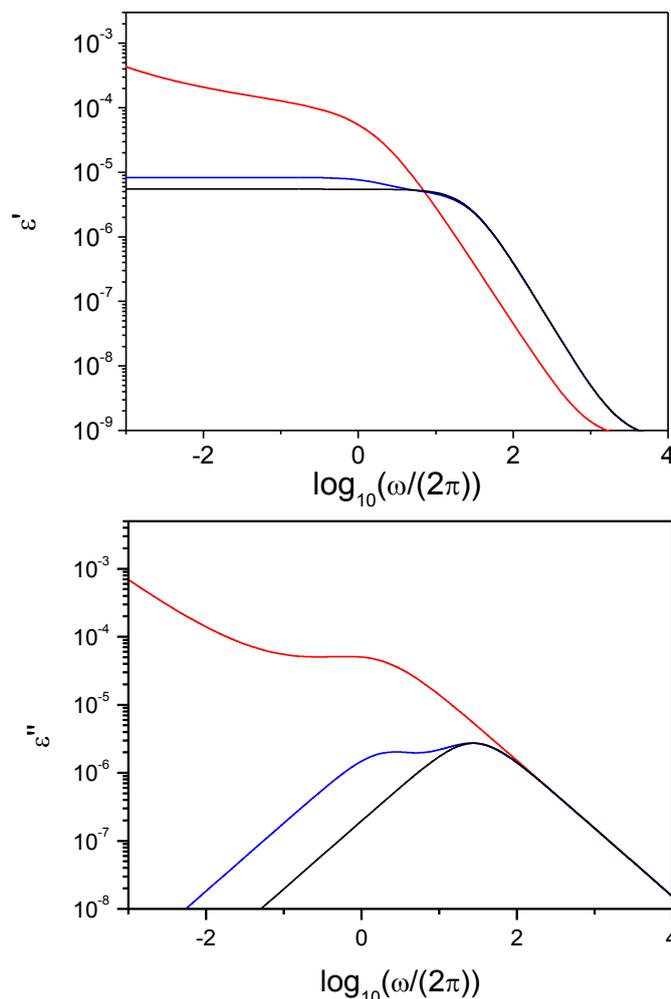


Figure 1. Behavior of the real and imaginary parts of the complex dielectric constant. The red line corresponds to the model presented here, the black line is the case of perfect blocking electrodes and the blue line is the case characterized by adsorption. The values adopted for the parameters are $\kappa_1 = 2.9 \times 10^{-4}$ m/s, $\kappa_2 = 3.48 \times 10^{-7}$ m/s, $\kappa_3 = 4.62 \times 10^{-7}$ m/s, $\lambda = 1.03 \times 10^{-7}$ m, $\tau = 2 \times 10^{-3}$ s, $\tau_3 = 0.076$ s, $\eta_1 = 0.155$, $\eta_2 = 0.88$, $\mathcal{D}_+ = \mathcal{D}_- = 6 \times 10^{-9} \text{ m}^2 / \text{s}$, and $\mathbb{M}_\pm = 85 \mathbb{M}_\pm$ (where $\mathbb{M}_\pm = 8.815 \times 10^{-12} \text{ C}^2 / (\text{N m}^2)$).

$$\begin{aligned}
 F(i\omega) = & \left(\delta_1 - \frac{1-k_1}{2\delta_1\lambda^2} \right) \cosh\left(\delta_1 \frac{d}{2} \right) - \left(\delta_2 - \frac{1-k_2}{2\delta_2\lambda^2} \right) \Lambda(i\omega) \cosh\left(\delta_2 \frac{d}{2} \right) \\
 & + \Phi_+(i\omega) \left(\sinh\left(\delta_1 \frac{d}{2} \right) - \Lambda(i\omega) \cosh\left(\delta_2 \frac{d}{2} \right) \right)
 \end{aligned} \tag{21}$$

and

$$\Lambda(i\omega) = \frac{1-k_1}{2\delta_1^2\lambda^2d} \sinh\left(\delta_1 \frac{d}{2} \right) - \frac{1-k_2}{2\delta_2^2\lambda^2d} \Lambda(i\omega) \sinh\left(\delta_2 \frac{d}{2} \right) \quad . \tag{22}$$

From the previous results, it is possible to obtain the electric field $E(z,t)$ and, consequently, from the Coulomb theorem $E(d/2,t) = -\Sigma(t)/\epsilon_0$, where Σ is the surface density of charge on the electrode at $z = d/2$. These quantities are relevant to obtain the admittance \mathcal{Y} and, consequently, the impedance $Z = 1/\mathcal{Y}$ of the system. The current at the electrode is determined by the equation $I = Sq(j_+ - j_-) + Sd\Sigma/dt$ from which the admittance, $\mathcal{Y} = I/V$, of the sample (cell) can be determined. For the case worked out here, it is given by

$$\mathcal{Y} = \frac{Sq}{V_0} [\Phi_+(i\omega)\eta_+(d/2) - \Phi_-(i\omega)\eta_-(d/2)] + i\omega \frac{\epsilon S}{V_0} \frac{d}{dz} \phi(d/2). \quad (23)$$

The impedance connected to Eq. (23) is obtained by using $Z = 1/\mathcal{Y}$ from which we can obtain ϵ' and ϵ'' . Figure (1) illustrates the quantities ϵ' and ϵ'' obtained from the approach presented above (red line) with $\bar{\kappa}_+(i\omega, \vartheta) = \bar{\kappa}_-(i\omega, \vartheta) = \bar{\kappa}(i\omega, \vartheta)$, where $\bar{\kappa}(i\omega, \vartheta) = \bar{\kappa}(i\omega)\delta(\vartheta-1)$ with $\bar{\kappa}(i\omega) = \kappa_1\tau/(i\omega\tau)^{\eta_1} + \kappa_2\tau/(i\omega\tau)^{\eta_2}$ and the cases characterized by perfect blocking electrodes (black line) $\bar{\kappa}(i\omega, \vartheta) = 0$ and adsorption (blue line) $\bar{\kappa}(i\omega, \vartheta) = \kappa_3\tau_3/(1+i\omega\tau_3)$. Note that the behavior in the low frequency limit of the model proposed here with different mobilities is very different from the standard cases.

3. MODEL AND EXPERIMENTAL DATA

Now, we compare the phenomenological model described above with the experimental data obtained for ionic solutions of $KClO_3$ (supplied by QEEL - Industrias Químicas S.A. with over 99.9% as received) dissolved in Milli-Q deionized water with the dielectric spectroscopy technique. The measurements of real and imaginary parts of the complex dielectric were performed by using a Solartron SI 1296 A impedance/gain phase analyzer. The frequency range used was from 10^{-2} Hz to 10 kHz. The amplitude of the AC applied voltage was 20 mV. The ionic solutions were placed between two circular surfaces spaced 1.0 mm from each other. The area of electrical electrodes was 3.14 cm^2 . We used the electrical contact of stainless steel. Before starting the measurements, we adopted the following cleaning procedure: first, the electrodes were washed with detergent and deionized water also polished with fine sandpaper. Then, the electrodes were placed on ultrasonic bath for 10 min. After performing this procedure, the ionic solution, formed by the Milli-Q water with a quantity of the salt $KClO_3$ completely dissolved, is introduced in the electrodes (1.0 mm thickness) and the real ϵ' and the imaginary ϵ'' part of the complex dielectric constant are measured. This procedure is applied to six ionic solutions of the Milli-Q water with the salt $KClO_3$ considered here. The six different solutions were prepared with the following salt concentrations: solution (a) $4.08 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; solution (b) $1.28 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; (c) $1.71 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; solution (d) $4.48 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; solution (e) $6.85 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; solution (f) 0.17 mol L^{-1} .

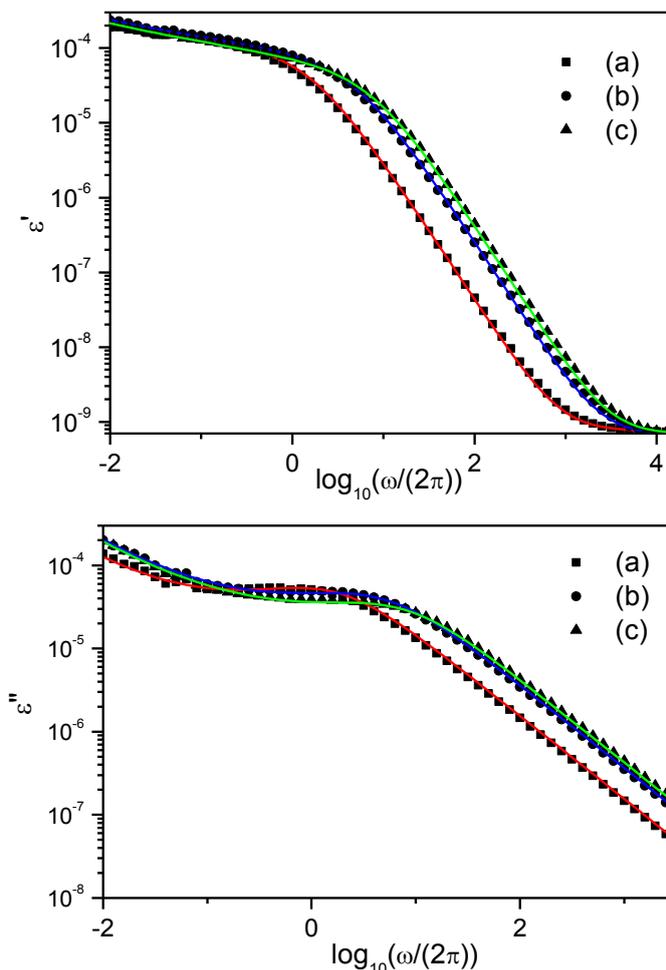


Figure 2. Behavior of the real and imaginary parts of the complex dielectric constant for different concentrations is shown. The concentrations used are (a) $4.08 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (black squares), (b) $1.28 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (black circles), and (c) $1.71 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (black triangles), respectively. The experimental data are represented by the black symbols and the model corresponds to the colored solid lines. The values of the parameters for the red solid line are $\kappa_1 = 2.1 \times 10^{-4} \text{ m/s}$, $\kappa_2 = 7.35 \times 10^{-7} \text{ m/s}$, $\lambda = 3.39 \times 10^{-7} \text{ m}$, $\tau = 5.47 \times 10^{-4} \text{ s}$, $\eta_1 = 0.152$, $\eta_2 = 0.87$, and $\mathbb{M}_{\infty} = 85 \mathbb{M}_{\infty}$. For the blue solid line, we have $\kappa_1 = 6.1 \times 10^{-6} \text{ m/s}$, $\kappa_2 = 3.05 \times 10^{-8} \text{ m/s}$, $\lambda = 2.078 \times 10^{-8} \text{ m}$, $\tau = 0.011 \text{ s}$, $\eta_1 = 0.193$, $\eta_2 = 0.87$, and $\mathbb{M}_{\infty} = 80 \mathbb{M}_{\infty}$. The green solid line is obtained by considering $\kappa_1 = 7 \times 10^{-6} \text{ m/s}$, $\kappa_2 = 2.45 \times 10^{-8} \text{ m/s}$, $\lambda = 1.962 \times 10^{-8} \text{ m}$, $\tau = 5 \times 10^{-3} \text{ s}$, $\eta_1 = 0.22$, $\eta_2 = 0.88$, and $\mathbb{M}_{\infty} = 78 \mathbb{M}_{\infty}$.

Figure 2 shows the experimental data, black symbols (square, circle, and triangle), and the model, color solid lines (red, blue, and green), for the real and imaginary parts of the complex dielectric. In order to obtain the agreement between the experimental data and the phenomenological model present in Sec. II, we consider that the dynamic of the processes on the surface are governed by $\bar{\kappa}_+(i\omega, \mathcal{G}) = \bar{\kappa}_-(i\omega, \mathcal{G}) = \bar{\kappa}(i\omega, \mathcal{G})$, where $\bar{\kappa}(i\omega, \mathcal{G}) = \bar{\kappa}(i\omega)\delta(\mathcal{G}-1)$ with $\bar{\kappa}(i\omega) = \kappa_1\tau/(i\omega\tau)^{\eta_1} + \kappa_2\tau/(i\omega\tau)^{\eta_2}$ being $\kappa_1\tau$ and $\kappa_2\tau$ two different characteristic lengths. The bulk (diffusion) equation for the concentrations present in Fig. (2) is considered with,

$\mathcal{D}_+ = 2\mathcal{D}_- = 2 \times 10^{-9} m^2 / s$, $\gamma = 1$, and $\mathcal{A} + \mathcal{B} = 1$. Note that these choices leads to a different behavior from the ones obtained from the usual models based on perfect blocking electrodes or adsorption process characterized by a Langmuir approximation are not suitable to obtain a good agreement with the experimental one. In this sense, it is useful to observe in Fig.(1) the behavior of ε' and ε'' illustrated which evidences that the behavior in the low frequency limit for the standard cases is different from the ones exhibit by the experimental data. These features suggest that the dynamics of the ions in this frequency range has a nonusual diffusion which is essentially governed by the surface effects. In fact, nonusual terms are only considered in the boundary conditions which represents the interaction between the surface and the ions present in bulk. In particular, the phenomenological parameters evidence the presence of two different characteristic lengths $\kappa_1\tau$ and $\kappa_2\tau$ which can be connected to the layers of the ions on the electrode surfaces. One of them is closed of the surface and the other is more delocalized and they decrease if the quantity of salt increase (see the Table I).

Table I: This table shows the values of the quantities $\kappa_1\tau$ and $\kappa_2\tau$, and λ for the concentrations used in Fig.(2). Note that increase the quantity of salt in the solution decrease the quantities related to adsorption -- desorption process ($\kappa_1\tau$ and $\kappa_2\tau$) and, also, the Debye length (λ).

Concentration (mol L ⁻¹)	4.08□10 ⁻³	1.28□10 ⁻²	1.71□10 ⁻²
$\kappa_1\tau$ (m)	1.14 □10 ⁻⁷	6.71□10 ⁻⁸	3.50□10 ⁻⁸
$\kappa_2\tau$ (m)	4.02□10 ⁻¹⁰	3.35□10 ⁻¹⁰	1.22□10 ⁻¹⁰
λ (m)	3.39□10 ⁻⁸	2.07□10 ⁻⁸	1.96□10 ⁻⁸

Let us increase the quantity of salt dissolved in water to 4.48□10⁻² mol L⁻¹ and to 6.85□10⁻² mol L⁻¹, respectively. The behaviors of ε' and ε'' are illustrated in Fig. (3) and similar to the previous case, a good agreement between the experimental data (black symbols) and the phenomenological model (color lines) described above is achieved. For these concentrations, we have considered an additional term in the boundary condition to model the surface effects on the dynamics of the ions; and, for the concentration 6.85□10⁻² mol L⁻¹, the value obtained for the parameter γ was greater than one evidencing the presence of finite phase velocity. The additional term to model the surface is given by $\bar{\kappa}_{add}(i\omega, \mathcal{G}) = \bar{\kappa}_3(i\omega)\delta(\mathcal{G}-1)$ with $\bar{\kappa}_3(i\omega) = \kappa_3\tau_3/(1+i\omega\tau_3)$. In order to confirm the presence of $\gamma > 1$, we increase the concentration of salt in water to 0.17 mol L⁻¹. The results presented in Fig. (4) shown that a suitable behavior is obtained when γ is greater than one, similar to the concentration (e), which suggests a dependence between the concentration of ions and the diffusion process, i.e., the γ values.

4. DISCUSSIONS

We have developed a phenomenological model by considering a fractional diffusion equation of distributed order by taking into account integro-differential boundary conditions. We also

considered different molities, diffusion coefficients, and surface effects. The result obtained from this model was illustrated in Fig. (1) in comparison with the standard cases to illustrate the differences. In particular, the main difference was observed in the low frequency limit where the surface effects, i.e., the boundary conditions, play an important role. In this point, it is also interesting to note that difference between the model analyzed here other developments (see e.g., Ref. [31] and [32]) is that the fractional diffusion equations for the ions are solved taking into account the Poisson equation and integro-differential boundary conditions. In particular, we have the presence of the fractional time derivatives of distributed order in the bulk (diffusion) equation and in the boundary conditions. Thus, we may interpolate several contexts which play an important role describing the electrical response of a system and, consequently, investigate systems where the unusual behavior is manifested.

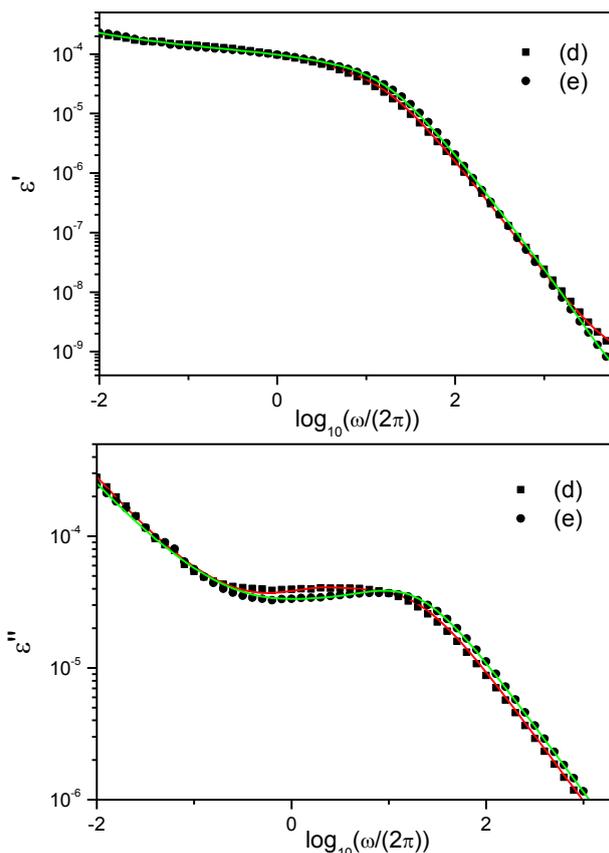


Figure 3. Behavior of the real and imaginary parts of the complex dielectric constant for two different concentrations. The concentrations used in (d) and (e) are $4.48 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (black squares) and $6.85 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (black circles), respectively. The experimental data are represented by the black (square and circle) symbols and the model corresponds to the colored (red and green) lines. The values of the parameters for (d) are parameters are $\kappa_1 = 1.80 \times 10^{-5} \text{ m/s}$, $\kappa_2 = 4.14 \times 10^{-8} \text{ m/s}$, $\kappa_3 = 5.4 \times 10^{-10} \text{ m/s}$, $\lambda = 1.61 \times 10^{-8} \text{ m}$, $\tau = 2.1 \times 10^{-3} \text{ s}$, $\tau_3 = 0.0735 \text{ s}$, $\eta_1 = 0.149$, $\eta_2 = 0.89$, $\gamma = 1$, and $M_{\infty} = 78 M_{\infty}$. For the concentration (e), we have that $\kappa_1 = 1.65 \times 10^{-5} \text{ m/s}$, $\kappa_2 = 3.79 \times 10^{-8} \text{ m/s}$, $\kappa_3 = 1.188 \times 10^{-10} \text{ m/s}$, $\lambda = 1.59 \times 10^{-8} \text{ m}$, $\tau = 2.1 \times 10^{-3} \text{ s}$, $\tau_3 = 0.0735 \text{ s}$, $\eta_1 = 0.149$, $\eta_2 = 0.865$, $M_{\infty} = 70 M_{\infty}$, $\mathcal{A} = 0.98$, and $\gamma = 1.085$.

By using this model, we have investigated the experimental data of the complex dielectric constant of ionic solutions of $KClO_3$ dissolved in Milli-Q water. In particular, we compare the phenomenological framework with experimental data as show in Figs. (2), (3), and (4).

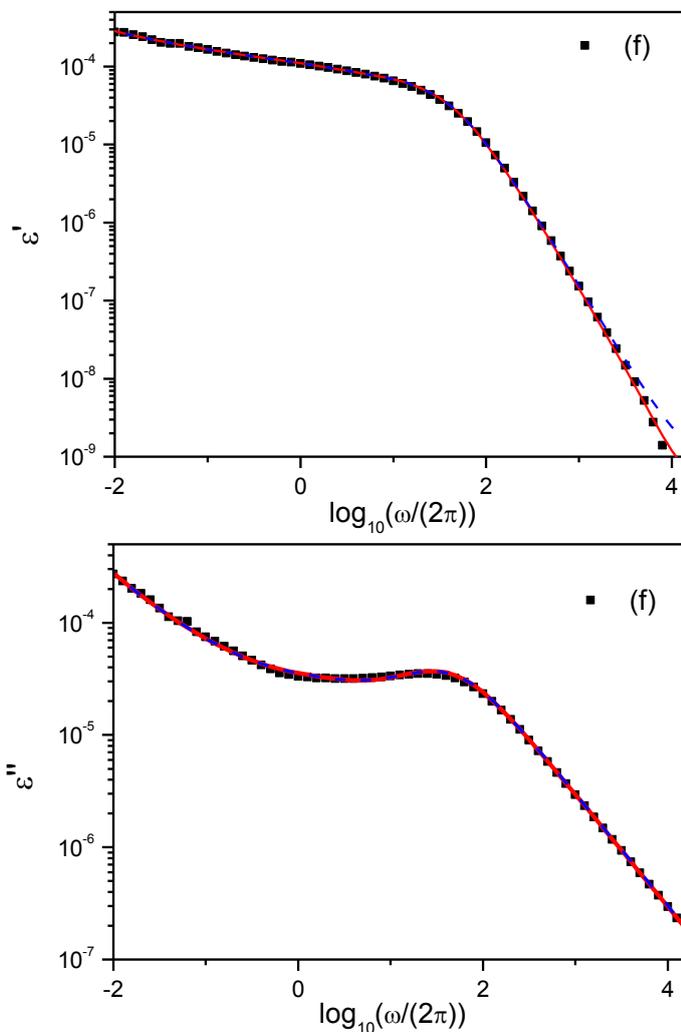


Figure 4. Behavior of the real and imaginary parts of the complex dielectric constant versus frequency for the concentration (f) 0.17 mol L^{-1} . The experimental data are represented by the black squares and the model with $\gamma > 1$ corresponds to the solid red line. The values of the parameters for are $\kappa_1 = 9 \times 10^{-7} \text{ m/s}$, $\kappa_2 = 6.03 \times 10^{-8} \text{ m/s}$, $\kappa_3 = 1.125 \times 10^{-9} \text{ m/s}$, $\lambda = 7.24 \times 10^{-9} \text{ m}$, $\tau = 5 \times 10^{-3} \text{ s}$, $\tau_3 = 0.15 \text{ s}$, $\eta_1 = 0.245$, $\eta_2 = 0.865$, $\mathfrak{M} = 75 \mathfrak{M}_e$, $\mathcal{A} = 0.90$, and $\gamma = 1.018$. The blue dotted line, which corresponds to the model with previous parameter values with $\gamma = 1$, was incorporated to evidence in ε' and ε'' the effect produce by the choice $\gamma > 1$.

The agreement between the experimental data present in Fig. (2) and the model is obtained by considering the diffusion equation with $\gamma = 1$ and the processes on the surface, boundary conditions, governed by a power laws with different thickness, $\kappa_1\tau$ and $\kappa_2\tau$. Following, we increase the

concentration of ions in the solution and the changes were first evidenced on the dynamics of the processes (see Fig. (3)) occurring at the surface. It was necessary to incorporate another term in the boundary condition to obtain a good agreement with the experimental data. This additional term has the thickness, $\kappa_3\tau_3$.

Another point is the presence $\gamma > 1$ in Eq. (1) to fit the experimental data obtained for the concentration (e), in contrast with the results presented in Refs. [27] and [28] characterized by the usual case or $0 < \gamma < 1$. The concentration (f) present in Fig. (4) have also required $\gamma > 1$ to fit the experimental data. These results, supported by the agreement between the experimental data and the model presented in Sec. 2, evidence that the dynamics of the ions in the sample is not usual and may be related to the diffusive regimes which can be suitably described if the boundary conditions and the bulk equation are modified.

5. CONCLUSIONS

The results obtained in the framework developed here, in Sec. 2, exhibit a rich class of behaviors depending on the choices performed for boundary conditions, i.e., for the function $\bar{\kappa}_\alpha(t, \vartheta)$, as shown in Fig. 1. The index γ of the fractional time derivative present in the diffusion equation can also modify the behavior electrical response. This manner the approach analyzed here may describe scenarios characterized by different diffusive behaviors such as, for example, the discussed in Refs. [27-29]. In this sense, the comparison between the experimental data and the model performed in Sec. 3 suggests that dynamic of the ions present different diffusive regimes. Finally, we also hope that the results presented here can be useful to investigate the electrical response of others systems and their connections with the anomalous diffusion.

ACKNOWLEDGEMENT

This work was partially supported by the National Institutes of Science and Technology (INCT-CNPq) of Complex Systems and Complex Fluids. We also thank Fundação Araucária.

References

1. R. Brown, in *The Miscellaneous Botanical Works of Robert Brown*, edited by John J. Bennett, Vol. 1, London, 1866.
2. A. Einstein, *Ann. Phys. (Leipzig)*, 17 (1905) 549.
3. P. Brault, C. Jossierand, J. M. Bauchire, A. Caillard, C. Charles, and R. W. Boswell, *Phys. Rev. Lett.*, 102 (2009) 045901.
4. Yoav Sagi, Miri Brook, Ido Almog, and Nir Davidson, *Phys. Rev. Lett.*, 108 (2012) 093002.
5. Y. Caspi, D. Zbaida, H. Cohen, and M. Elbaum, *Macromolecules*, 42 (2009) 760.
6. C. D. Ball, N. D. MacWilliam, J. K. Percus, and R. K. Bowles, *J. Chem. Phys.*, 130 (2009) 054504.
7. M Burgis, V Schaller, M Glässl, B Kaiser, W Köhler, A Krekhov, and W Zimmermann, *New Journal of Physics*, 13 (2011) 043031.

8. V. V. Saenko, *Plasma Phys. Rep.*, 35 (2009) 1.
9. R.A. Pfafenzeller, E. Lenzi, M.K. Lenzi, *Int. Rev. Chem. Eng.*, 3 (2011) 818.
10. B. O'Shaughnessy and I. Procaccia, *Phys. Rev. Lett.*, 54 (1985) 455.
11. R. Metzler, G. Glockle and T. F. Nonnenmacher, *Physica A*, 211 (1994) 13.
12. A. Mertelj, L. Cmok, and M. Copic, *Phys. Rev. E*, 79 (2009) 041402.
13. H. Randariamahazaka, V. Noel, and C. Chevrot, *J. Elect. Chem.*, 556 (2003) 35.
14. R. Golestanian, *Phys. Rev. Lett.*, 102 (2009) 188305.
15. Maayan Lia Yizraeli and Daphne Weihs, *Cell. Biochem. Biophys.*, 61 (2011) 605.
16. C. W. Gardiner, *Handbook of Stochastic Methods: For Physics, Chemistry and the Natural Sciences, Springer Series in Synergetics*, Springer, New York, 1996.
17. A. Pekalski and K. Sznajd-Weron Eds., *Anomalous Diffusion: From Basics to Applications*, Lecture Notes in Physics, Springer, Berlin, 1999.
18. R. Metzler and J. Klafter, *Phys. Rep.*, 339 (2000) 1.
19. R. Hilfer, *Applications of Fractional Calculus in Physics*, World Scientific, Singapore, 2000.
20. F. Bouchet and J. Barré, *Journal Physics: Conference Series*, 31 (2006) 18.
21. V. Latora, A. Rapisarda, and S. Ruffo, *Phys. Rev. Lett.*, 83 (1999) 2104.
22. V. Latora, A. Rapisarda, and C. Tsallis, *Phys. Rev. E*, 64 (2001) 056134.
23. E. K. Lenzi, L. R. Evangelista, and G. Barbero, *Europhysics Lett.*, 85 (2009) 28004.
24. E. K. Lenzi, C. A. R. Yednak, and L. R. Evangelista, *Phys. Rev. E*, 81 (2010) 011116.
25. S. Sunde, I. A. Lervik, M. Tsyppkin, and Lars-Erik Owe, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 7751.
26. F. Batalioto, A. R. Duarte, G. Barbero, and A. M. F. Neto, *J. Phys. Chem. B*, 114 (2010) 3467.
27. E. K. Lenzi, P. R. G. Fernandes, T. Petrucci, H. Mukai, and H. V. Ribeiro, *Phys. Rev. E*, 84 (2011) 041128.
28. F. Ciuchi, A. Mazzulla, N. Scaramuzza, E. K. Lenzi, and L. R. Evangelista, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 8773.
29. D. L. Sidebottom, *Rev. Mod. Phys.*, 81 (2009) 999.
30. T. Basu, M. M. Goswami, T. R. Middya, and S. Tarafdar, *J. Phys. Chem. B*, 116 (2012) 11369.
31. J. Bisquert and A. Compte, *J. Electroanalytical Chemistry*, 499 (2001) 112.
32. J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, and A. Pitarch, *Chem. Phys. Chem.*, 4 (2003) 287.
33. J. Bisquert, *Phys. Rev. E*, 72 (2005) 011109.
34. J. Bisquert, *Phys. Rev. Lett.*, 91 (2003) 010602.
35. E. K. Lenzi, L. R. Evangelista, and G. Barbero, *J. Phys. Chem. B*, 113 (2009) 11371.
36. J. R. Macdonald, L. R. Evangelista, E. K. Lenzi, and G. Barbero, *J. Phys. Chem. C*, 115 (2011) 7648.
37. P. A. Santoro, J. L. de Paula, E. K. Lenzi, and L. R. Evangelista, *J. Chem. Phys.*, 135 (2011) 114704.
38. J.T. Machado, V. Kiryakova, and F. Mainardi, *Commun. Nonlinear Sci.*, 16 (2011) 1140.
39. R. Hilfer, R. Metzler, A. Blumen, and J. Klafter (Eds.), Strange Kinetics, *Chemical Physics* 284 (2002) pp. 1 - 541.
40. J. Klafter, S. C. Lim, and R. Metzler (Eds.), *Fractional Dynamics: Recent Advances*, World Scientific Publishing Company, Singapore, 2011.
41. E. K. Lenzi, R. S. Mendes, and C. Tsallis, *Phys. Rev. E*, 67 (2003) 031104.
42. I. M. Sokolov, *Phys. Rev. E*, 66 (2002) 041101.
43. P. C. Assis, Jr., R. P. de Souza, P. C. da Silva, L. R. da Silva, L. S. Lucena, and E. K. Lenzi, *Phys. Rev. E*, 73 (2006) 032101.
44. T. Srokowski, *Phys. Rev. E*, 75 (2007) 051105.
45. I. Podlubny, *Fractional Differential Equations*, (Academic Press, San Diego, 1999).
46. G. Barbero and L. R. Evangelista, *Adsorption Phenomena and Anchoring Energy in Nematic Liquid Crystals*, Taylor & Francis, London, 2006.
47. R. K. Saxena, A. M. Mathai, and H. J. Haubold, *J. Math. Phys.*, 51 (2010) 103506.

48. V. G. Gupta, B. Sharma, and F. B. M. Belgacem, *App. Math. Science*, 5 (2011) 899 .
49. T. C. Halsey and M. Leibic, *Annals of Physics*, 219 (1992) 109.
50. L. Nyikos and T. Pajkossy, *Electrochimica Acta*, 30 (1985) 1533.