



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

JAMILE LORENA DE PAULA

**ESTUDO DA DIFUSÃO ANÔMALA
NA RESPOSTA ELÉTRICA DE UMA
CÉLULA ELETROLÍTICA:
CIRCUITOS EQUIVALENTES E
ELEMENTOS DE FASE CONSTANTE**

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

Maringá – 20 de Fevereiro de 2015

JAMILE LORENA DE PAULA

**ESTUDO DA DIFUSÃO ANÔMALA
NA RESPOSTA ELÉTRICA DE UMA
CÉLULA ELETROLÍTICA:
CIRCUITOS EQUIVALENTES E
ELEMENTOS DE FASE CONSTANTE**

Orientador: Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista

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

Departamento de Física
Avenida Colombo, 5790 - 87020-900 Maringá, Paraná, Brasil

Maringá – 20 de Fevereiro de 2015

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

D419e De Paula, Jamile Lorena
Estudo da difusão anômala na resposta elétrica de uma célula eletrolítica: circuitos equivalentes e elementos de fase constante / Jamile Lorena De Paula. - - Maringá, 2015.
74 f. : il., grafs.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista.
Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2015.

1. Difusão anômala. 2. Espectroscopia de impedância. 3 Adsorção. 4. Impedância. 5. Célula eletrolítica. I. Evangelista, Luiz Roberto, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 22.ed.530.132

MGC - 001838

AGRADECIMENTOS

À minha família, em especial, Benedito Daniel de Paula, Davi de Paula Machado, Lara de Paula Machado, Luciano César Machado, Nica Galina Cavalin, Regina Noemia Cavalin de Paula e Samira Luana de Paula.

À família e aos amigos que me acolheram nos Estados Unidos: Benajah Potter, Buddy Keane, Dennis Keane, Lauren Hurley, Maura Keane, Megan Keane, Nora McCarthy e Stacy Hamilton.

Aos meus amigos, em especial, Alysson Steimacher, Anelisa Gregoleti, Bruna Peccin, Evelin Carla Coelho, Karenn Ticianel, Luiz Gustavo Alves, Maike Antonio dos Santos, Nara Dutra, Priscilla Akemi Saiki, Rafael Duenhas Sanches, Roberta Ribeiro de Almeida e Santiago Querol.

À banca examinadora: Prof. Dr. Ervin Kaminski Lenzi, Prof. Dr. Marcelo Kaminski Lenzi, Prof. Dr. Perseu Angelo Santoro e Prof. Dr. Rodolfo Teixeira de Souza.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista.

RESUMO

A conexão entre a resposta obtida pela espectroscopia de impedância, nos termos do modelo difusivo anômalo Poisson-Nernst-Planck (PNPA) e dos circuitos equivalentes, que contém elementos de fase constante (CPEs), é estabelecida para uma célula eletrolítica. Na presença de uma corrente elétrica, este dispositivo direciona uma reação não espontânea (eletrólise) para promover a condução iônica através da célula, tendo grande importância industrial na separação de íons, como a produção de alumínio. A análise é feita no limite de baixa frequência para evidenciar os efeitos de superfície, explorando a maneira pela qual os mesmos são conectados devido à presença dos CPEs no circuito. Mostra-se que, dependendo da escolha do circuito equivalente, a ação desses elementos pode ser a mesma obtida através das condições de contorno íntegro-diferenciais que descrevem processos difusivos anômalos. Para isso, a resposta elétrica de uma célula eletrolítica, na qual a difusão dos íons da amostra é governada por uma equação de difusão fracionária de ordem distribuída, é analisada, além da teoria e conceitos fundamentais sobre a espectroscopia de impedância e o modelo difusivo usual Poisson-Nernst-Planck (PNP).

ABSTRACT

A connection between the impedance spectroscopy response of an anomalous Poisson-Nernst-Planck (PNPA) diffusional model and of equivalent circuits containing constant phase elements (CPEs) is established for a typical electrolytic cell. In the presence of an electrical current, this device directs a nonspontaneous reaction (electrolysis) to promote the ionic conduction through the cell, with considerable industrial importance as the aluminum production. The analysis is carried out in the limit of low frequency in order to highlight the surface effects and to explore how they can be connected to the presence of CPEs in the circuit. It shows that, depending on the choice of the equivalent circuit, the action of these elements can be the same as the one obtained using integro-differential boundary conditions to describe anomalous diffusive process. The electrical response of an electrolytic cell in which the diffusion of mobile ions in the bulk is governed by a fractional diffusion equation of distributed order is analyzed, besides the theory and fundamentals concepts of impedance spectroscopy and the usual Poisson-Nernst-Planck (PNP) diffusional model.

SUMÁRIO

Introdução	6
1 Conceitos Fundamentais	9
1.1 Impedância elétrica	10
1.2 Circuito de corrente alternada	11
2 O Modelo Clássico de Poisson-Nernst-Planck	18
2.1 Difusão iônica	19
2.2 Adsorção	21
2.3 Influência da adsorção na difusão	24
2.4 Construindo o modelo PNP	28
2.5 Influência dos íons	31
3 O Modelo de Poisson-Nernst-Planck Anômalo	40
3.1 Difusão anômala	41
3.2 O Modelo	43
4 O Modelo PNPA: Circuitos equivalentes e CPE	52
4.1 Elementos distribuídos	52
4.2 O Modelo	57
Referências Bibliográficas	69

INTRODUÇÃO

A espectroscopia de impedância (EI) é, basicamente, a medida da impedância, admitância, ou alguma outra quantidade relacionada, em função da frequência, sendo um método eficaz utilizado para a caracterização de propriedades elétricas de materiais [1, 2, 3]. Esta técnica tornou-se uma ferramenta analítica popular na pesquisa e desenvolvimento de trabalhos associados a EI, já que envolve medidas elétricas relativamente simples. Os processos que podem ser definidos pela espectroscopia de impedância dependem do tipo de material que está sendo investigado. A condução iônica é predominante em materiais condutores, enquanto os dielétricos apresentam orientação dos dipolos elétricos [4]. Em sólidos policristalinos, surge uma polarização devido à baixa condutividade presente nos defeitos da interface, quando comparada com a condutividade do material.

A contribuição da EI vem crescendo em áreas como a Medicina e Biologia, em experimentos que visam detectar doenças em células parasitadas. Assim, é possível realizar estudos de substâncias em células vivas para combater o parasita em questão [5, 6]. Uma outra aplicação de grande importância é o estudo da corrosão nos metais, a partir da análise dos inibidores de corrosão. A eficiência destes é medida através da espectroscopia de impedância, pelo aumento da resistência de transferência de carga que ocorre devido ao aumento da concentração de inibidores, facilitando a comparação entre diferentes agentes anticorrosivos [7, 8, 9]. O efeito da corrosão em metais pode ser estendido para outros mate-

riais como cerâmicas, plásticos, borracha e outros, para entender procedimentos como a deterioração da tinta e da borracha quando expostas à luz solar ou a produtos químicos. Portanto, a EI pode ser utilizada para estudar o revestimento de materiais diversos, causando impacto ambiental e econômico [10, 11, 12].

Considerando um sistema composto pelo material mais os eletrodos, os dados obtidos com a espectroscopia de impedância podem ser analisados por meio de um modelo matemático baseado na teoria dos processos eletroquímicos presentes no problema, resultando em um valor de impedância. Basicamente, esse modelo teórico descreve o transporte de partículas móveis por meio de equações diferenciais, sujeitas a condições de contorno específicas devido a transferência de cargas na superfície. Por outro lado, o sistema pode ser representado por um circuito equivalente que também encontra um valor de impedância. Nesse caso, os elementos passivos que formam o circuito, isto é, resistores, capacitores e indutores, com propriedades elétricas bem definidas, representam os fenômenos presentes na célula eletrolítica mediante associações bem estabelecidas. Em ambos os casos, os parâmetros estimados são comparados com aqueles obtidos no experimento [13].

Os processos eletroquímicos são, em geral, não lineares, significando que eles não podem ser descritos por equações diferenciais lineares ou expressos em termos dos elementos elétricos. Apesar dessa limitação, os métodos citados podem ser aplicados caso a voltagem aplicada seja pequena, com a amplitude menor que a voltagem térmica $K_B T/q$, compondo um sistema linear permitindo a análise em intervalos de baixas frequências. Assim, a relação entre voltagem e corrente torna-se similar à lei de Ohm.

Inicia-se este trabalho considerando um modelo simplificado para exemplificar apenas características essenciais de uma situação real, denominado Poisson-Nernst-Planck (PNP). Os íons contribuem para a corrente elétrica e, desse modo, para a impedância elétrica, a partir da aplicação de um campo elétrico externo. Esse cenário possibilita a aproximação do contínuo, a qual dispõe de duas equações fundamentais que devem ser resolvidas, sendo elas a equação da continuidade, para as cargas positivas e negativas, e a equação de Poisson que determina o perfil do campo elétrico no interior da amostra. As hipóteses empregadas para a formulação do modelo PNP consistem em: eletrodos completamente

bloqueantes, não admitindo adsorção seletiva dos íons, os quais possuem a mesma mobilidade, difundindo-se com o mesmo coeficiente de difusão [14, 15, 16]. No entanto, muitos dados experimentais não são, de fato, reproduzidos a partir do valor de impedância obtido nessas circunstâncias. Assim, é necessário construir um modelo mais completo, o qual descreve todas as características relevantes a um sistema real.

Primeiramente, pode-se identificar a importância do fenômeno de combinação e recombinação dos íons, considerando, também, coeficientes de difusão diferentes para os íons positivos e negativos [17]. Um passo importante foi considerar o fenômeno da adsorção, governado por uma equação cinética na interface, que pode significar reações químicas [18]. Nesse contexto, a difusão anômala tem sido introduzida no desenvolvimento de vários modelos para melhor interpretar os resultados de impedância. Assim, a difusão de íons é governada por uma equação de difusão fracionária no tempo de ordem distribuída e as condições de contorno são descritas por uma equação íntegro-diferencial que controla a cinética na superfície da amostra. Essas condições incorporam, em especial, um *Kernel* devidamente escolhido para abranger os casos cujo formalismo usual com eletrodos bloqueantes não envolve. Com isso introduz-se o modelo Poisson-Nernst-Planck com difusão anômala, conhecido como PNPA [19]. O principal objetivo e resultado apresentado nesta tese refere-se à conexão entre o modelo PNPA e os circuitos equivalentes, com a presença do elemento distribuído CPE (CPE - *Constant Phase Elements*) [20].

Esta tese está dividida de modo que os conceitos básicos da espectroscopia de impedância sejam introduzidos no primeiro capítulo, a fim de facilitar a compreensão dos fenômenos e procedimentos envolvidos na construção dos modelos apresentados. O segundo capítulo expõe os processos que ocorrem em uma célula eletrolítica comparando com os elementos de circuito elétrico associados. Com isso, é possível identificar os fenômenos com os circuitos equivalentes adequados. Assim, o modelo Poisson-Nernst-Planck (PNP) usual é desenvolvido em detalhes, seguido do PNPA que considera a difusão anômala, descrito no terceiro capítulo. Para finalizar, o quarto capítulo mostra a conexão dos circuitos equivalentes com o modelo PNPA.

CAPÍTULO 1

CONCEITOS FUNDAMENTAIS

O conceito de impedância elétrica foi introduzido por Oliver Heaviside em 1880, sendo, em seguida, desenvolvido em termos de diagramas vetoriais da representação completa por Arthur Edwin Kennelly e Charles Proteus Steinmetz [21]. Heaviside também fundamentou a base da espectroscopia de impedância, aplicando as transformações de Laplace à resposta obtida em um circuito elétrico a partir da voltagem ou corrente aplicada.

A resistência elétrica, característica natural dos materiais, é analisada através dos resistores em um circuito elétrico de corrente contínua, representando a resistência à passagem de corrente elétrica. Esse conceito deve ser estendido ao analisar um circuito de corrente alternada, uma vez que capacitores e indutores oferecem resistência à passagem de uma corrente variável no tempo, a qual é denominada de reatância. Resistências e reatâncias definem a impedância do sistema [22].

A técnica da espectroscopia de impedância (EI) consiste, sobretudo, em determinar experimentalmente a impedância de um dado sistema. Por conseguinte, este capítulo apresenta conceitos fundamentais que são associados à mesma, úteis para o desenvolvimento teórico apresentado posteriormente.

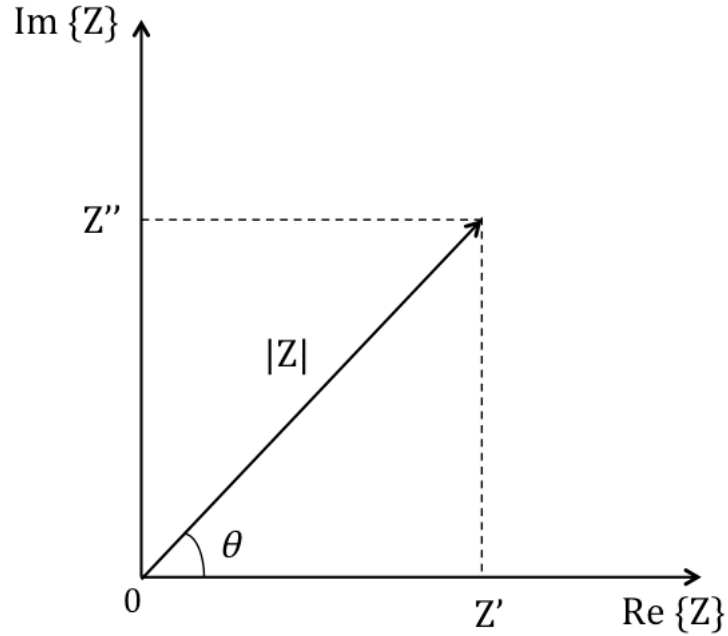


Figura 1.1: Impedância Z no plano complexo.

1.1 Impedância elétrica

A impedância Z , dada em ohms (Ω) no Sistema Internacional (SI), é uma quantidade complexa que caracteriza um circuito elétrico e reflete a oposição total imposta à passagem da corrente alternada e a defasagem entre a voltagem e a corrente, sendo expressa por $Z = Z' + iZ''$. O número imaginário $i = \sqrt{-1} = e^{i\pi/2}$ indica uma rotação de $\pi/2$ no sentido anti-horário relativo ao eixo x . Portanto, a parte real e a imaginária de Z estão na direção dos eixos x e y , respectivamente [23]. Mediante a figura (1.1), as coordenadas retangulares da impedância são

$$\operatorname{Re}\{Z\} \equiv Z' = |Z| \cos \theta \quad \text{e} \quad \operatorname{Im}\{Z\} \equiv Z'' = |Z| \operatorname{sen} \theta, \quad (1.1)$$

com o ângulo de fase

$$\theta = \arctan\left(\frac{Z''}{Z'}\right), \quad (1.2)$$

e módulo

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}. \quad (1.3)$$

A forma polar é escrita como

$$Z = |Z|e^{i\theta}, \quad (1.4)$$

podendo facilmente ser convertida em (1.1) através da relação de Euler $e^{i\theta} = \cos \theta + i \sin \theta$.

Esses valores são detectados pela espectroscopia de impedância (EI), técnica extremamente útil usada na caracterização do comportamento eletroquímico de materiais sólidos ou líquidos, que podem ser iônicos, semicondutores ou dielétricos. As medidas são realizadas em células eletrolíticas, constituídas por dois eletrodos idênticos que englobam a amostra, formando um capacitor.

O procedimento geral consiste na aplicação de uma pequena perturbação (potencial ou corrente elétrica) aos eletrodos, observando a possível diferença de fase e amplitude na resposta resultante. Esses valores possibilitam a obtenção do espectro de impedância para o sistema formado pelos eletrodos com a amostra, viabilizando o estudo de duas categorias de parâmetros: os pertinentes ao material em si, como condutividade, constante dielétrica, mobilidade iônica; e os pertinentes à interface da amostra com o eletrodo, como transferência de carga e taxas de adsorção [24, 25].

1.2 Circuito de corrente alternada

Para considerar, então, amplitudes e diferenças de fase, é conveniente a utilização de fasores no tratamento de circuitos envolvendo corrente alternada. Os elementos de circuito serão abordados separadamente, definindo os valores de impedância associados.

Primeiramente, a corrente $i(t) = I_m \cos(\omega t + \theta)$ percorre um circuito contendo apenas um resistor de resistência \mathcal{R} . Através da lei de Ohm, calcula-se a voltagem:

$$v(t) = i(t)\mathcal{R} = \mathcal{R}I_m \cos(\omega t + \theta). \quad (1.5)$$

Pela notação de fasores, a corrente já mencionada pode ser escrita na forma

$$i(t) = \operatorname{Re} \{I_m e^{i(\omega t + \theta)}\} = \operatorname{Re} \{\hat{I} e^{i\omega t}\}, \quad (1.6)$$

sendo $\hat{I} = I_m e^{i\theta}$. Analogamente, para uma voltagem dada por $v(t) = V_m \cos(\omega t + \theta)$, o fasor correspondente é dado por $\hat{V} = V_m e^{i\theta}$. Portanto, é possível reescrever a equação (1.5) obtendo

$$\hat{V} = \mathcal{R}\hat{I}, \quad (1.7)$$

ou seja, corrente e voltagem estão em fase.

Trocando o resistor por um capacitor de capacitância \mathcal{C} , a voltagem $v(t) = V_m \cos(\omega t + \theta)$ é aplicada resultando na corrente

$$i(t) = \mathcal{C} \frac{dv(t)}{dt} = -\omega \mathcal{C} V_m \operatorname{sen}(\omega t + \theta), \quad (1.8)$$

a qual, utilizando a identidade trigonométrica apropriada, pode ser escrita como

$$i(t) = \omega \mathcal{C} V_m \cos(\omega t + \theta + \frac{\pi}{2}) = \operatorname{Re} \{i\omega \mathcal{C} \hat{V} e^{i\omega t}\}. \quad (1.9)$$

Comparando com a equação (1.6), a relação entre corrente e voltagem é dada por

$$\hat{V} = \frac{1}{j\omega \mathcal{C}} \hat{I}, \quad (1.10)$$

mostrando que a corrente está adiantada de $\pi/2$ em relação à voltagem no capacitor.

Finalmente, se houver apenas um indutor de indutância \mathcal{L} , calcula-se a voltagem a partir da corrente $i(t) = I_m \cos(\omega t + \theta)$:

$$v(t) = \mathcal{L} \frac{di(t)}{dt} = \omega \mathcal{L} I_m \operatorname{sen}(\omega t + \theta), \quad (1.11)$$

que a partir do mesmo procedimento adotado anteriormente, obtém-se a relação

$$\hat{V} = i\omega\mathcal{L}\hat{I}, \quad (1.12)$$

porém com a corrente atrasada de $\pi/2$ em relação à voltagem no indutor.

A lei de Ohm geral para a impedância Z é deduzida a partir de (1.7), (1.10) e (1.12) como

$$\hat{V} = Z\hat{I}, \quad (1.13)$$

que separadamente traz a impedância do resistor, capacitor e indutor, respectivamente:

$$Z_{\mathcal{R}} = \mathcal{R}, \quad Z_{\mathcal{C}} = \frac{1}{i\omega\mathcal{C}} \quad \text{e} \quad Z_{\mathcal{L}} = i\omega\mathcal{L}. \quad (1.14)$$

Dessa forma, nota-se que em um circuito puramente resistivo, o qual apresenta a diferença de fase nula, a impedância corresponde ao valor da resistência (parte real). A parte imaginária diz respeito às reatâncias indutiva ($\mathcal{X}_{\mathcal{L}}$) e capacitiva ($\mathcal{X}_{\mathcal{C}}$), dadas por

$$|Z_{\mathcal{L}}| = \mathcal{X}_{\mathcal{L}} = \omega\mathcal{L} \quad \text{e} \quad |Z_{\mathcal{C}}| = \mathcal{X}_{\mathcal{C}} = \frac{1}{\omega\mathcal{C}}, \quad (1.15)$$

definindo por conseguinte, a relação $Z = \mathcal{R} + i\mathcal{X}$, se \mathcal{X} compreende uma reatância equivalente.

Ao invés de analisar a impedância de um sistema, é comum utilizar sua função inversa, a admitância Y , que representa a razão entre o fasor corrente e o fasor voltagem:

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{\hat{I}}{\hat{V}}, \quad (1.16)$$

sendo facilmente obtida a partir das equações mostradas em (1.14).

Como a admitância é uma quantidade complexa, escreve-se

$$Y = Y' + Y'' = \mathcal{G} + i\mathcal{B}, \quad (1.17)$$

em que $\text{Re}\{Y\} = \mathcal{G}$ é denominada condutância e $\text{Im}\{Y\} = \mathcal{B}$ é conhecida como susceptância.

Da relação entre impedância e admitância como números complexos, tem-se

$$\mathcal{G} + i\mathcal{B} = \frac{1}{Z' + iZ''}, \quad (1.18)$$

que deve ser racionalizada para

$$\mathcal{G} + i\mathcal{B} = \frac{Z' - iZ''}{|Z|^2}. \quad (1.19)$$

Portanto, as partes real e imaginária da função admitância serão dadas por

$$\mathcal{G} = \frac{Z'}{|Z|^2} \quad \text{e} \quad \mathcal{B} = -\frac{Z''}{|Z|^2}, \quad (1.20)$$

das quais conclui-se que $\mathcal{G} = 1/Z'$ somente quando $Z'' = 0$, isto é, em circuitos puramente resistivos.

Os elementos passivos de um circuito elétrico podem se combinar de diversas maneiras. Para n elementos em série, a impedância equivalente da associação é dada pela soma das impedâncias individuais, ou seja,

$$Z = Z_1 + Z_2 + \dots + Z_n. \quad (1.21)$$

Do mesmo modo, a admitância para esses n elementos associados em paralelo é escrita como

$$Y = Y_1 + Y_2 + \dots + Y_n. \quad (1.22)$$

Para exemplificar a associação de elementos passivos, considera-se o circuito exposto na figura (1.2), a fim de encontrar a impedância do sistema relacionado.

A impedância equivalente é obtida empregando as regras de associação de impedâncias, segundo a expressão [22]:

$$Z = \mathcal{R}_1 + \frac{1}{1/\mathcal{R}_2 + i\omega \mathcal{C}_1}, \quad (1.23)$$

a qual deve ser racionalizada para obter

$$Z = \frac{\mathcal{R}_1 + \mathcal{R}_2 + \mathcal{R}_1(\omega \mathcal{R}_2 \mathcal{C}_1)^2}{1 + (\omega \mathcal{R}_2 \mathcal{C}_1)^2} - i \frac{\omega \mathcal{R}_2^2 \mathcal{C}_1}{1 + (\omega \mathcal{R}_2 \mathcal{C}_1)^2}. \quad (1.24)$$

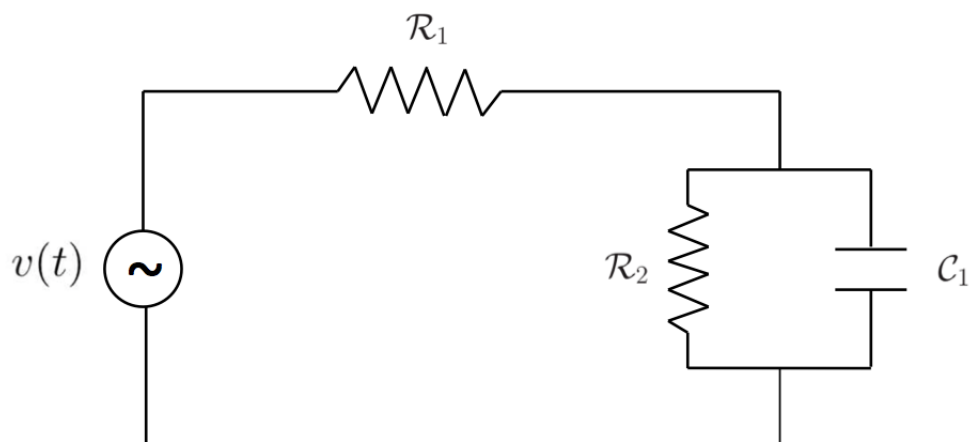


Figura 1.2: Circuito com uma resistência \mathcal{R}_2 em paralelo com a capacitância \mathcal{C}_1 e, posteriormente, em série com a resistência \mathcal{R}_1 [26].

Este circuito tem como frequência característica o valor $\omega_c = 1/\mathcal{R}_2\mathcal{C}_1$, a qual corresponde à frequência de Z'' que apresenta um extremo, que neste caso condiz com um valor de mínimo. Além do mais, é importante analisar os limites da equação (1.24), isto é, quando $\omega = 0$, a impedância é dada por $Z = \mathcal{R}_1 + \mathcal{R}_2$, e se $\omega \rightarrow \infty$, tem-se $Z \rightarrow \mathcal{R}_1$.

Um valor de impedância equivalente não significa que apenas um circuito é capaz de produzi-la. De fato, para valores específicos de \mathcal{R}_a , \mathcal{R}_b e \mathcal{C}_c , o circuito apresentado na figura (1.3) exibe o mesmo valor de impedância equivalente obtida através do primeiro circuito considerado. Assim sendo, calcula-se a admitância do circuito (1.3):

$$Y_S = \frac{1}{\mathcal{R}_a} + \frac{1}{\mathcal{R}_b + 1/(i\omega\mathcal{C}_c)}. \quad (1.25)$$

A equação (1.25) é reescrita a partir da relação $Z = 1/Y$, tornando-se

$$Z_S = \frac{\mathcal{R}_a\mathcal{R}_b(\mathcal{R}_a + \mathcal{R}_b)(\omega\mathcal{C}_c)^2 + \mathcal{R}_a}{1 + [\omega\mathcal{C}_c(\mathcal{R}_a + \mathcal{R}_b)]^2} - i \frac{\omega\mathcal{R}_a^2\mathcal{C}_c}{1 + [\omega\mathcal{C}_c(\mathcal{R}_a + \mathcal{R}_b)]^2}. \quad (1.26)$$

Para que essa impedância seja análoga à impedância apresentada pelo circuito da figura (1.2), deve-se considerar as correspondências

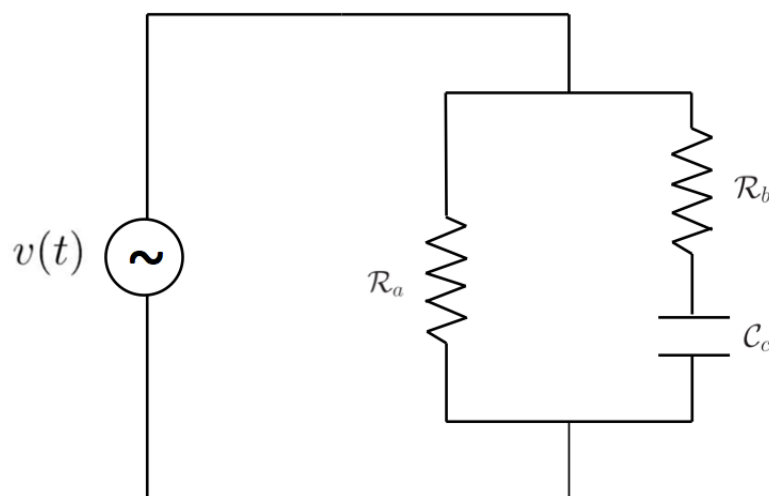


Figura 1.3: Circuito com a resistência \mathcal{R}_b em série com a capacitância \mathcal{C}_c , associando o resultado em paralelo com a resistência \mathcal{R}_a [26].

$$Z' = Z'_S \quad \text{e} \quad Z'' = Z''_S, \quad (1.27)$$

nas quais Z' e Z'' são encontradas através da relação (1.24). É necessário considerar outra condição para que seja possível determinar os valores de \mathcal{R}_a , \mathcal{R}_b e \mathcal{C}_c , visto que existem apenas duas equações.

Averiguando o circuito da figura (1.2), foi demonstrado que, para $\omega = 0$, $Z = \mathcal{R}_1 + \mathcal{R}_2$. Essa mesma condição indica que o circuito da figura (1.3) apresenta impedância $Z_S = \mathcal{R}_a$. Portanto, para $\omega = 0$, obtém-se $\mathcal{R}_a = \mathcal{R}_1 + \mathcal{R}_2$, diminuindo para duas incógnitas a serem investigadas juntamente com as relações dadas em (1.27). A solução é dada por

$$\mathcal{R}_b = \mathcal{R}_1 \left(1 + \frac{\mathcal{R}_1}{\mathcal{R}_2} \right) \quad \text{e} \quad \mathcal{C}_c = \mathcal{C}_1 \left(1 + \frac{\mathcal{R}_1}{\mathcal{R}_2} \right)^{-2}. \quad (1.28)$$

Deste modo, conclui-se que é fundamental a realização de experimentos complementares para encontrar o valor da impedância, para assegurar a escolha do circuito equivalente mais adequado para representá-la.

Além disso, um dos aspectos mais atrativos da espectroscopia de impedância, como ferramenta de investigação de propriedades eletroquímicas de materiais e sistemas, é a correlação direta existente entre o comportamento de um sistema

real e aquele idealizado por um circuito com componentes elétricos discretos. Esses componentes representam os processos físicos do sistema a ser investigado. Por este motivo, é importante expor em detalhes os fenômenos da difusão e adsorção para, posteriormente, definir e discutir a analogia entre os elementos de circuito elétrico e os processos eletroquímicos que ocorrem na célula eletrolítica.

CAPÍTULO 2

O MODELO CLÁSSICO DE POISSON-NERNST-PLANCK

A impedância elétrica pode ser encontrada através de um circuito equivalente, com combinações de resistências e reatâncias, como foi argumentado no desenvolvimento dos conceitos fundamentais. Por outro lado, a impedância pode ser encontrada através de modelos matemáticos que descrevem fenômenos físicos no contínuo, como é o caso da difusão iônica. Essas teorias dizem respeito aos processos que ocorrem na célula eletrolítica e enfatizam o papel das cargas móveis na resposta elétrica do sistema.

O modelo Poisson-Nernst-Planck (PNP) usual é um modelo difusivo básico, desenvolvido em outros trabalhos, que contém a informação essencial relacionada aos processos de difusão de íons, os quais são submetidos a um gradiente de potencial elétrico. Os demais aspectos físicos podem ser incorporados por intermédio das condições de contorno, abordando fenômenos encontrados na interface do sistema [16, 18]. Assim, o modelo se faz importante para a melhor estruturação dos novos conceitos que aqui serão abordados.

2.1 Difusão iônica

O fenômeno da difusão ocorre quando um sistema, com determinadas condições iniciais, não se encontra em equilíbrio. Um exemplo prático pode ser ilustrado considerando uma sala fechada e um perfume aberto em um canto da mesma. De início, apenas regiões próximas àquela considerada serão perfumadas. Após um certo tempo, o cheiro difunde-se por todo o meio, tornando-o homogêneo. Portanto, a difusão está relacionada à existência de um gradiente de concentração. No caso da espectroscopia de impedância, o fenômeno aparece devido à mobilidade iônica [27], a qual influencia as medidas contribuindo com a corrente elétrica e, deste modo, com a impedância detectada. Essa influência acontece quando se aplica uma voltagem dependente do tempo no material, o que causa a movimentação de partículas carregadas, sendo esta a migração dos íons através de defeitos na amostra e a polarização nas moléculas com momento de dipolo elétrico. Logo, a difusão ocorrerá segundo o gradiente de potencial elétrico e densidade de carga.

A diferença de potencial entre os eletrodos da célula eletrolítica gera um campo elétrico externo dado pela equação de Maxwell [22]

$$\nabla \cdot \mathbf{E} = \frac{\rho}{\varepsilon}, \quad (2.1)$$

em que $\rho = qN$ é a densidade de cargas no volume da célula, sendo q a carga elétrica e N o número de cargas por unidade de volume. Em (2.1), ε é o coeficiente dielétrico do meio considerado. O campo é associado ao potencial elétrico V por meio da expressão

$$\mathbf{E} = -\nabla V, \quad (2.2)$$

que, quando substituída em (2.1), resulta na equação de Poisson:

$$\nabla^2 V = -\frac{\rho}{\varepsilon}. \quad (2.3)$$

Grande parte dos fenômenos difusivos obedecem à primeira lei de Fick, que relaciona o movimento das cargas (densidade de corrente \mathbf{j}) com a concentração das mesmas, por meio de

$$\mathbf{j} = -D\nabla\rho, \quad (2.4)$$

com D representando o coeficiente de difusão do material [28].

Essa densidade de corrente é responsável pela variação do número N de partículas contidas em um volume τ que, em um dado instante de tempo, é determinada por

$$N = \int_{\tau} \rho d\tau. \quad (2.5)$$

Então,

$$\frac{dN}{dt} = \frac{d}{dt} \int_{\tau} \rho d\tau = \int_{\tau} \frac{\partial\rho}{\partial t} d\tau. \quad (2.6)$$

A variação do número de partículas no volume é, de fato, a quantidade de partículas com velocidade \mathbf{v} atravessando a superfície de área A que delimita esse volume, isto é, $\mathbf{j} = \rho\mathbf{v}$. Desse modo, tem-se

$$\frac{dN}{dt} = \int_{\tau} \frac{\partial\rho}{\partial t} d\tau = - \oint_A (\rho\mathbf{v}) \cdot \hat{\mathbf{n}} dA, \quad (2.7)$$

com o vetor unitário perpendicular à superfície A , apontando para fora da mesma, representado por $\hat{\mathbf{n}}$.

Usando o teorema do divergente (Gauss), com o volume τ arbitrário, a equação de continuidade é obtida:

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0. \quad (2.8)$$

Substituindo a equação (2.4) em (2.8), obtém-se a equação de difusão usual

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

Além da corrente de difusão definida pela primeira lei de Fick, existe a corrente de deriva que surge devido ao campo elétrico estabelecido na amostra. As cargas livres do material sofrem uma força elétrica gerada por este campo, o qual promove um movimento relacionado com a condutividade do material que pode ser manifestada através da mobilidade iônica μ . A corrente de deriva é descrita

por $\mathbf{j}_E = \mu\rho\mathbf{E}$ e deve ser considerada em conjunto com a corrente de difusão [29]

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_D + \mathbf{j}_E = -D\nabla\rho + \mu\rho\mathbf{E} . \quad (2.10)$$

A conexão entre o coeficiente de difusão e a mobilidade é dada pela relação de Einstein-Smoluchowski:

$$D = K_B T \mu / q , \quad (2.11)$$

em que K_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta, identificando a energia térmica do sistema. Esta relação surgiu dos estudos sobre movimento Browniano, sendo um importante exemplo de como uma flutuação em um sistema em equilíbrio leva a comportamentos similares a presença de uma pequena força no sistema [30].

Substituindo a equação (2.10) na equação de continuidade, obtém-se a equação de Nernst-Planck, dada por

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} = \nabla \left(D\nabla\rho + D\frac{q\rho}{K_B T} \nabla V \right) . \quad (2.12)$$

A difusão é um processo de transporte de partículas, no caso os íons, intimamente ligado com fenômenos de condução dentro da célula eletrolítica. Assim sendo, a representação em relação aos circuitos equivalentes deve ser dada em função de parâmetros que traduzem efeitos ocorridos no volume da célula.

2.2 Adsorção

Em linhas gerais, adsorção é a acumulação de uma substância em uma interface, que ocorre devido à presença de forças residuais. O fenômeno envolve dois componentes: os adsorventes, que são as substâncias nas quais ocorre a adsorção, e os adsorbatos que são adsorvidos na superfície. De acordo com Barbero e Evangelista (2006), o processo de adsorção pode ser escrito como uma reação química, considerando a formação de uma camada de átomos e moléculas a partir das partículas adsorvidas pela superfície:



Dependendo da natureza das forças existentes entre átomos adsorvidos e adsorventes, a adsorção pode ser classificada em adsorção química e adsorção física. A primeira ocorre devido a ligações químicas, com força de atração consideravelmente alta não sendo facilmente revertida (processo de dessorção). Por outro lado, os átomos adsorventes interagem com os adsorvidos fisicamente, através de forças de van der Waals. Por serem forças fracas, a reversibilidade da adsorção é bastante acessível. No processo de dessorção, a partícula adsorvida precisa adquirir energia suficiente para romper a ligação com a superfície, retornando à solução [31].

Uma vez atingido o equilíbrio termodinâmico, a razão de ocupação ou cobertura da superfície é dada por [16]

$$\sigma_R = \frac{\sigma}{\sigma_0} . \quad (2.13)$$

As quantidades σ e σ_0 representam o número de locais de adsorção ocupados e disponíveis, por unidade de área, respectivamente.

A adsorção é estudada, usualmente, através das isotermas, que relacionam a quantidade de partículas adsorvidas com a pressão do sistema, a uma temperatura constante. A partir de um valor crítico de pressão, isto é, um valor de saturação, a adsorção não continua devido a um número limite de locais permitidos na superfície.

A isoterma mais simples é a de Langmuir, na qual a interface é coberta por um grande número de locais de adsorção, sendo que cada um deles pode ser ocupado por apenas uma partícula adsorvida, que não interage com nenhuma outra de locais diferentes.

Para entender o papel da adsorção na resposta elétrica da célula eletrolítica, é necessário conhecer a relação entre adsorbatos e adsorventes. Segundo a ilustração da reação química mostrada no começo da seção, a taxa de adsorção é proporcional à densidade de A e também ao número de locais adsorventes na superfície através de

$$\frac{d\sigma}{dt} = \kappa_a \rho (\sigma_0 - \sigma) , \quad (2.14)$$

onde κ_a é a constante de adsorção, ρ é a densidade das partículas do volume que podem ser adsorvidas, próximas da superfície, e $(\sigma_0 - \sigma)$ é o número de locais livres por unidade de área. A taxa de dessorção é proporcional ao número de partículas adsorvidas:

$$\frac{d\sigma}{dt} = -\kappa_d \sigma, \quad (2.15)$$

onde κ_d é a constante de dessorção.

Considerando o estado de equilíbrio, a soma das taxas mostradas em (2.14) e (2.15) deve ser nula, de modo que

$$\kappa_a \rho (\sigma_0 - \sigma) = \kappa_d \sigma. \quad (2.16)$$

Utilizando a razão de ocupação (2.13) e, introduzindo a quantidade $\rho_R = \rho/\rho_0$, na qual ρ_0 é a densidade de partículas da amostra na ausência da adsorção, pode-se reescrever a equação (2.16) como

$$\kappa \rho (1 - \sigma_R) = \frac{\sigma}{\tau}, \quad (2.17)$$

com o tempo característico relacionado ao processo de dessorção $\tau = 1/\kappa_d$ e o parâmetro $\kappa = \kappa_a \sigma_0$ conectado à adsorção [32]. A partir da mudança de variáveis $d = \kappa \tau \rho_0 / \sigma_0$, as quantidades σ_R e ρ_R são descritas por

$$\sigma_R = \frac{\rho_R d}{1 + \rho_R d} \quad \text{e} \quad \rho_R = \frac{1}{d} \frac{\sigma_R}{1 - \sigma_R}. \quad (2.18)$$

As taxas de adsorção e dessorção também dão origem a uma equação cinética na interface dada por

$$\frac{d\sigma}{dt} = \kappa \rho \left(1 - \frac{\sigma}{\sigma_0}\right) - \frac{1}{\tau} \sigma, \quad (2.19)$$

que, manipulada através de σ_R e ρ_R , torna-se

$$\frac{d\sigma_R}{dt} = \kappa \rho_R \frac{\rho_0}{\sigma_0} (1 - \sigma_R) - \frac{1}{\tau} \sigma_R, \quad (2.20)$$

apresentando valor nulo no equilíbrio, ou seja, $d\sigma_R/dt = 0$. No limite em que σ_0 é muito grande, levando a $\sigma \ll \sigma_0$, o termo σ/σ_0 vai a zero na equação cinética,

trazendo

$$\frac{d\sigma}{dt} = \kappa \rho - \frac{1}{\tau} \sigma, \quad (2.21)$$

mostrando que a taxa de variação da densidade superficial de partículas adsorvidas depende da densidade de partículas nas proximidades da superfície e da densidade superficial de partículas já adsorvidas. A equação (2.21) é a forma simplificada de uma equação cinética para a interface e será usada doravante como um modelo para descrever o processo de adsorção-dessorção.

2.3 Influência da adsorção na difusão

A difusão de partículas em um dado sistema pode ser alterada devido à presença da adsorção. Para compreender essa influência, considera-se uma célula eletrolítica de espessura d , cujos eletrodos se encontram em $z = \pm d/2$. O objetivo desta seção é obter a concentração $\rho(z, t)$, no estado de equilíbrio, quando não se tem adsorção e na presença da adsorção seletiva na interface do sistema. O desenvolvimento dos cálculos segue a abordagem de Santoro (2014) [26], necessários para a construção do modelo PNP na próxima seção.

O primeiro caso requer soluções para a equação de difusão unidimensional, extraída da relação (2.9), na ausência de adsorção, ou seja, quando a densidade de corrente é dada pela primeira lei de Fick unidimensional:

$$j = -D \frac{\partial \rho}{\partial z}. \quad (2.22)$$

A simetria do problema estabelece que

$$\rho(z, t) = \rho(-z, t), \quad (2.23)$$

e a conservação do número de partículas determina a relação

$$\int_{-d/2}^{d/2} \rho(z, t) dz = \rho_0 d, \quad (2.24)$$

onde $\rho_0 = \rho(z, t = 0)$ representa a densidade inicial no volume da amostra. Ademais, a condição de contorno devido a ausência de adsorção é escrita como

$$j(\pm d/2, t) = 0. \quad (2.25)$$

Supondo uma solução para a equação de difusão unidimensional na forma

$$\rho(z, t) = \rho_{eq}(z) + \delta\rho(z, t), \quad (2.26)$$

na qual a distribuição das partículas no estado de equilíbrio é a relação

$$\rho_{eq} = \lim_{t \rightarrow \infty} \rho(z, t), \quad (2.27)$$

conclui-se que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \delta\rho(z, t) = 0. \quad (2.28)$$

Substituindo (2.26) em (2.9), obtém-se

$$\frac{d^2 \rho_{eq}(z)}{dz^2} = 0, \quad (2.29)$$

e

$$\frac{\partial(\delta\rho)}{\partial t} = D \frac{\partial^2(\delta\rho)}{\partial z^2}. \quad (2.30)$$

Para a equação (2.29), escreve-se

$$\rho_{eq}(z) = \rho_{eq} + \alpha z, \quad (2.31)$$

e a condição (2.23) implica $\alpha = 0$, trazendo a relação

$$\rho_{eq}(z) = \rho_{eq} = \text{constante}. \quad (2.32)$$

Admitindo uma solução do tipo $\delta\rho(z, t) = \Psi(z)\Theta(t)$, obtém-se da equação (2.30):

$$\frac{1}{\Theta} \frac{d\Theta}{dt} = D \frac{1}{\Psi} \frac{d^2\Psi}{dz^2}. \quad (2.33)$$

Na equação (2.33), ambos os lados são iguais a uma mesma constante, pois o lado esquerdo e direito dependem apenas da variável t e z , respectivamente. Es-

colhendo a constante como $-\beta^2$, obtém-se duas equações diferenciais ordinárias:

$$\frac{1}{\Theta} \frac{d\Theta}{dt} = -\beta^2, \quad (2.34)$$

e

$$D \frac{1}{\Psi} \frac{d^2\Psi}{dz^2} = -\beta^2. \quad (2.35)$$

A equação (2.34) admite a solução

$$\Theta(t) = e^{-\beta^2 t}, \quad (2.36)$$

e para a equação (2.35), considera-se a solução

$$\Psi(z) = A \cos(\omega_\beta z) + B \sen(\omega_\beta z), \quad (2.37)$$

onde A e B são constantes e $\omega_\beta = \beta/\sqrt{D}$. Assim sendo, a solução completa tem a forma

$$\Psi(z)\Theta(t) = [A \cos(\omega_\beta z) + B \sen(\omega_\beta z)] e^{-\beta^2 t}. \quad (2.38)$$

Através da equação (2.38), é factível escrever uma solução geral para (2.30) como

$$\delta\rho(z, t) = \sum_{\beta} C_{\beta} \cos(\omega_{\beta} z) e^{-\beta^2 t}, \quad (2.39)$$

e fazendo a substituição de (2.32) e (2.39) na equação (2.26), tem-se

$$\rho(z, t) = \rho_{eq} + \sum_{\beta} C_{\beta} \cos(\omega_{\beta} z) e^{-\beta^2 t}. \quad (2.40)$$

A condição (2.24), utilizada juntamente com a equação (2.40), assume

$$\int_{-d/2}^{d/2} \left[\rho_{eq} + \sum_{\beta} C_{\beta} \cos(\omega_{\beta} z) e^{-\beta^2 t} \right] dz = \rho_0 d, \quad (2.41)$$

cuja integração resulta em

$$\sum_{\beta} C_{\beta} \frac{2}{\omega_{\beta}} \sen(\omega_{\beta} d/2) e^{-\beta^2 t} = (\rho_0 - \rho_{eq}) d, \quad (2.42)$$

da qual obtém-se

$$\sum_{\beta} C_{\beta} \frac{\text{sen}(\omega_{\beta} d/2)}{\omega_{\beta} d/2} e^{-\beta^2 t} = \rho_0 - \rho_{eq}. \quad (2.43)$$

A corrente de difusão, dada por (2.22), é calculada a partir de (2.40) tornando-se

$$j = D \sum_{\beta} C_{\beta} \omega_{\beta} \text{sen}(\omega_{\beta} z) e^{-\beta^2 t}, \quad (2.44)$$

que, após a aplicação da condição (2.25), resulta em

$$\sum_{\beta} C_{\beta} (\omega_{\beta} d/2) \text{sen}(\omega_{\beta} d/2) e^{-\beta^2 t} = 0. \quad (2.45)$$

As equações (2.43) e (2.45) tem como soluções $\rho_{eq} = \rho_0$ e $C_{\beta} = 0$, nesta ordem, indicando que a distribuição de partículas no eletrólito permanece inalterada caso não ocorra adsorção nas superfícies.

Para analisar o perfil da concentração $\rho(z, t)$ no estado de equilíbrio, tendo em vista a presença da adsorção, consideram-se as mesmas equações válidas no volume da amostra (2.26), e na interface (2.23).

A primeira condição que o sistema deve satisfazer é dada por (2.24), contendo a densidade superficial de partículas $\sigma = \sigma(t)$, isto é,

$$2\sigma(t) + \int_{-d/2}^{d/2} \rho(z, t) dz = \rho_0 d, \quad (2.46)$$

onde $\rho_0 d$ representa o número inicial de partículas por unidade de área. A segunda imposição é uma condição de contorno na superfície, dada por

$$j(\pm d/2, t) = -D \left(\frac{\partial \rho}{\partial z} \right)_{z=\pm d/2} = \frac{d\sigma}{dt}. \quad (2.47)$$

O processo de adsorção será fundamentado pela equação cinética, (2.21), reescrita como

$$\frac{d\sigma}{dt} = \kappa \rho(\pm d/2, t) - \frac{1}{\tau} \sigma(t), \quad (2.48)$$

sendo κ e τ parâmetros já mencionados na Seção (2.2). Recordando as dimensões

de tempo e comprimento/tempo, exibidas através de τ e κ , a equação (2.48) é reescrita como

$$\tau \frac{d\sigma}{dt} = \kappa\tau\rho(\pm d/2, t) - \sigma(t), \quad (2.49)$$

mostrando a distância intrínseca $\kappa\tau$, possivelmente associada ao alcance das forças responsáveis pela adsorção na interface [33].

O problema é solucionado a partir de $\rho(z, t)$ exposto na relação (2.26), com as condições (2.27) e (2.28). A densidade de partículas adsorvidas segue o padrão estabelecido por (2.26), ou seja,

$$\sigma(t) = \sigma_{eq} + \delta\sigma(t), \quad \text{com} \quad \lim_{t \rightarrow \infty} \delta\sigma(t) = 0. \quad (2.50)$$

A substituição de (2.26) e (2.50) na equação (2.48) permite obter, para o estado de equilíbrio $t \rightarrow \infty$:

$$\sigma_{eq} = \kappa\tau\rho_{eq}. \quad (2.51)$$

Além disso, em $t \rightarrow \infty$, a equação (2.46) pode ser dada na forma

$$2\sigma_{eq} + \rho_{eq}d = \rho_0d. \quad (2.52)$$

A partir de (2.51) e (2.52), encontra-se

$$\rho_{eq} = \frac{\rho_0}{1 + 2\kappa\tau/d} \quad \text{e} \quad \sigma_{eq} = \frac{\kappa\tau/d}{1 + 2\kappa\tau/d} \rho_0d. \quad (2.53)$$

O produto $\kappa\tau$ detectado nas equações acima permite a conclusão de que o fenômeno da adsorção, de fato, modifica a distribuição de partículas no volume da amostra. Nota-se que, caso $\kappa\tau \ll d$ quando $\sigma \ll \sigma_0$, então, $\rho_{eq} \approx \rho_0$. Isso mostra que, se a interface do sistema exibe pouca adsorção, a distribuição de partículas no volume assemelha-se à situação de completa ausência de adsorção.

2.4 Construindo o modelo PNP

Para o desenvolvimento do modelo, consideraremos aqui um sistema composto por dois eletrodos planos e paralelos, localizados em $z = \pm d/2$, se o eixo

z do sistema de coordenadas cartesianas for perpendicular à superfície dos eletrodos, preenchido por um líquido isotrópico. O sistema compõe uma célula eletrolítica de espessura d . Admite-se que, no equilíbrio termodinâmico, o líquido contenha a densidade N de íons positivos e negativos distribuídos uniformemente, sem adsorção seletiva de íons, mantendo o líquido local e globalmente neutro [14, 34, 35].

Uma diferença de potencial externa é aplicada ao sistema, ocasionando uma perturbação na distribuição dos íons no líquido que permanece globalmente neutro, porém localmente carregado. Nesse contexto, a amostra é submetida a uma voltagem senoidal de amplitude V_0 e frequência $f = \omega/(2\pi)$.

As densidades de íons positivos e negativos são indicadas por N_p e N_m , podendo se relacionar de duas maneiras. A primeira, quando $V_0 = 0$, resulta em $N_p(z, t) = N_m(z, t) = N$. Por outro lado, $N_p(z, t) \neq N_m(z, t)$ para $V_0 \neq 0$. Com isso, a conservação do número de partículas requer que

$$\int_{-d/2}^{d/2} N_p(z, t) dz = \int_{-d/2}^{d/2} N_m(z, t) dz = Nd, \quad (2.54)$$

supondo que não haja recombinação e que os eletrodos sejam perfeitamente bloqueantes. O modelo admite, como equações fundamentais, a equação de Nernst-Planck

$$\frac{\partial N_\alpha}{\partial t} = -\frac{\partial j_\alpha}{\partial z}, \quad (2.55)$$

com o sinal $+$ para $\alpha = p$ e $-$ para $\alpha = m$, correspondente unidimensional da equação de continuidade dada por (2.8), e a equação de Poisson

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -\frac{q}{\varepsilon} (N_p - N_m). \quad (2.56)$$

A densidade de corrente j_α considera a corrente de difusão j_D e de deriva j_E encontradas na seção (2.1), definida como

$$j_\alpha = -D_\alpha \left(\frac{\partial N_\alpha}{\partial z} \pm \frac{qN_\alpha}{K_B T} \frac{\partial V}{\partial t} \right), \quad (2.57)$$

Os eletrodos, perfeitamente bloqueantes, resultam na condição de contorno para a densidade de corrente [36]:

$$j_\alpha(\pm d/2, t) = 0. \quad (2.58)$$

A outra condição de contorno está relacionada com a imposição da diferença de potencial:

$$V(\pm d/2, t) = \pm \left(\frac{V_0}{2} \right) e^{i\omega t}. \quad (2.59)$$

Uma importante consideração é feita sobre a amplitude V_0 da voltagem externa, admitindo que seu valor seja tal que a densidade dos íons difiram muito pouco de N . Trata-se da aproximação para pequenas amplitudes, essencial para a resposta elétrica representada pela impedância. Nesse sentido, tem-se a relação:

$$N_\alpha = N + \delta n_\alpha(z, t), \quad (2.60)$$

onde $\delta n_\alpha \ll N$, trazendo a variação da densidade dos íons em concordância com a variação senoidal da voltagem para o estado estacionário:

$$\delta n_\alpha(z, t) = n_\alpha(z) e^{i\omega t}, \quad (2.61)$$

e

$$V(z, t) = \phi(z) e^{i\omega t}. \quad (2.62)$$

O campo elétrico na célula pode ser facilmente calculado, usando a equação (2.62), a partir da expressão:

$$E(z, t) = -\frac{\partial}{\partial z} V(z, t) = -\phi'(z) e^{i\omega t}, \quad (2.63)$$

com a derivada de ϕ em relação à coordenada z representada por $\phi'(z)$. Aplicando a lei de Gauss na interface, encontra-se o campo elétrico de um capacitor de placas paralelas, determinado por

$$E\left(\frac{d}{2}, t\right) = -\frac{\bar{\sigma}(t)}{\varepsilon}, \quad (2.64)$$

sendo $\bar{\sigma}(t)$ a densidade de carga elétrica em $z = d/2$. Portanto, tem-se

$$\bar{\sigma}(t) = \varepsilon\phi' \left(\frac{d}{2} \right) e^{i\omega t}, \quad (2.65)$$

e a carga elétrica total em $z = d/2$ será

$$Q(t) = \bar{\sigma}(t) S = \varepsilon\phi' \left(\frac{d}{2} \right) S e^{i\omega t}, \quad (2.66)$$

onde S é a área superficial do eletrodo. Como a corrente no circuito externo é a taxa de variação da carga total com o tempo, vê-se que

$$I(t) = \frac{dQ(t)}{dt} = i\omega\varepsilon\phi' \left(\frac{d}{2} \right) S e^{i\omega t}, \quad (2.67)$$

e a impedância da célula pode ser encontrada sabendo-se que a voltagem aplicada é $V(t) = V_0 e^{i\omega t}$:

$$Z = \frac{V_0}{i\omega\varepsilon\phi'(d/2)S}. \quad (2.68)$$

A relação (2.68) será utilizada na próxima seção para determinar a impedância de um sistema no qual os íons apresentam a mesma mobilidade e os eletrodos são perfeitamente bloqueantes.

2.5 Influência dos íons

Se os íons apresentam a mesma mobilidade μ , a equação de difusão é governada pelo mesmo coeficiente de difusão D , ou seja, $D_p = D_m = D$. Desse modo, $\mu_p = \mu_m = \mu$ e $N_p(z, t) = N_m(-z, t)$. Com isso, a densidade de corrente governada pela equação (2.57) deve ser modificada para

$$j_\alpha = -D \left(\frac{\partial \delta n_\alpha}{\partial z} \pm \frac{Nq}{K_B T} \frac{\partial V}{\partial z} \right). \quad (2.69)$$

Substituindo esse resultado na equação (2.55), tem-se

$$\frac{\partial \delta n_\alpha}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 \delta n_\alpha}{\partial z^2} \pm \frac{Nq}{K_B T} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right). \quad (2.70)$$

e, a equação de Poisson também é alterada, segundo as considerações aqui apresentadas, para

$$\phi''(z) = -\frac{q}{\varepsilon} [n_p(z) - n_m(z)], \quad (2.71)$$

com a condição de contorno dada por

$$\phi(\pm d/2) = \pm V_0/2. \quad (2.72)$$

Além disso, a equação da continuidade (2.54) também deve ser modificada para

$$\int_{-d/2}^{d/2} \delta n_p(z, t) dz = \int_{-d/2}^{d/2} \delta n_m(z, t) dz = 0. \quad (2.73)$$

As funções $n_\alpha(z)$ são soluções de equações diferenciais obtidas a partir de (2.70), com as devidas alterações feitas levando em conta (2.61) e (2.71), de modo que

$$n_{p,m}'' + \frac{Nq^2}{\varepsilon K_B T} 2n_{m,p} - n_{p,m} \frac{i\omega}{D} = 0. \quad (2.74)$$

Introduzindo o comprimento de Debye

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon K_B T}{2Nq^2}} \quad (2.75)$$

e a variável

$$l^2 = \frac{2\lambda^2}{1 + 2i(\omega/D)\lambda^2}, \quad (2.76)$$

a equação (2.74) pode ser colocada na forma

$$n_{p,m}'' - \frac{1}{l^2} n_{p,m} + \frac{1}{2\lambda^2} n_{m,p} = 0. \quad (2.77)$$

Supondo a solução $n_\alpha(z) = C_\alpha e^{\nu z}$ e substituindo na equação (2.77) com as devidas simplificações, obtém-se o sistema de equações para C_p e C_m na forma:

$$\left(\nu^2 - \frac{1}{l^2} \right) C_p + \frac{1}{2\lambda^2} C_m = 0, \quad (2.78)$$

$$\left(\nu^2 - \frac{1}{l^2}\right) C_m + \frac{1}{2\lambda^2} C_p = 0. \quad (2.79)$$

As equações (2.78) e (2.79) admitem uma solução diferente da trivial, $C_p = C_m = 0$, somente se

$$\left(\nu^2 - \frac{1}{l^2}\right)^2 = \frac{1}{4\lambda^4}, \quad (2.80)$$

sendo resolvida para encontrar as raízes do problema, $\nu_{1,2} = \pm\beta$ e $\nu_{3,4} = \pm\gamma$, dadas por

$$\beta = \frac{1}{\lambda} \sqrt{1 + \frac{i\omega}{D} \lambda^2} \quad \text{e} \quad \gamma = \sqrt{\frac{i\omega}{D}}. \quad (2.81)$$

De (2.78), obtém-se a razão

$$\frac{C_m}{C_p} = -2\lambda^2 \left(\nu^2 - \frac{1}{l^2}\right), \quad (2.82)$$

que, considerando as relações dadas em (2.81), fornece

$$\frac{C_m^1}{C_p^1} = \frac{C_m^2}{C_p^2} = -1 \quad \text{e} \quad \frac{C_m^3}{C_p^3} = \frac{C_m^4}{C_p^4} = 1. \quad (2.83)$$

Assim, $n_\alpha(z)$ pode ser escrita como uma combinação linear, usando os coeficientes acima:

$$n_p(z) = C_p^1 e^{\beta z} + C_p^2 e^{-\beta z} + C_p^3 e^{\gamma z} + C_p^4 e^{-\gamma z}, \quad (2.84)$$

$$n_m(z) = -C_p^1 e^{\beta z} - C_p^2 e^{-\beta z} + C_p^3 e^{\gamma z} + C_p^4 e^{-\gamma z}. \quad (2.85)$$

A partir da condição $n_p(z) = n_m(-z)$, o conjunto acima é satisfeito ao considerar

$$C_p^1 + C_p^2 = 0 \quad \text{e} \quad C_p^3 - C_p^4 = 0. \quad (2.86)$$

Portanto, realizando a mudança de variáveis

$$C_p^1 = -C_p^2 = \frac{p_0}{2} \quad \text{e} \quad C_p^3 = C_p^4 = \frac{m_0}{2}, \quad (2.87)$$

encontram-se as soluções da equação (2.77) para o problema em investigação:

$$n_\alpha(z) = m_0 \cosh(\gamma z) \pm p_0 \sinh(\beta z), \quad (2.88)$$

com o sinal positivo e negativo representando os íons positivos e negativos, nesta ordem.

A condição (2.73), assume a forma

$$\int_{-d/2}^{d/2} n_\alpha(z) dz = 0, \quad (2.89)$$

resultando em

$$\int_{-d/2}^{d/2} [m_0 \cosh(\gamma z) \pm p_0 \sinh(\beta z)] dz = 0. \quad (2.90)$$

O segundo termo é nulo devido à função ímpar com integrandos simétricos, e o primeiro termo indica que $m_0 = 0$. Portanto, a solução se torna

$$n_\alpha(z) = \pm p_0 \sinh(\beta z), \quad (2.91)$$

na qual a constante p_0 deve ser encontrada a partir das condições de contorno expostas em (2.58) e (2.72).

Utilizando a solução para $n_\alpha(z)$, o perfil do potencial elétrico dado por (2.71) é governado pela equação

$$\phi''(z) = -\frac{2qp_0}{\varepsilon} \sinh(\beta z), \quad (2.92)$$

cuja solução se escreve como

$$\phi(z) = -\frac{2qp_0}{\varepsilon\beta^2} \sinh(\beta z) - cz, \quad (2.93)$$

onde c é uma constante de integração. A densidade de corrente mostrada em (2.69), juntamente com as relações expressas em (2.61) e (2.62), assume a forma

$$j_\alpha = -D \left[n'_\alpha \pm \frac{Nq}{K_B T} \phi'(z) \right] e^{i\omega t}, \quad (2.94)$$

que, com $n'_\alpha(z) = \pm\beta p_0 \cosh(\beta z)$ e a expressão encontrada para ϕ' , é reescrita

como

$$j_\alpha = -D \left[\pm \frac{qNc}{K_B T} \mp \frac{2Nq^2 p_0}{K_B T \varepsilon \beta} \cosh(\beta z) \pm \beta p_0 \cosh(\beta z) \right] e^{i\omega t}. \quad (2.95)$$

Em termos do comprimento de Debye, a densidade de corrente é dada por

$$j_\alpha = \mp D \left[\frac{qNc}{K_B T} + \left(\beta - \frac{1}{\lambda^2 \beta} \right) p_0 \cosh(\beta z) \right] e^{i\omega t}, \quad (2.96)$$

com o termo λ^2 sendo substituído usando as raízes $\nu_{1,2} = \pm\beta$, isto é,

$$\lambda = \frac{1}{\beta} \sqrt{1 + \frac{i\omega \lambda^2}{D}} \quad \text{e} \quad \lambda^2 = \frac{D}{D\beta^2 - i\omega}. \quad (2.97)$$

Portanto, a equação (2.96) é reescrita como

$$j_\alpha = \mp D \left[\frac{i\omega}{D\beta} p_0 \cosh(\beta z) + \frac{Nq}{K_B T} c \right] e^{i\omega t}. \quad (2.98)$$

Com esses resultados obtidos, as condições de contorno (2.58) e (2.72) tornam-se

$$-\frac{2q}{\varepsilon \beta^2} p_0 \sinh\left(\beta \frac{d}{2}\right) + c \frac{d}{2} = \frac{V_0}{2}, \quad (2.99)$$

e

$$\frac{i\omega}{D\beta} p_0 \cosh\left(\beta \frac{d}{2}\right) + \frac{Nq}{K_B T} c = 0, \quad (2.100)$$

com a resolução dada para p_0 e c , respectivamente:

$$p_0 = -\frac{Nq\beta}{2K_B T} \frac{1}{\sinh(\beta d/2)/(\lambda^2 \beta) + i\omega d \cosh(\beta d/2)/(2D)} V_0, \quad (2.101)$$

$$c = i \frac{\omega}{2D} \frac{\cosh(\beta d/2)}{\sinh(\beta d/2)/(\lambda^2 \beta) + i\omega d \cosh(\beta d/2)/(2D)} V_0. \quad (2.102)$$

Finalmente, a impedância do sistema pode ser determinada utilizando a relação (2.68), juntamente com a quantidade

$$\phi' \left(\frac{d}{2} \right) = -\frac{2q}{\varepsilon\beta} p_0 \cosh \left(\beta \frac{d}{2} \right) + c \quad (2.103)$$

e com os valores de p_0 e c determinados em (2.101) e (2.102). Após simplificações, tem-se

$$Z = -i \frac{2}{\omega\varepsilon\beta^2 S} \left[\frac{1}{\lambda^2\beta} \tanh \left(\beta \frac{d}{2} \right) + i \frac{\omega d}{2D} \right]. \quad (2.104)$$

Para o caso de um dielétrico verdadeiro, $N = 0$ levando a $\lambda = \infty$, que modifica a equação (2.104) para

$$Z = \frac{1}{i\omega\varepsilon S/d}, \quad (2.105)$$

resultado esperado para a impedância de um capacitor ideal.

Para obter as partes real (Z') e imaginária (Z'') da impedância da célula eletrolítica, é preciso, primeiramente, determinar as partes real e imaginária de $\beta = \beta_r + i\beta_i$. Da equação (2.81), obtém-se

$$\beta\beta^* = \frac{1}{\lambda^2} \sqrt{1 + \left(\frac{\omega\lambda^2}{D} \right)^2}, \quad (2.106)$$

em que β^* é o complexo conjugado de β . Introduzindo a quantidade

$$M = \sqrt{1 + \left(\frac{\omega\lambda^2}{D} \right)^2}, \quad (2.107)$$

tem-se a relação

$$\beta\beta^* = \beta_r^2 + \beta_i^2 = \frac{M}{\lambda^2}. \quad (2.108)$$

Por outro lado,

$$\beta^2 = \frac{1}{\lambda^2} \left(1 + i \frac{\omega\lambda^2}{D} \right) = \beta_r^2 - \beta_i^2 + 2i\beta_r\beta_i, \quad (2.109)$$

ou seja,

$$\beta_r^2 - \beta_i^2 = \frac{1}{\lambda^2}. \quad (2.110)$$

Resolvendo as equações (2.109) e (2.110) para β_r e β_i , obtém-se

$$\beta_r = \frac{1}{\lambda} \sqrt{\frac{M+1}{2}} \quad \text{e} \quad \beta_i = \frac{1}{\lambda} \sqrt{\frac{M-1}{2}}. \quad (2.111)$$

Seja um número complexo escrito por $z = a + ib$, é possível utilizar a relação

$$\tanh(z) = \frac{\tanh(x) + i \tanh(y)}{1 + i \tanh(x) \tanh(y)}, \quad (2.112)$$

para escrever

$$\tanh\left(\beta \frac{d}{2}\right) = \frac{A + iB}{1 + iAB}, \quad (2.113)$$

se $A = \tanh(\beta_r d/2)$ e $B = \tanh(\beta_i d/2)$. A racionalização da equação (2.113) traz

$$\tanh\left(\beta \frac{d}{2}\right) = \frac{A(1+B^2)}{1+(AB)^2} + i \frac{B(1-A^2)}{1+(AB)^2} = m + in, \quad (2.114)$$

e a impedância dada por (2.104) se reduz à forma

$$Z = \frac{2}{\omega \varepsilon \beta^2 S} \left[\frac{n - im}{\lambda^2 \beta} + \frac{\omega d}{2D} \right], \quad (2.115)$$

da qual é possível obter as expressões para as partes real e imaginária da impedância:

$$Z'(\omega) = \mathcal{R} = \frac{2\lambda^2}{\omega \varepsilon M^2 S} \left[\frac{n\beta_r - m\beta_i}{M} + \frac{\omega d}{2D} - \frac{\omega \lambda^2}{D} \left(\frac{m\beta_r + n\beta_i}{M} \right) \right], \quad (2.116)$$

$$Z''(\omega) = \mathcal{X} = -\frac{2\lambda^2}{\omega \varepsilon M^2 S} \left[\frac{m\beta_r + n\beta_i}{M} + \frac{\omega \lambda^2}{D} \left(\frac{n\beta_r - m\beta_i}{M} + \frac{\omega d}{2D} \right) \right]. \quad (2.117)$$

Definindo a frequência $\omega_r = D/\lambda^2$, nota-se que a quantidade M é tal que, quando $\omega \ll \omega_r$, tem-se $M \rightarrow 1$, enquanto que, para $\omega \gg \omega_r$, $M \rightarrow \omega/\omega_r \gg 1$. À vista disso, quando $\omega \sim \omega_r$, espera-se uma mudança no comportamento de \mathcal{R} e \mathcal{X} em relação à frequência.

A análise gráfica da impedância é feita através de uma célula eletrolítica de

espessura $d = 50 \mu\text{m}$, preenchida com um líquido isotrópico de permissividade dielétrica $\varepsilon = 6,7\varepsilon_0$, sendo $\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ F/m}$ a permissividade do vácuo. Também considera-se a densidade de íons $N = 4,2 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$, o coeficiente de difusão $D = 8,2 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ e a superfície dos eletrodos $S = 2 \times 10^{-4} \text{ m}^2$. Para esses valores, $\lambda \simeq 1,05 \times 10^{-7} \text{ m}$ e $\omega_r \simeq 743 \text{ rad/s}$.

A figura (2.1) mostra a parte real $\mathcal{R}(\omega)$ da impedância, a qual tende para um valor constante quando $\omega \rightarrow 0$, exibe um platô até $\omega \sim \omega_r$ e decresce até o zero quando $\omega \rightarrow \infty$. A parte imaginária $\mathcal{X}(\omega)$ é exposta na figura (2.2), tendendo a $-\infty$ se $\omega \rightarrow 0$ e a 0 quando $\omega \rightarrow \infty$, a partir de valores negativos. Entre os dois extremos de $\mathcal{X}(\omega)$ existe um máximo e, em sequência, um mínimo em $\omega \sim \omega_r$ [16].

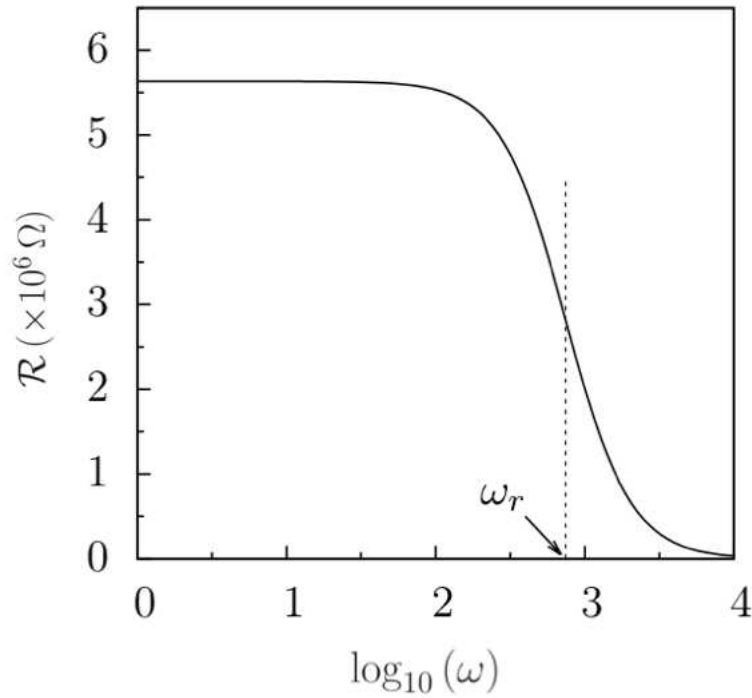


Figura 2.1: Parte real (\mathcal{R}) da impedância em função da frequência ω . Reprodução autorizada pelo autor (Santoro, 2014) [26].

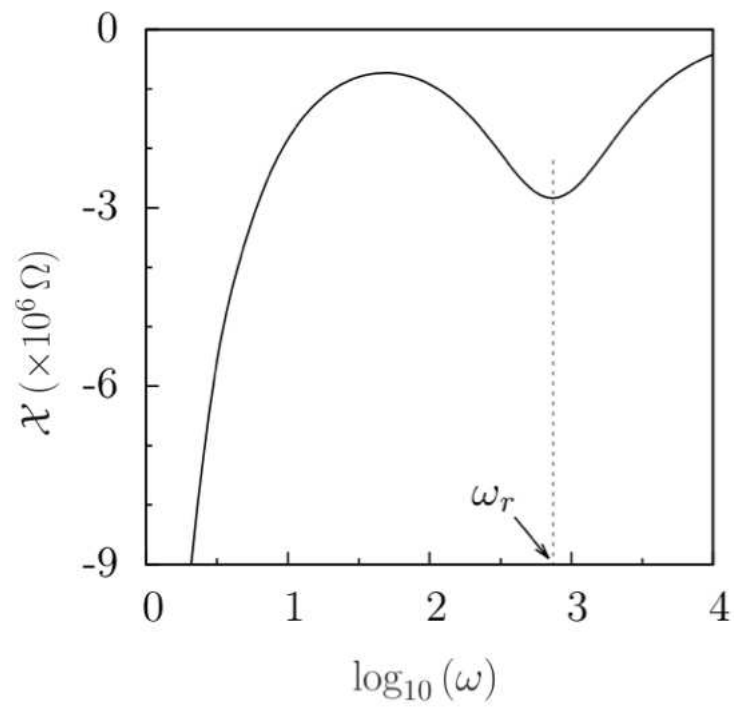


Figura 2.2: Parte imaginária (\mathcal{X}) da impedância em função da frequência ω . Reprodução autorizada pelo autor (Santoro, 2014) [26].

CAPÍTULO 3

O MODELO DE POISSON-NERNST-PLANCK ANÔMALO

O modelo PNP descrito no Capítulo [2] foi estabelecido a partir da consideração de eletrodos perfeitamente bloqueantes, ausência de adsorção seletiva de íons na interface, os quais apresentam mesma mobilidade ocasionando um mesmo coeficiente de difusão. Todavia, muitos resultados experimentais não são retratados pela impedância encontrada por meio dessas circunstâncias. Consequentemente, é necessário considerar outras hipóteses para generalizar o modelo PNP, como admitir mobilidades diferentes para os íons positivos e negativos, ou ainda, a ocorrência da geração e recombinação desses íons no volume da amostra. Ademais, a presença da adsorção é um fator determinante para a obtenção da impedância, sendo considerada a principal influência sobre os íons [18].

É neste cenário que a equação de difusão fracionária tem sido utilizada no desenvolvimento de modelos para a impedância, mostrando ter um papel crucial na descrição dos resultados experimentais. Esse capítulo apresenta o modelo Poisson-Nernst-Planck com difusão anômala, PNPA, que consiste em resolver uma equação de difusão fracionária de ordem distribuída associada à equação de

Poisson, seguindo as referências [19, 26].

3.1 Difusão anômala

Um processo difusivo pode ser naturalmente classificado a partir do deslocamento médio quadrático, ou seja, o segundo momento de uma distribuição de probabilidade. Essa distribuição é extraída da solução da equação de difusão e, para o caso usual, com condições iniciais apropriadas, é dada pela distribuição Gaussiana.

De maneira geral, o segundo momento é proporcional a uma lei de potência $\langle x^2(t) \rangle \sim t^\alpha$, se x é a posição da partícula. Se $\alpha = 1$, tem-se a difusão usual tratada na Seção (2.1). Caso $\alpha \neq 1$, o fenômeno difusivo é anômalo, podendo ser subdifusivo para $\alpha < 1$ e superdifusivo para $\alpha > 1$ [37].

A teoria da difusão usual está embasada nas equações da continuidade e Poisson e, a equação de difusão dada pela relação (2.9), é colocada aqui para o caso unidimensional:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2}. \quad (3.1)$$

Em casos de difusão anômala [38, 39], a equação (3.1) deve ser generalizada, substituindo a derivada temporal de primeira ordem por uma derivada fracionária de ordem $\gamma \in (0, 1)$, o que resulta na equação de difusão fracionária no tempo de ordem γ :

$$\frac{\partial^\gamma \rho}{\partial t^\gamma} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2}. \quad (3.2)$$

A integral e a derivada que conhecemos do Cálculo tradicional são extremamente importantes para a ciência, essenciais para compreender e estudar a dinâmica de sistemas naturais e artificiais. Paralelamente, o cálculo fracionário é um campo de estudo matemático que apresenta um conceito intimamente ligado com a ideia do intermediário. Da mesma maneira que entre o número 0 e o número 1 há uma infinidade de outros números, ou entre a cor branca e a cor preta pode haver inúmeros tons de cinza, entre uma derivada de ordem 1 e uma integral pode haver uma derivada de grau não inteiro.

A derivada de uma função $f(x)$ pode ser vista como sua taxa de variação, lembrando, por exemplo, do conceito de velocidade como sendo a variação da posição em relação ao tempo. Ou seja, a derivada em relação ao tempo da posição de uma partícula é a sua velocidade e, generalizando, representa o quão devagar uma função cresce ou decresce. Por outro lado, a integral identifica a área abaixo da curva da função $f(x)$, equivalendo à soma contínua de retângulos com altura $f(x)$ e largura da base infinitesimal dx . Em outras palavras, tem-se a soma de valores de $f(x)$, cada qual com seu peso dx . Ordens superiores podem ser obtidas calculando a integral da integral ou derivada da derivada, n vezes, correspondendo ao grau ou ordem n [40].

O cálculo fracionário tem sua origem em 1695, em uma carta escrita por L'Hospital para Leibniz questionando o significado de $d^n y/dx^n$ quando $n = 1/2$. Nos últimos dois séculos, diversas definições de derivadas e integrais fracionárias foram propostas, dentre as quais podemos citar as definições de Riemann-Liouville, Grunwald-Letnikov, Weyl, Fourier e Caputo. A mais conhecida delas, Riemann-Liouville, tem um papel importante no desenvolvimento da teoria de derivadas e integrais fracionárias no aspecto puramente matemático, como soluções de equações diferenciais, definições de novas classes de funções, somas de séries, entre outros. Contudo, problemas aplicados necessitam de uma definição que permite condições iniciais com interpretação física. Em resumo, os operadores fracionários representam funções da memória sobre a história de um sistema físico [41].

O operador referente à derivada fracionária temporal da equação (3.2) é o operador de Caputo, sendo dado por [19]

$$\frac{\partial^\gamma}{\partial t^\gamma} N_\alpha(z, t) = \frac{1}{\Gamma(k - \gamma)} \int_{t_0}^t dt' \frac{N_\alpha^{(k)}(z, t')}{(t - t')^{\gamma - k + 1}}, \quad (3.3)$$

já considerando a densidade dos íons positivos e negativos $\rho = N_\alpha(z, t)$.

Essa generalização também deve ser feita na equação de continuidade, o que implica em

$$\frac{\partial^\gamma}{\partial t^\gamma} N_\alpha(z, t) = -\frac{\partial}{\partial z} j_\alpha(z, t). \quad (3.4)$$

O conceito de derivada fracionária de ordem distribuída permite reescrever

a equação (3.4), a fim de obter a equação de difusão fracionária no tempo de ordem distribuída [34]:

$$\int_0^1 d\gamma \tau(\gamma) \frac{\partial^\gamma}{\partial t^\gamma} N_\alpha(z, t) = -\frac{\partial}{\partial z} j_\alpha, \quad (3.5)$$

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

$$\tau(\gamma) \geq 0 \quad \text{e} \quad \int_0^1 d\gamma \tau(\gamma) = 1. \quad (3.6)$$

O sistema é submetido a potenciais periódicos e, por esse motivo, considera-se o caso em que $t \rightarrow \infty$ na equação (3.3) para analisar a resposta do sistema. De acordo com Santoro (2014), é importante destacar que, para $\gamma \neq 1$, a expressão (3.5) permite a abordagem de vários regimes difusivos para os íons presentes no sistema, de acordo com a distribuição $\tau(\gamma)$ escolhida para o operador fracionário. Por exemplo, consegue-se reproduzir o processo difusivo usual tomando-se $\tau(\gamma) = A\delta(\gamma - 1)$, onde A tem dimensão de tempo e representa um tempo característico [42, 43].

3.2 O Modelo

O modelo Poisson-Nernst-Planck com difusão anômala (PNPA) consiste em resolver a equação de difusão (3.5), para a densidade N_α de íons positivos, quando $\alpha = p$ e negativos, caso $\alpha = m$, juntamente com a equação de Poisson

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -\frac{q}{\varepsilon} [N_p(z, t) - N_m(z, t)]. \quad (3.7)$$

O potencial elétrico da amostra é representado por V , e a mesma se encontra em uma célula de espessura d , cujos eletrodos estão posicionados em $z = \pm d/2$ de um sistema de coordenadas cartesianas com z perpendicular aos eletrodos.

O coeficiente de difusão para os íons é dado por D , que assume o mesmo valor para íons positivos e negativos de carga q . Aqui também usamos a hipótese de igual mobilidade iônica para íons positivos e negativos. Uma extensão para o caso de mobilidades diferentes também pode ser feita. Assim, a densidade de corrente permanece retratada pela relação

$$j_\alpha(z, t) = -D \left(\frac{\partial N_\alpha}{\partial z} \pm \frac{qN_\alpha}{K_B T} \frac{\partial V}{\partial t} \right), \quad (3.8)$$

na qual a constante de Boltzmann e a temperatura absoluta são dadas, respectivamente, por K_B e T .

Todavia, a condição de contorno para a equação (3.8) será dada, neste modelo, pela expressão

$$j_\alpha(z, t)|_{z=\pm\frac{d}{2}} = \pm \int_{-\infty}^t d\bar{t} \mathcal{K}(t-\bar{t}) \frac{\partial}{\partial \bar{t}} N_\alpha(z, \bar{t}) \Big|_{z=\pm\frac{d}{2}}, \quad (3.9)$$

que pode indicar um processo de adsorção-dessorção. Conforme explica Santoro (2014), esse fato é ilustrado ao considerar $\mathcal{K}(t) = \kappa e^{-t/\tau}$, que resgata o fenômeno governado por uma equação cinética correspondente a uma aproximação de Langmuir, como a descrita pela equação (2.21). Efeitos memória ou outros processos de relaxação podem ser retomados ao escolher um valor diferente de $\mathcal{K}(t)$ [19, 44, 45].

Com as equações mencionadas e seguindo o desenvolvimento de Santoro, Paula, Lenzi e Evangelista (2011), pode-se entender o mecanismo e a dinâmica do sistema, escrevendo a equação de balanço

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_{-d/2}^{d/2} dz \Psi_+(z, t) + \int_{-\infty}^t d\bar{t} \mathcal{K}(t-\bar{t}) \frac{d}{d\bar{t}} \left[\Psi_+ \left(\frac{d}{2}, \bar{t} \right) + \Psi_- \left(-\frac{d}{2}, \bar{t} \right) \right] = 0, \quad (3.10)$$

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

A solução para as equações apresentadas e, conseqüentemente, a expressão para a impedância elétrica, é obtida utilizando a aproximação linear, já introduzida no Capítulo [3], isto é,

$$N_\alpha(z, t) = N + \delta n_\alpha(z, t), \quad (3.11)$$

com $N \gg \delta n_\alpha(z, t)$ e

$$N_\alpha(z, t) = N, \quad (3.12)$$

para $t = 0$. Além disso, no estado estacionário, tem-se

$$\delta n_\alpha(z, t) = n_\alpha(z) e^{i\omega t} \quad (3.13)$$

e

$$V(z, t) = \phi(z) e^{i\omega t} \quad (3.14)$$

com

$$V\left(\pm \frac{d}{2}, t\right) = \pm \left(\frac{V_0}{2}\right) e^{i\omega t}. \quad (3.15)$$

Substituindo essas relações nas equações (3.5), (3.7) e (3.9), obtém-se um conjunto com quatro equações acopladas. Para desacoplá-las, podem ser introduzidas as funções $\psi_+(z) = n_p(z) + n_m(z)$ e $\psi_-(z) = n_p(z) - n_m(z)$. O primeiro conjunto, composto por duas equações, é dado por

$$\frac{d^2}{dz^2} \psi_\pm(z) = \alpha_\pm^2 \psi_\pm(z), \quad (3.16)$$

com

$$\alpha_-^2 = \frac{1}{\lambda^2} + \frac{F(i\omega)}{D} \quad \text{e} \quad \alpha_+^2 = \frac{F(i\omega)}{D}, \quad (3.17)$$

nas quais utiliza-se o comprimento de Debye

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon K_B T}{2Nq^2}}, \quad (3.18)$$

e a relação

$$F(i\omega) = \int_0^\infty d\gamma \tau(\gamma) (i\omega)^\gamma. \quad (3.19)$$

O outro conjunto de equações, em $z = \pm d/2$, é escrito como

$$D \frac{d}{dz} \psi_-(z) + \frac{2qD}{K_B T} N \frac{d}{dz} \phi(z) = \mp i\omega \bar{\mathcal{K}}(i\omega) \psi_-(z) \quad (3.20)$$

e

$$D \frac{d}{dz} \psi_+(z) = \mp i\omega \bar{\mathcal{K}}(i\omega) \psi_+(z), \quad (3.21)$$

sendo

$$\bar{\mathcal{K}}(i\omega) = e^{-i\omega t} \int_{-\infty}^t d\bar{t} \mathcal{K}(t - \bar{t}) e^{i\omega \bar{t}}. \quad (3.22)$$

As soluções para o primeiro par, (3.16), tem a forma

$$\psi_{\pm}(z) = C_{\pm,1} e^{\alpha_{\pm} z} + C_{\pm,2} e^{-\alpha_{\pm} z}, \quad (3.23)$$

e, devido à simetria do potencial, isto é, $V(z, t) = -V(-z, t)$, as constantes introduzidas acima relacionam-se por $C_{-,1} = -C_{-,2}$, permitindo as relações

$$\psi_-(z) = 2C_{-,1} \sinh(\alpha_- z) \quad (3.24)$$

e

$$\phi(z) = -\frac{2q}{\varepsilon \alpha_-^2} C_{-,1} \sinh(\alpha_- z) + \tilde{C} z. \quad (3.25)$$

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

$$\mathcal{E} C_{-,1} + \frac{qND\alpha_- \tilde{C}}{K_B T \cosh(\alpha_- d/2)} = 0 \quad (3.26)$$

e

$$-\frac{2q}{\varepsilon \alpha_-^2} C_{-,1} \sinh\left(\alpha_- \frac{d}{2}\right) + \frac{d}{2} \tilde{C} = \frac{V_0}{2}, \quad (3.27)$$

com

$$\mathcal{E} = F(i\omega) + i\alpha_- \omega \bar{\mathcal{K}}(i\omega) \tanh\left(\alpha_- \frac{d}{2}\right), \quad (3.28)$$

que resulta da aplicação da condição de contorno para $\psi_-(z)$, a partir da equação (3.20) e da condição imposta para o potencial em $z = d/2$, por exemplo.

Uma vez determinadas as constantes $C_{-,1}$ e \tilde{C} , o potencial dado pela equação (3.25) é utilizado em um procedimento análogo àquele adotado na Seção (2.5), obtendo a impedância da amostra:

$$Z = \frac{2}{i\omega\varepsilon S\alpha_-^2} \frac{\tanh(\alpha_-d/2)/(\lambda^2\alpha_-) + \mathcal{E}d/(2D)}{1 + \overline{\mathcal{K}}(i\omega)(1 + i\omega\lambda^2/D) \tanh(\alpha_-d/2)/(\lambda^2\alpha_-)}, \quad (3.29)$$

em que S é a área da superfície dos eletrodos.

A impedância encontrada em (3.29) apresenta um perfil muito geral devido ao *Kernel* $\mathcal{K}(t-\bar{t})$ em $\overline{\mathcal{K}}(i\omega)$ e na condição de contorno para a densidade de corrente mostrada em (3.9). Se, por exemplo, $\tau(\gamma) = \delta(\gamma - 1)$ e $\mathcal{K}(t) = \kappa e^{-t/\tau}$, reproduz-se o caso cujos fenômenos de adsorção-dessorção são agregados na análise através de uma equação cinética de balanço nas superfícies da amostra, como a equação (2.21). Além disso, caso $\tau(\gamma) = \delta(\gamma - 1)$ e $\mathcal{K} = 0$, a forma usual para a impedância, considerando os eletrodos bloqueantes, é recuperada, assim como explica Santoro (2014).

Para os exemplos ilustrados a seguir, considera-se uma célula eletrolítica de espessura $d = 25 \mu\text{m}$, preenchida com um líquido isotrópico de permissividade dielétrica $\varepsilon = 6,7\varepsilon_0$, sendo que a permissividade do vácuo é $\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12}$ F/m. Os eletrodos tem a área da superfície dada por $S = 2 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, a densidade dos íons é $N = 1,2 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ e o coeficiente de difusão $D = 8,0 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$. Com esses valores, tem-se $\lambda \simeq 1,96 \times 10^{-7} \text{ m}$.

As figuras (3.1) e (3.2) mostram o comportamento da impedância para $\gamma = 1$, e a dinâmica do sistema é analisada a partir de três escolhas de $\overline{\mathcal{K}}(i\omega)$. A linha sólida ① representa o caso em que $\overline{\mathcal{K}}(i\omega) = 0$, correspondendo à difusão usual na presença de eletrodos perfeitamente bloqueantes. Para ②, $\overline{\mathcal{K}}(i\omega) = \kappa\tau/(1 + i\omega\tau)$, com $\kappa = 10^{-6} \text{ m/s}$ e $\tau = 0,1 \text{ s}$, o que pode estar conectado a um processo de adsorção-dessorção. A linha ③ considera $\overline{\mathcal{K}}(i\omega) = \kappa\tau/(i\omega\tau)^v$, com $\kappa = 10^{-3} \text{ m/s}$, $\tau = 10^{-4} \text{ s}$ e $v = 0,35$. Esse caso mostra que o efeito da condição de contorno para j_α é produzir a difusão anômala, comportamento manifestado na figura (3.2) pela inclinação comparada com a linha reta indicada por *, compatível com $-\mathcal{X} \propto f^{-0,6}$.

Nas figuras (3.3) e (3.4), considera-se a influência da equação de difusão fracionária sobre a impedância, através de $\tau(\gamma) = \tau_1\delta(\gamma - 1) + \tau_{\bar{\gamma}}\delta(\gamma - \bar{\gamma})$, que corresponde a um processo difusivo caracterizado por dois regimes diferentes: usual e anômalo. Também considera-se, nessa análise, $\overline{\mathcal{K}}(i\omega) = \kappa\tau/(i\omega\tau)^v$. A

linha ① é a situação usual, $\kappa = 0$ e $\gamma = 1$. A linha ② condiz com difusão fracionária no volume com $\kappa = 0$, $\tau_1 = 0,8$ s, $\tau_{\bar{\gamma}} = 0,2$ s $^\gamma$ e $\gamma = 0,25$. Para a linha ③, $\kappa = 5 \times 10^{-6}$ m/s, $\tau = 0,1$ s, $\gamma = 0,25$ e $v = 0,25$, indicando uma combinação de difusão anômala e efeitos de superfícies. A situação indicada pela linha ④ mostra a predominância das condições de contorno sobre os efeitos da derivada fracionária de ordem distribuída. Nesse caso, considera-se a difusão usual fazendo $\gamma = 1$, porém com os valores de κ , τ e v utilizados em ③.

As figuras (3.5) e (3.6) também expressam a influência da difusão anômala sobre a impedância quando $\tau(\gamma) = \tau_1\delta(\gamma-1) + \tau_{\bar{\gamma}}\delta(\gamma-\bar{\gamma})$, no entanto com condições de contorno dadas por $\bar{\mathcal{K}}(i\omega) = \kappa\tau/(1 + i\omega\tau)$. Percebe-se que os efeitos no volume, ou seja, difusão fracionária, governam a parte real \mathcal{R} da impedância no limite de baixas frequências, enquanto que os efeitos das condições de contorno são verificados devido à presença de um segundo platô na região de frequências intermediárias. A parte imaginária \mathcal{X} exibe o comportamento assintótico governado pelos limites usuais, e apenas a região de baixas frequências manifesta os efeitos da derivada fracionária e das condições de contorno na interface.

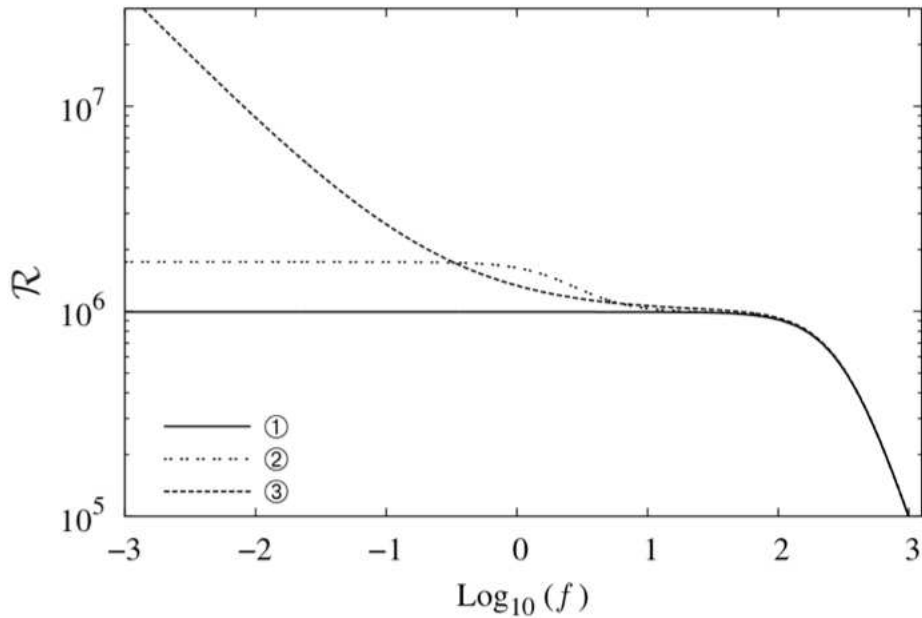


Figura 3.1: Parte real (\mathcal{R}) da impedância em função da frequência f . Reprodução autorizada pelo autor (Santoro, 2014) [26].

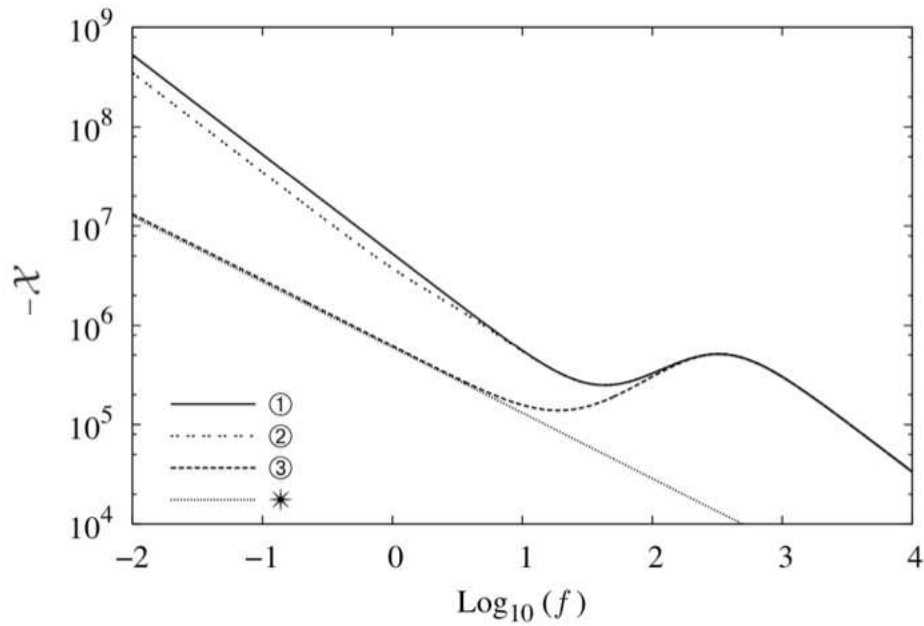


Figura 3.2: Parte imaginária (\mathcal{X}) da impedância em função da frequência f . Reprodução autorizada pelo autor (Santoro, 2014) [26].

Os resultados mostram que é fundamental a escolha adequada das condições de contorno para reproduzir o comportamento da impedância. Portanto, é necessário identificar os processos que ocorrem na interface do sistema analisando quais teriam maior influência sobre o perfil da impedância ou se existe a predominância dos efeitos da difusão anômala no volume da amostra.

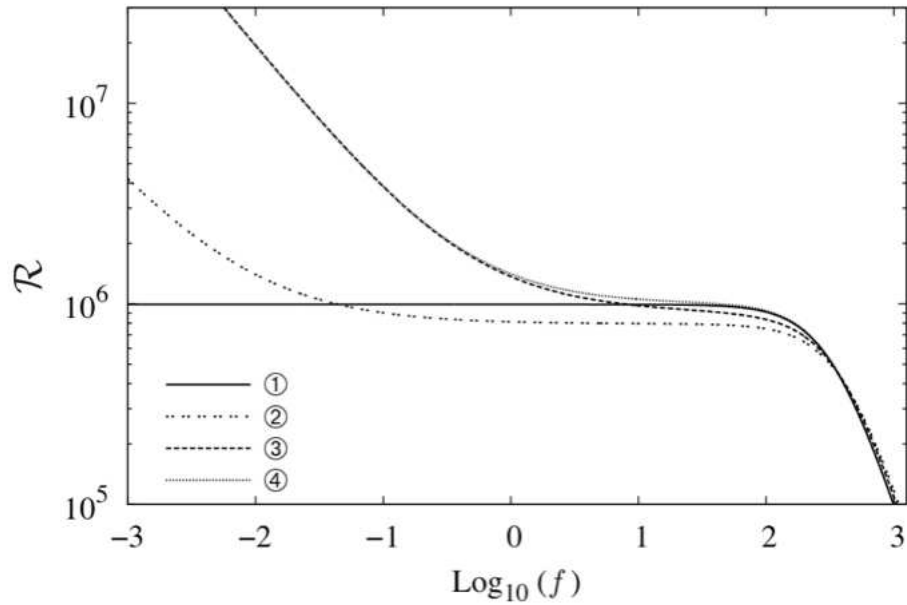


Figura 3.3: Parte real (\mathcal{R}) da impedância em função da frequência f . Reprodução autorizada pelo autor (Santoro, 2014) [26].

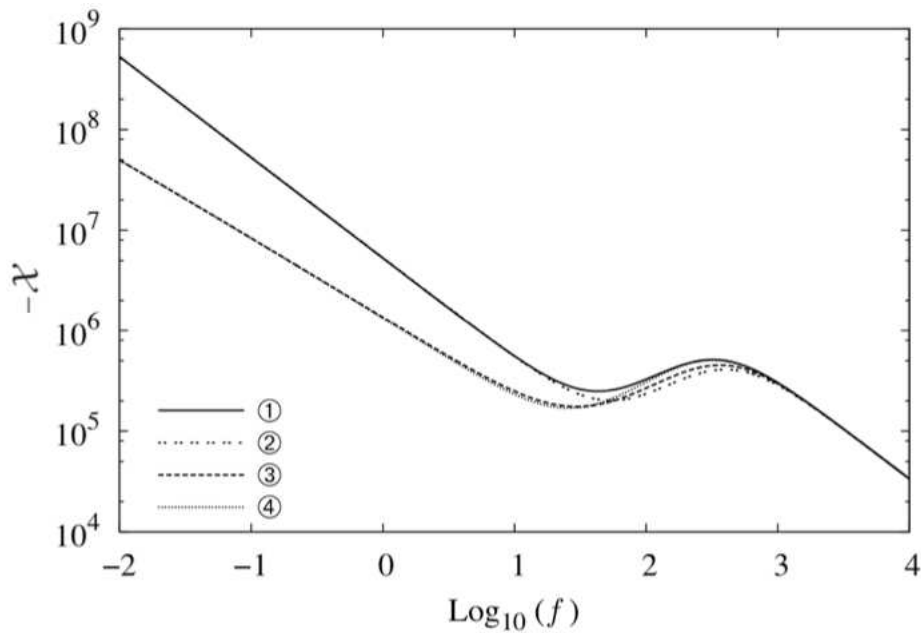


Figura 3.4: Parte imaginária (\mathcal{X}) da impedância em função da frequência f . Reprodução autorizada pelo autor (Santoro, 2014) [26].

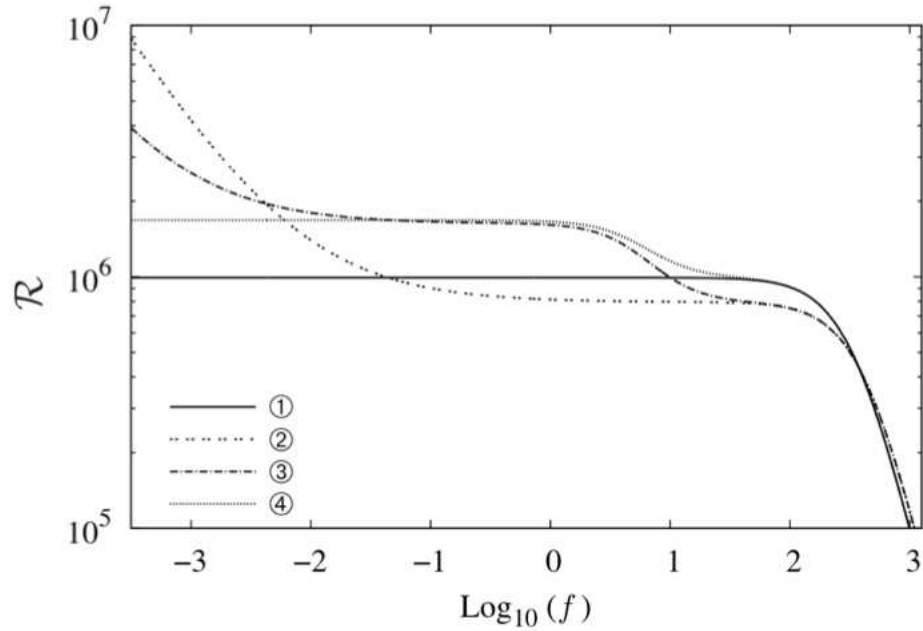


Figura 3.5: Parte real (\mathcal{R}) da impedância em função da frequência f . Reprodução autorizada pelo autor (Santoro, 2014) [26].

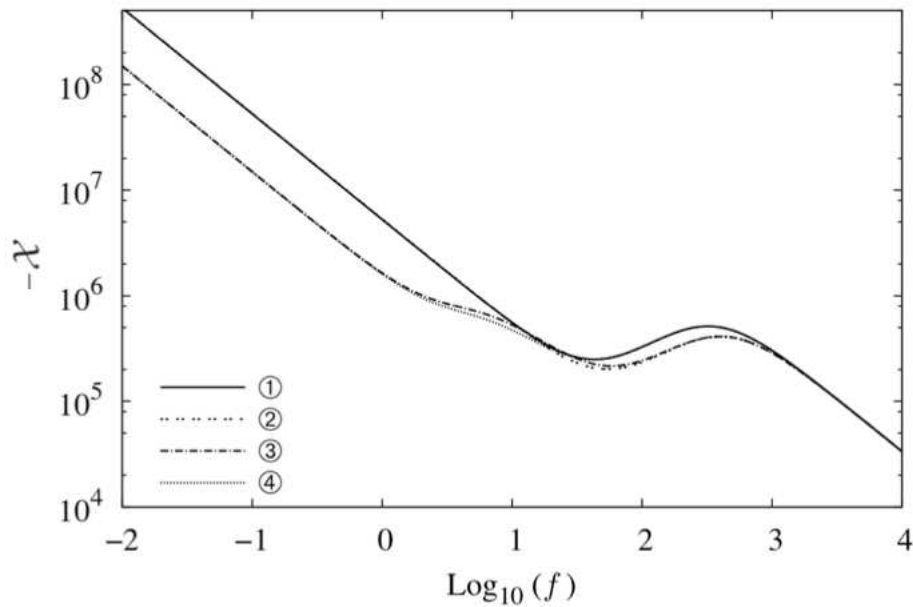


Figura 3.6: Parte imaginária (\mathcal{X}) da impedância em função da frequência f . Reprodução autorizada pelo autor (Santoro, 2014) [26].

CAPÍTULO 4

O MODELO PNPA: CIRCUITOS EQUIVALENTES E CPE

Os circuitos equivalentes e os modelos matemáticos são as duas frentes utilizadas para encontrar um valor teórico para a impedância elétrica de uma célula eletrolítica. Dada a importância dessas duas abordagens, que foram discutidas ao longo deste trabalho, o objetivo deste capítulo é estabelecer uma conexão entre as previsões do modelo Poisson-Nernst-Planck, PNPA, detalhado no Capítulo [3] e os circuitos equivalentes com modelos envolvendo CPEs. A correta interpretação do espectro de impedância é obtida utilizando os elementos distribuídos, pois resistores e capacitores envolvem apenas propriedades ideais. [20].

4.1 Elementos distribuídos

Construir um modelo matemático detalhado envolvendo todos os processos físicos e químicos de um sistema eletrodo-material, pode ser extremamente complicado ou até mesmo inviável. Uma boa aproximação é considerar um circuito equivalente constituído de resistores, capacitores e indutores. Esses elementos passivos tem significado dentro do modelo e correspondem a fenômenos específicos. Resistores podem representar a condutividade do material no vo-

lume ou reações químicas nos eletrodos. Capacitores e indutores são associados, geralmente, a regiões com cargas polarizadas e com processos de adsorção nos eletrodos [46].

A amostra do material em conjunto com os eletrodos forma a célula eletrolítica, a qual é sempre finita em extensão. Portanto, a resposta do sistema, isto é, a impedância encontrada requer elementos de circuito distribuídos, já que se estendem sobre uma região finita do espaço, ao invés de estarem em pontos localizados. Com isso, verifica-se que não é factível expressar exatamente a impedância apenas pela combinação de elementos passivos. Deste modo, o circuito equivalente também deve conter elementos distribuídos para reproduzir o espectro de impedância observado. A resposta elétrica exhibe, geralmente, dois tipos genéricos de resposta distribuída, denominados elementos de fase constante (CPE - *Constant Phase Elements*) e impedância de Warburg (Z_W) [47, 48].

Esta seção segue trazendo elementos de circuito específicos e o significado físico análogo dos mesmos.

Resistência da amostra

A resistência \mathcal{R}_S do material (eletrólito), associada ao fluxo de corrente, depende da concentração e dos tipos de íons, da temperatura e da geometria da área em que a corrente é transportada, sendo dada através da equação

$$\mathcal{R}_S = \tilde{\rho} \frac{l}{A}, \quad (4.1)$$

na qual $\tilde{\rho}$ é a resistividade do material, A é a seção transversal (área) do condutor, o capacitor formado pelos eletrodos da célula eletrolítica, e l o seu comprimento.

Resistência de transferência de carga

O processo de troca de elétrons na interface do sistema acontece segundo reações de óxido-redução: $\text{Ox} + e^- \rightleftharpoons \text{Red}$, que geram densidade de corrente na superfície. A resistência de transferência de carga \mathcal{R}_{ct} está associada com a corrente estabelecida, cujo comportamento segue a equação de Butler-Volmer dada por

$$j = j_0 \left[e^{\alpha(V-\bar{V})nF/(RT)} - e^{-(1-\alpha)(V-\bar{V})nF/(RT)} \right], \quad (4.2)$$

na qual j é a densidade de corrente na interface, j_0 é a densidade de corrente de troca, α é o coeficiente de transferência de carga, n é o número de elétrons, F é a constante de Faraday, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta, V é o potencial aplicado no sistema e \bar{V} é o potencial de equilíbrio [49].

impedância de Warburg

A difusão geralmente é representada por uma impedância de Warburg, Z_W , primeiramente introduzida em termos de uma camada de difusão semi-infinita, sendo encontrada a partir da solução da segunda lei de Fick e da equação de difusão unidimensional [1]:

$$Z_W = \frac{A_W}{\sqrt{i\omega}}, \quad (4.3)$$

em que A_W representa o coeficiente de Warburg. Um exemplo de sua aplicação é a difusão do átomo de oxigênio em um eletrodo, considerando o limite em que este seja infinitamente espesso.

No entanto, situações físicas reais não envolvem comprimentos infinitos, apesar de o resultado ser utilizado com boa aproximação, e a impedância de Warburg deve ser estendida para um valor que corresponda a comprimentos finitos, escrita como

$$Z_{W0} = A_{W0} \frac{\tanh Z_W}{Z_W}. \quad (4.4)$$

A impedância de Warburg é frequentemente utilizada quando íons de mesmo sinal são bloqueados pelo eletrodo, enquanto o restante pode ser adsorvido, geralmente com mobilidade menor [50].

Capacitância da dupla camada

Quando um potencial elétrico é estabelecido através da célula eletrolítica, os eletrodos adquirem cargas de sinais opostos e os íons da amostra se distribuem,

aproximando-se da superfície de carga contrária.

A capacitância da dupla camada, C_{dl} , é formada devido à separação de carga na interface do sistema, dependendo do potencial aplicado, temperatura, concentração iônica e adsorção. Em outras palavras, a interface se comporta como um capacitor e existem diversos modelos que explicam sua estrutura [51].

O conceito da existência da dupla camada em uma superfície eletrodo-eletrólito apareceu em 1879 (Helmholtz), assumindo a existência de uma camada compacta de íons em contato com a superfície carregada. O próximo modelo, descrito por Gouy e Chapman, envolve uma dupla camada difusiva, na qual os íons acumulados que obedecem a distribuição de Boltzmann, estendem-se até uma certa distância da interface. Em outros desenvolvimentos, Stern (1924) sugere que essa interface inclua tanto a camada rígida de Helmholtz quanto a difusa de Gouy e Chapman [52].

Constant Phase Elements - CPE

Elementos de fase constante (CPE) são muito utilizados em circuitos elétricos equivalentes para reproduzir dados experimentais de impedância, sendo parâmetros de ajuste extremamente flexíveis.

O comportamento de um CPE está geralmente atribuído aos diversos processos eletroquímicos presentes na interface, à não homogeneidade da superfície dos eletrodos, que podem ser porosos ou rugosos, e às distribuições de correntes ou potenciais associadas à geometria do eletrodo. Portanto, a contribuição de resistências e capacitâncias varia de acordo com a posição do eletrodo em torno de um valor médio. Macroscopicamente, a impedância encontrada considera apenas este valor para o eletrodo como um todo. Consequentemente, em uma análise microscópica, aparece uma distribuição de resistências e capacitâncias [1].

Além disso, um eletrodo é idealmente polarizado quando não há transferência de carga através da interface com a amostra, exibindo um comportamento capacitivo ideal. Os defeitos presentes nos eletrodos modificam essa situação, criando uma dependência da impedância com a frequência. Além disso, aparece o efeito da polarização na interface, podendo ser definida como uma perturbação na distribuição de cargas, induzida pelo campo elétrico aplicado nessa região. A

polarização não ocorre instantaneamente, e uma constante de tempo, o tempo de relaxação, é associada ao processo [53, 54].

A origem dos CPEs está ligada a uma distribuição de tempos de relaxação ao longo da superfície do eletrodo e a distribuição de resistências e capacitâncias. Geralmente, ocorre a substituição de um elemento distribuído por um CPE para melhor descrever o sistema, com a impedância sendo uma função empírica dada por

$$Z_{\text{CPE}} = \frac{1}{A_0(i\omega)^\alpha}, \quad (4.5)$$

onde A_0 é uma constante de dimensão $\text{Fs}^{\alpha-1}$ e $0 \leq \alpha \leq 1$. Nota-se que $\alpha = 1$ corresponde a um capacitor ideal com $A_0 = \mathcal{C}$, $\alpha = 1$ descreve um resistor ideal com $A_0 = \mathcal{R}$ e $\alpha = -1$ resulta em um indutor ideal com $A_0 = \mathcal{L}$. Consegue-se, ainda, reproduzir uma impedância de Warburg considerando $\alpha = 0,5$ [55].

Em uma situação simplificada, o sistema se comporta de maneira semelhante a uma associação em série da capacitância da dupla camada \mathcal{C}_{dl} com a resistência \mathcal{R}_S da amostra considerada. Essa situação, mostrada na figura (4.1 a), indica uma configuração com eletrodos bloqueantes, sem movimentação de cargas na interface.

Nessa circunstância, a associação em série pode ser estendida, ao acrescentar elementos distribuídos, conforme deseja-se considerar outros fenômenos a fim de uma maior proximidade entre situações reais. Para uma grande classe de sistemas, adiciona-se em paralelo com \mathcal{C}_{dl} , uma impedância Z_f , indicada pela figura (4.1 b), representando os processos da superfície que, até então, não foram apontados. Em alguns casos, essa impedância é dividida em uma resistência de transferência de carga \mathcal{R}_{ct} em série com a impedância de Warburg Z_W . Esse circuito, mostrado na figura (4.1 c), é denominado modelo de Randles, o qual inclui processos ocorridos na superfície, envolvendo a adsorção que pode culminar em transferência de cargas influenciando em toda a dinâmica do problema. A capacitância da dupla camada pode ser substituída por CPE para considerar a distribuição dos tempos de relaxação.

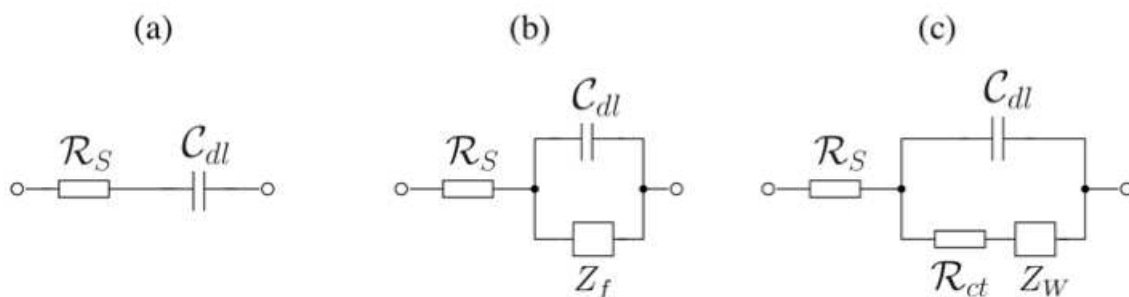


Figura 4.1: Circuitos elétricos equivalentes: (a) célula eletrolítica com eletrodos bloqueantes; (b) fenômenos gerais na superfície dos eletrodos; (c) modelo de Randles. Reprodução autorizada pelo autor (Santoro, 2014) [26].

4.2 O Modelo

Uma análise cuidadosa é necessária quando circuitos equivalentes são utilizados. Uma escolha incorreta dos mesmos, pode levar a conclusões erradas sobre os processos que ocorrem na célula eletrolítica. Além disso, é possível rearranjar os elementos do circuito de diversas maneiras distintas, obtendo o mesmo valor de impedância. Essa ambiguidade pode ser desfeita levando em consideração a intuição física, que deve ser empregada juntamente com mais dados e mais experimentos, para a correta representação de um certo processo físico.

Primeiramente, é importante sintetizar o caminho seguido até este capítulo, cujo objetivo é a conexão entre a resposta elétrica de uma célula eletrolítica, obtida através do modelo difusivo anômalo PNPA e os circuitos equivalentes, contendo elementos de fase constante (CPEs). A análise é feita para estabelecer a reprodução dos efeitos de superfície, que aparecem em eletrodos não ideais, através da presença dos CPEs nos circuitos considerados.

A espectroscopia de impedância caracteriza as propriedades elétricas dos materiais e pode ser utilizada na investigação da dinâmica dos íons presentes tanto no material, como na superfície dos eletrodos. Para uma descrição teórica, os modelos analisam os dados com base em uma equação de difusão para os íons, juntamente com a equação de Poisson para o potencial elétrico. Esse cenário é detalhado no modelo clássico de Poisson-Nernst-Planck. Todavia, ainda não

é possível definir exatamente o comportamento dos íons, o qual não é totalmente descrito pelo modelo usual. Assim, o modelo anômalo generaliza a impedância elétrica através do cálculo fracionário, conectando a difusão anômala com a equação de Poisson, trazendo uma nova perspectiva para a análise experimental.

Por outro lado, Lenzi, Paula, Silva e Evangelista (2013) afirmam que esses efeitos não usuais, presentes na interface da célula eletrolítica, podem ser descritos por um CPE, em um circuito equivalente, no contexto da resposta elétrica. Para estabelecer, então, a conexão desejada, considera-se a impedância encontrada no modelo PNPA, assumindo que o potencial elétrico periódico aplicado tenha uma amplitude baixa. Portanto, a impedância é analisada no limite de baixa frequência, ou seja, a equação (3.29) é modificada quando o termo $F(i\omega)$ vai a zero, alterando as funções α_- e \mathcal{E} levando a

$$Z_{PNPA} \approx \frac{2\lambda^2}{\varepsilon S} \frac{1}{i\omega[\lambda + \overline{\mathcal{K}}(i\omega)]} + \frac{\lambda^2 d}{\varepsilon S D}. \quad (4.6)$$

A escolha $\gamma = 1$ simplifica a análise da resposta elétrica, estabelecendo apenas um regime difusivo, que conecta os efeitos de volume com associações mais diretas entre elementos resistivos e capacitivos, como ilustrado na figura (4.2). Essas características são esperadas para condições de contorno não bloqueantes, e a resposta elétrica é, essencialmente, governada por termos de superfície responsáveis pela difusão anômala. Portanto, dependendo do sistema físico, apenas termos de derivadas fracionárias temporais pode não ser suficiente para obter um comportamento consistente, para que a resposta elétrica reproduza os dados experimentais.

Além disso, os efeitos da superfície são indicados por Z_S , que representa um elemento arbitrário ou uma associação de elementos. Consequentemente, é importante saber como Z_S está conectado com $\overline{\mathcal{K}}(i\omega)$, já que esta quantidade indica a condição de contorno para a densidade de corrente, relacionando a mesma com processos de adsorção ou, até mesmo, a utilização de eletrodos bloqueantes. Uma vez identificadas as propriedades na interface, é possível verificar a que elemento a impedância Z_S se refere.

A informação necessária sobre a superfície dos eletrodos é obtida a partir de Z . Analisando essa quantidade no limite de baixa frequência, dado por (4.6), nota-se

que $Z \sim 1/(i\omega)^\delta$, com $0 < \delta < 1$. Esse comportamento pode estar relacionado à rugosidade da interface e, conseqüentemente, com a dimensão fractal da mesma, com δ se aproximando de 1 conforme a superfície vai se tornando infinitamente suave.

A partir das considerações já feitas, o comportamento da impedância pode ser obtido a partir de uma escolha apropriada para o kernel presente na equação (3.9), dependendo das condições de contorno que indicam a maneira como a interface influencia o sistema. Por esse aspecto, a não homogeneidade dos eletrodos também pode guiar a escolha adequada para o kernel, descrevendo assim, a impedância experimental.

O circuito da figura (4.2) tem impedância dada por

$$Z_C = \frac{\mathcal{R}}{1 + i\omega\mathcal{R}\mathcal{C}} + Z_S, \quad (4.7)$$

que, quando se compara com Z_{PNPA} no limite de baixa frequência, encontra-se

$$Z_S \approx \frac{2\lambda^2}{\varepsilon S} \frac{1}{i\omega[\lambda + \overline{\mathcal{K}}(i\omega)]}, \quad (4.8)$$

onde $\mathcal{R} = \lambda^2 d / (\varepsilon S D)$, relacionando efeitos de volume com a primeira parte do circuito. A equação (4.8) conecta os efeitos de superfície dados por $\overline{\mathcal{K}}(i\omega)$ com o elemento Z_S . Conseqüentemente, para cada escolha de $\overline{\mathcal{K}}(i\omega)$, é possível procurar um elemento ou uma associação de elementos com comportamento equivalente para a impedância.

Uma situação comum é considerar os eletrodos perfeitamente bloqueantes, ou seja, $\overline{\mathcal{K}}(i\omega) = 0$, o que corresponde a um elemento capacitivo. Essa conclusão pode ser vista através da equação (4.5) com $\alpha = 1$. Outras escolhas levam a processos físicos conectados a diferentes efeitos de superfície e, deste modo, a diferentes elementos que contribuem para Z_S .

Sendo assim, as condições de contorno utilizadas no desenvolvimento de modelo PNPA podem ser relacionadas com um CPE, a partir da equação (4.8), trazendo a conexão esperada entre essas duas frentes. Para isso, reescreve-se (4.8) como

$$\frac{1}{Z_S} \approx \frac{\varepsilon S}{2\lambda} i\omega + \frac{\varepsilon S}{2\lambda^2} i\omega \overline{\mathcal{K}}(i\omega), \quad (4.9)$$

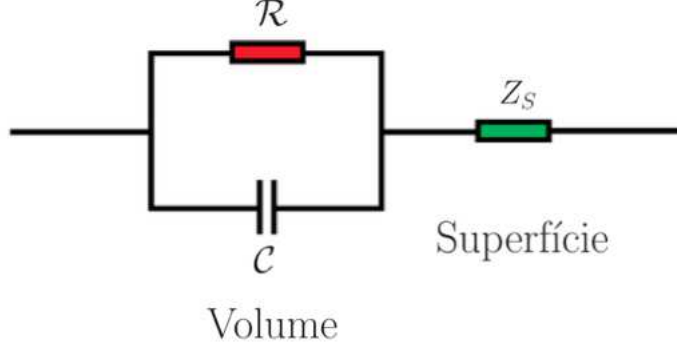


Figura 4.2: Ilustração de um circuito no qual a primeira parte é uma associação em paralelo entre uma resistência \mathcal{R} e uma capacitância \mathcal{C} . A segunda parte é um elemento arbitrário Z_S , ou uma associação de elementos conectados com efeitos de superfície [20].

implicando uma associação paralela entre um capacitor e um CPE. A escolha de $\bar{\mathcal{K}}(i\omega)$ é feita para associar os efeitos da difusão anômala com a representação de Z_S . Portanto, tem-se $\bar{\mathcal{K}}(i\omega) = \kappa\tau/(i\omega\tau)^\zeta$.

De fato, Z_S pode ser identificado como

$$\frac{1}{Z_S} \approx \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2}, \quad (4.10)$$

em que

$$\frac{1}{Z_1} = \frac{\varepsilon S}{2\lambda} i\omega \quad \text{e} \quad \frac{1}{Z_2} = \frac{\varepsilon S}{2\lambda^2} \kappa (i\omega\tau)^{1-\zeta}, \quad (4.11)$$

representando a associação mostrada na figura (4.3), entre um elemento capacitivo Z_1 e um CPE Z_2 , com

$$Z_1 = \frac{1}{i\omega C_1} \quad \text{e} \quad Z_2 = \frac{1}{(i\omega)^{1-\zeta} C_2}, \quad (4.12)$$

se $C_1 = \varepsilon S/(2\lambda)$ e $C_2 = C_1 \kappa \tau^{1-\zeta}/\lambda$.

Outra possível escolha é admitir

$$\bar{\mathcal{K}}(i\omega) = \frac{\kappa_1 \tau_1}{(i\omega \tau_1)^{\zeta_1}} + \frac{\kappa_2 \tau_2}{(i\omega \tau_2)^{\zeta_2}} \quad (4.13)$$

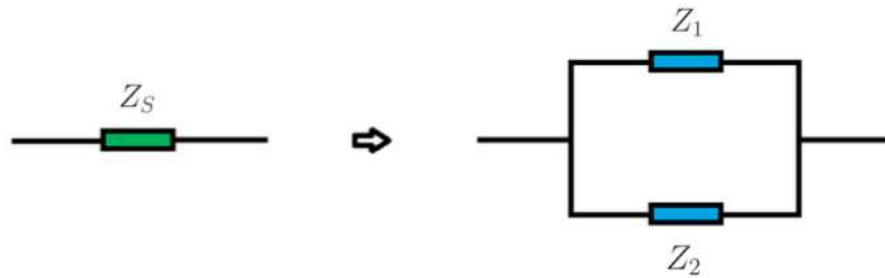


Figura 4.3: Elementos de circuito que formam Z_S , necessários para estabelecer a conexão com o modelo PNPA no limite de baixas frequências, quando $\bar{\mathcal{K}}(i\omega) = \kappa\tau/(i\omega\tau)^\zeta$ [20].

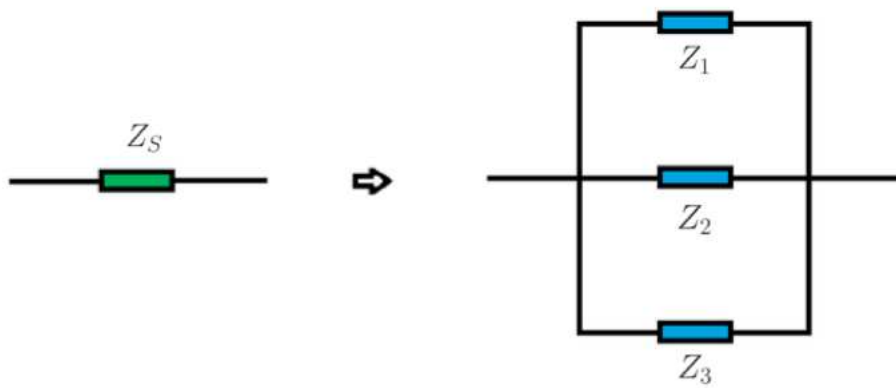


Figura 4.4: Elementos de circuito que formam Z_S , necessários para estabelecer a conexão com o modelo PNPA no limite de baixas frequências, quando $\bar{\mathcal{K}}(i\omega) = \kappa_1\tau_1/(i\omega\tau_1)^{\zeta_1} + \kappa_2\tau_2/(i\omega\tau_2)^{\zeta_2}$ [20].

que implica

$$\frac{1}{Z_S} \approx \frac{\varepsilon S}{2\lambda} i\omega + \frac{\varepsilon S}{2\lambda^2} \kappa_1 \tau_1 (i\omega \tau_1)^{1-\zeta_1} + \frac{\varepsilon S}{2\lambda^2} \kappa_2 \tau_2 (i\omega \tau_2)^{1-\zeta_2}, \quad (4.14)$$

com o primeiro, segundo e terceiro termos representando $1/Z_1$, $1/Z_2$ e $1/Z_3$, respectivamente, sendo Z_1 um capacitor e Z_2 e Z_3 CPEs, representados pela figura (4.4). Os valores correspondentes são dados por

$$Z_1 = \frac{1}{i\omega C_1}, \quad Z_2 = \frac{1}{(i\omega)^{1-\zeta_1} C_2} \quad \text{e} \quad Z_3 = \frac{1}{(i\omega)^{1-\zeta_2} C_3}, \quad (4.15)$$

se $C_1 = \varepsilon S/(2\lambda)$, $C_2 = \kappa_1 \tau_1^{1-\zeta_1}/\lambda C_1$ e $C_3 = \kappa_2 \tau_2^{1-\zeta_2}/\lambda C_1$.

As figura (4.5) e (4.6) ilustram os resultados para o modelo Poisson-Nernst-Planck com difusão anômala (PNPA) e o circuito equivalente que surge a partir da conexão estabelecida na equação (4.9). Considera-se $\bar{K}(i\omega) = \kappa\tau/(i\omega\tau)^\zeta$ com os parâmetros dados por $\kappa = 10^{-6}$ m, $\tau = 10^{-3}$ s, $d = 37 \times 10^{-6}$ m, $\zeta = 0,287$, $\lambda = 8,6 \times 10^{-8}$ m, $D = 4 \times 10^{-12}$ m²/s, $S = 10^{-4}$ m² e $\varepsilon = 7,5\varepsilon_0$. Esse caso apresenta uma boa concordância entre os modelos PNPA e circuitos equivalentes, quando a equação (4.8) é utilizada.

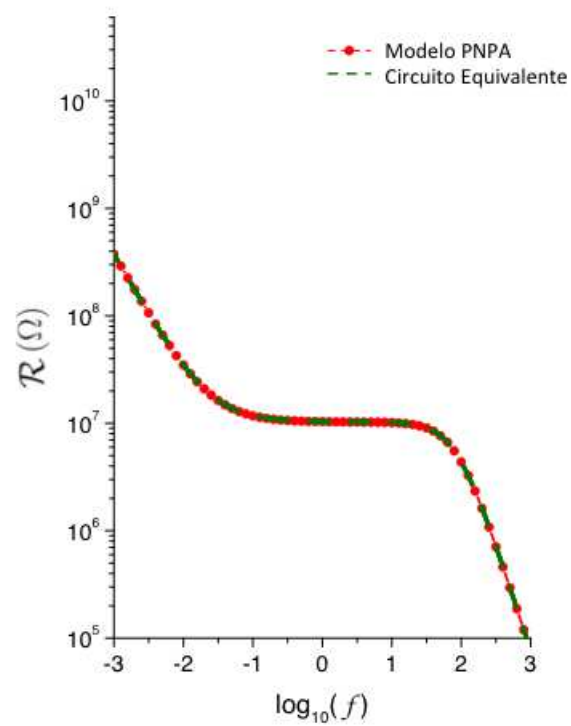


Figura 4.5: Comportamento da parte real \mathcal{R} da impedância elétrica para o modelo PNPA, e o circuito equivalente associado, considerando a equação (4.8) [20].

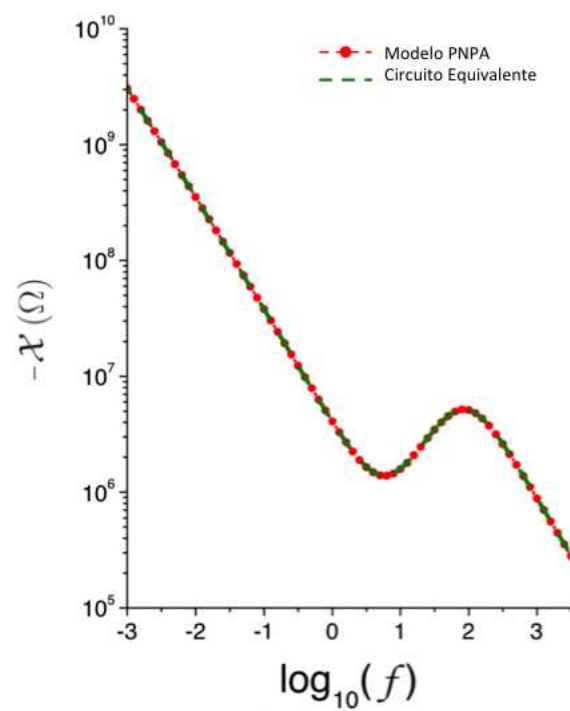


Figura 4.6: Comportamento da parte imaginária \mathcal{X} da impedância elétrica para o modelo PNPA, e o circuito equivalente associado, considerando a equação (4.8) [20].

Para complementar a conexão entre os modelos, proposta neste capítulo, considera-se um cenário experimental com dados obtidos por uma célula eletrolítica de sal (hidrato de cloreto de cádmio - $\text{CdCl}_2\text{H}_2\text{O}$) dissolvido em água Milli-Q, que consiste em um tipo de água caracterizada por apresentar um alto nível de pureza (< 1 partícula/mL) permitindo o trabalho direto sobre os íons provenientes da água, isto é, H^+ e OH^- [56]. A concordância observada entre os modelos, mostrada na figura (4.5), é também verificada para os dados experimentais segundo a figura (4.8), utilizando a equação (3.29) com os parâmetros obtidos pelo método "Otimização por enxame de partículas", o qual ajusta as partes real e imaginária da impedância simultaneamente com os dados experimentais [57, 58]. Os parâmetros são: $S = 3,14 \times 10^{-4} \text{ m}^2$, $\varepsilon = 80,03\varepsilon_0$, $\gamma = 0,95$, $A = 0,98$, $B = 0,02$, $D = 3,05 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $d = 10^{-3} \text{ m}$, $\kappa_1 = 8,67 \times 10^{-5} \text{ m/s}$, $\kappa_2 = 6,24 \times 10^{-7} \text{ m/s}$, $\lambda = 2,80 \times 10^{-8} \text{ m}$, $\tau = 1,64 \times 10^{-3} \text{ s}$, $\zeta_1 = 0,158$ e $\zeta_2 = 0,899$.

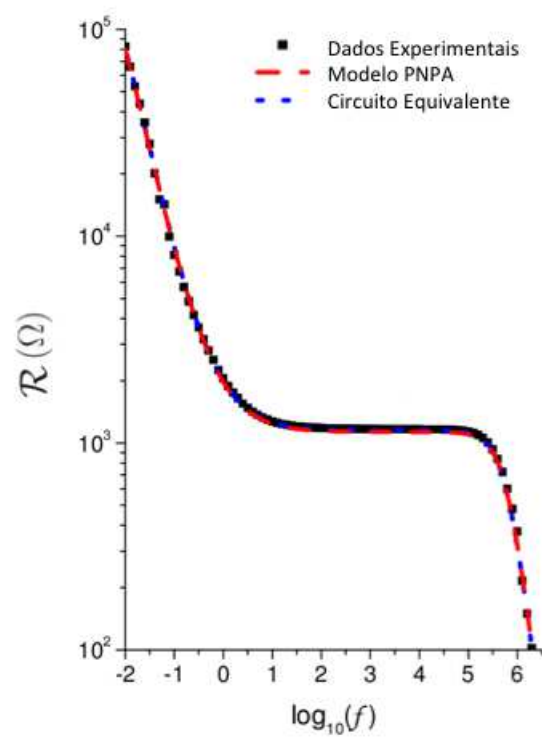


Figura 4.7: Comportamento dos dados experimentais com as previsões do modelo proposto, para a parte real \mathcal{R} da impedância [20].

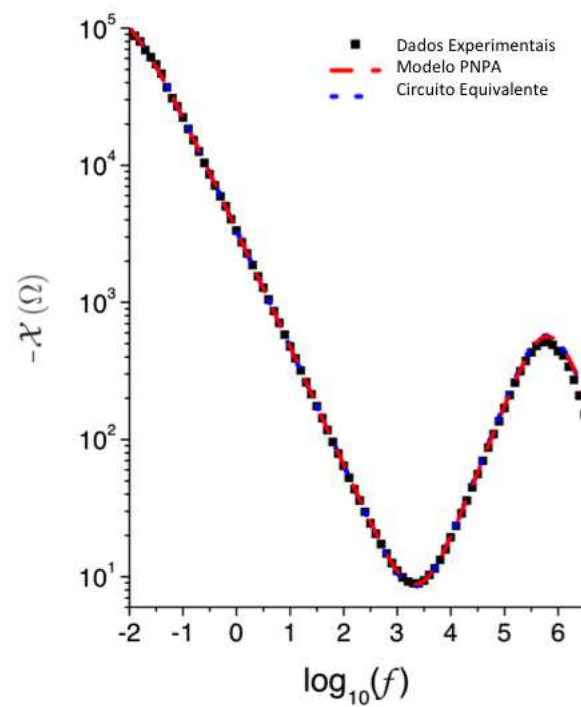


Figura 4.8: Comportamento dos dados experimentais com as previsões do modelo proposto, para a parte imaginária \mathcal{X} da impedância [20].

CONCLUSÕES

Esta tese apresentou um conjunto de resultados e procedimentos utilizados na investigação da resposta elétrica de uma célula eletrolítica, considerando, primeiramente, a abordagem de Poisson-Nernst-Planck (PNP). Nesse contexto, a evolução temporal das cargas móveis é governada pela equação de difusão, enquanto o potencial elétrico efetivo da amostra do material que está sendo investigado é determinado pela equação de Poisson. Essas cargas apresentam mobilidades iguais e o meio considerado é limitado por eletrodos bloqueantes. Um próximo passo, que melhor retrata a impedância encontrada experimentalmente, seria formular a teoria incorporando fenômenos de adsorção seletiva dos íons, além de considerar cargas com diferentes mobilidades apresentando associação e dissociação iônica. Nesse contexto, investigou-se a impedância considerando a difusão dos íons por meio de uma equação de difusão fracionária de ordem distribuída, onde tem-se uma condição de contorno expressa por uma equação íntegro-diferencial, o que remete ao modelo Poisson-Nernst-Planck com difusão anômala (PNPA). Os resultados mostram que, no limite de baixa frequência, o comportamento da parte real da impedância é influenciado essencialmente pela equação de difusão, enquanto os processos ocorridos devido as condições de contorno dependem da escolha de $\bar{\mathcal{K}}(i\omega)$. Os regimes difusivos dos íons da amostra tem direta influência na resposta elétrica do sistema e, seus aspectos dinâmicos providenciam um importante vínculo entre a impedância experimental e a descrição teórica. Por outro lado, estabeleceu-se uma conexão entre o

modelo PNPA e o modelo dos circuitos equivalentes com os elementos de fase constantes (CPEs), na qual os efeitos de superfície exibem um papel importante para a resposta elétrica da célula eletrolítica. Também considerando o limite de baixa frequência, comparou-se as expressões obtidas pelo PNPA com uma encontrada através de um circuito com uma componente arbitrária Z_S . Essa comparação tem como consequência a conexão entre $\bar{\mathcal{K}}(i\omega)$ e Z_S . Com os resultados, pode-se concluir que o efeito de um CPE em um circuito equivalente pode ser representado por algum termo apropriado na condição de contorno do modelo PNP ou PNPA, suprimindo a necessidade de descrever fenômenos não usuais nas interfaces.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. R. Macdonald and E. Barsoukov, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*. 2nd ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [2] J. R. Macdonald, “Impedance Spectroscopy”, *Annals of Biomedical Engineering*, 20, 289 (1992).
- [3] M. E. Orazem and B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. The Electrochemical Society Series, New Jersey: John Wiley & Sons, 2008.
- [4] J. R. Macdonald, “Frequency response of unified dielectric and conductive systems involving an exponential distribution of activation energies”, *J. Appl. Phys.*, 58, 5 (1985).
- [5] F. M. R. Pereira, *espectroscopia de impedância Aplicada à Caracterização de Células Parasitadas numa Plataforma de Microfluídica*. Dissertação de Mestrado - Universidade Nova de Lisboa, Setembro, 2012.
- [6] F. Lisdat and D. Schäfer, “The use of electrochemical impedance spectroscopy for biosensing”, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 391, 1555 (2008).
- [7] D. S. Pereira, C. M. Goulart, C. M. Reis, e A. Echevarria, “Síntese e Avaliação da Atividade Anticorrosiva de Tiossemicarbazida e Tiossemicarba-

- zona 4-N-(p-metóxfenil) Substituídas”, *Revista Virtual de Química*, 5, 770 (2013).
- [8] A. Amirudin and D. Thieny, “Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy to Study the Degradation of Polymer-coated Metals”, *Progress in Organic Coatings*, 26, 1 (1995).
- [9] A. Amirudin and D. Thieny, “Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals”, *Progress in Organic Coatings*, 26, 1 (1995).
- [10] J. T. Mueller and P. M. Urban, “Characterization of direct methanol fuel cell by AC impedance spectroscopy”, *Journal of Power Sources*, 75, 139, (1998).
- [11] C. Gabrielli, *Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis*. Farnborough: Solartron Analytical, 1980.
- [12] A. L. Alexe-Ionescu, G. Barbero, F. C. M. Freire, and R. Merletti, “Effect of composition on the dielectric properties of hydrogels for biomedical applications”, *Physiological Measurement*, 31, 169 (2010).
- [13] J. R. Macdonald and L. D. Potter, “A flexible procedure for analyzing impedance spectroscopy results: description and illustrations”, *Solid State Ionics*, 23, 61 (1987).
- [14] J. R. Macdonald, “Small-signal AC response of an electrochemical cell with completely blocking electrodes”, *J. Electrochem. Soc.*, 135, 2274 (1988).
- [15] K. Krabbenhoft, J. Krabbenhoft, “Application of the Poisson-Nernst-Planck equations to the migration test”, *Cement and Concrete Research*, 38, 77 (2008).
- [16] G. Barbero and L. R. Evangelista, *Adsorption Phenomena and Anchoring Energy in Nematic Liquid Crystals*. London: Taylor & Francis, 2006.
- [17] G. Derfel, E. K. Lenzi, C. R. Yednak, and G. Barbero, “Electrical impedance of an electrolytic cell in the presence of generation and recombination of ions”, *J. Chem. Phys.* 132, 224901 (2010).

- [18] J. L. Paula, *Resposta elétrica de uma célula eletrolítica na presença de adsorção, geração e recombinação de íons*. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Maringá, Março, 2012.
- [19] P. A. Santoro, J. L. Paula, E. K. Lenzi, and L. R. Evangelista, “Anomalous diffusion governed by a fractional diffusion equation and the electrical response of an electrolytic cell”, *J. Chem. Phys.*, 135, 114704 (2011).
- [20] E. K. Lenzi, J. L. Paula, F. R. G. B. Silva, and L. R. Evangelista, “A connection between anomalous Poisson-Nernst-Planck models and equivalent circuits with constant-phase elements”, *J. Phys. Chem. C*, 117, 23685 (2013).
- [21] D. D. Macdonald, “Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy”, *Electrochimica Acta*, 51, 1376 (2006).
- [22] H. M. Nussenzveig, *Curso de Física Básica*, vol 3. 1st ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2007
- [23] O. Markus, *circuítos Eléctricos: Corrente Contínua e corrente alternada*. 1st ed. São Paulo: Érica Ltda, 2001.
- [24] D. L. Chinaglia, G. Gozzi, R. A. M. Alfaro, and R. Hessel, “espectroscopia de impedância no laboratório de ensino”, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 30, 4 (2009).
- [25] A. L. Alexe-Ionescu, G. Barbero, and I. Lelidis, “Independence of the effective dielectric constant of an electrolytic solution on the ionic distribution in the linear Poisson-Nernst-Planck model”, *J. Chem. Phys.*, 141, 084505 (2014).
- [26] P. A. Santoro, *Uma Análise de Espectros de impedância Utilizando o Modelo de Poisson-Nernst-Planck com difusão Anômala*. Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Maringá, Agosto, 2014.
- [27] D. L. Sidebottom, “Colloquium: Understanding ion motion in disordered solids from impedance spectroscopy scaling”, *Rev. Mod. Phys.*, 81, 999 (2009).

- [28] E. Butkov, *Mathematical Physics*. 1st ed. New York: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1968.
- [29] R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, *Fenómenos de Transporte: Un estudio sistemático de los fundamentos del transporte de materia, energía y cantidad de movimiento*. 1a ed. Cidade do México: Ediciones Repla, s.a., 1987.
- [30] S. Berghout, *The Einstein Smoluchowski Equation in the One Dimensional Exclusion Process*. Master's thesis - Utrecht University, August, 2013.
- [31] J. R. Macdonald, "Complex rate constant for an electrochemical system involving an adsorbed intermediate", *J. Electroanal. Chem.*, 70, 17 (1976).
- [32] R. S. Zola, F. C. M. Freire, E. K. Lenzi, L. R. Evangelista, and G. Barbero, "Kinetic equation with memory effect for adsorption-desorption phenomena", *Chem. Phys. Lett.*, 438, 144 (2007).
- [33] E. K. Lenzi, C. A. R. Yednak, and L. R. Evangelista, "Non-Markovian diffusion and the adsorption-desorption process", *Phys. Rev. E*, 81, 011116 (2010).
- [34] J. R. Macdonald, L. R. Evangelista, E. K. Lenzi, and G. Barbero, "Comparison of impedance spectroscopy expressions and responses of alternate anomalous Poisson-Nernst-Planck diffusion equations for finite-length situations", *J. Phys. Chem. C*, 115, 7648 (2011).
- [35] J. R. Macdonald and D. R. Franceschetti, "Theory of small-sign AC response of solids and liquids with recombining mobile charge", *J. Chem. Phys.*, 68, 1614 (1978).
- [36] D. R. Franceschetti and J. R. Macdonald, "Numerical analysis of electrical response: statics and dynamics of space-charge regions at blocking electrodes", *J. Appl. Phys.*, 50, 291 (1979).
- [37] R. Rossato, *Extensões da Equação de difusão: Soluções e Aplicações*. Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Maringá, Dezembro, 2011.

- [38] A. A. Tateishi, *Desenvolvimento do Conceito de difusão: de Fourier ao Modelo do Pente*. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Maringá, Setembro, 2010.
- [39] A. T. Silva, *Problemas de Contorno Envolvendo as Equações de difusão Normal, Fracionária e Fracionária Não-linear*. Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Maringá, 2009.
- [40] I. Podlubny, *Fractional Differential Equations*. London: Academic Press, 1999.
- [41] R. Hilfer, *Applications of Fractional Calculus in Physics*. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2000.
- [42] E. K. Lenzi, L. R. Evangelista, G. Barbero, and F. Mantegazza, “Anomalous diffusion and the adsorption-desorption process in anisotropic media”, *Europhys. Lett.*, 85, 28004 (2009).
- [43] F. Ciuchi, A. Mazzulla, N. Scaramuzza, E. K. Lenzi, and L. R. Evangelista, “Fractional diffusion equation and the electrical impedance: Experimental Evidence in Liquid-Crystalline Cells”, *J. Phys. Chem.*, 116, 8773 (2012).
- [44] R. S. Zola, E. K. Lenzi, L. R. Evangelista, and G. Barbero, “Memory effect in the adsorption phenomena of neutral particles”, *Phys. Rev. E*, 75, 042601 (2007).
- [45] J. L. Paula, P. A. Santoro, R. S. Zola, E. K. Lenzi, L. R. Evangelista, F. Ciuchi, A. Mazzulla, and N. Scaramuzza, “Non-Debye relaxation in the dielectric response of nematic liquid crystals: surface and memory effects in the adsorption-desorption process of ionic impurities”, *Phys. Rev. E*, 86, 051705 (2012).
- [46] D. R. Franceschetti and J. R. Macdonald, “Electrode kinetics, equivalent circuits, and system characterization: small-signal conditions”, *J. Electroanal. Chem.*, 82, 271 (1977).

- [47] D. A. Harrington, P. van den Driessche, “Mechanism and equivalent circuits in electrochemical impedance spectroscopy”, *Electrochimica Acta*, 56, 8005 (2011).
- [48] J. R. Macdonald and R. L. Hurt, “Some simple equivalent circuit for ionic conductors”, *J. Electroanal. Chem.*, 200, 69 (1986).
- [49] A. Lasia, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. New York: Plenum Publishers, 1999.
- [50] J. R. Macdonald, “Equivalent circuits for the binary electrolyte in the Warburg region”, *J. Electroanal. Chem.*, 47, 182 (1973).
- [51] V. Freger, “Diffusion impedance and equivalent circuit of a multilayer film”, *Electrochemistry Communications*, 7, 957 (2005).
- [52] C. M. A. Brett and A. M. O. Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*. New York: Oxford University Press, 1994.
- [53] J. Bisquert, G. G. Belmonte, P. Bueno, E. Longo, and L. O. S. Bulhões, “Impedance of constant phase element (CPE)-blocked diffusion in film electrodes”, *J. Electroanal. Chem.*, 452, 229 (1998).
- [54] H. Sanabria, J. H. Miller, “Relaxation processes due to the electrode-electrolyte interface in ionic solutions”, *Phys. Rev. E*, 74, 051505 (2006).
- [55] J. B. Jorcin, M. E. Orazem, N. Pébère, and B. Tribollet, “CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy”, *Electrochim. Acta.*, 51, 1473 (2006).
- [56] T. Petrucci, *Medidas de impedância Elétrica em Água Milli-Q e difusão Anômala*. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Maringá, Fevereiro, 2013.
- [57] J. Kennedy and R. Eberhart, “Particle Swarm Optimization”, *IEEE International Conference on Neural Networks*, 4, 1942 (1995).
- [58] Y. Shi and R. Eberhart, *IEEE International Conference on Evolutionary Computation*, 69 (1998).