



***UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ***

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Thiago Marques de Andrade

Análise Teórica e Experimental de Fluidos Iônicos via Espectroscopia de Impedância

Maringá

2017

Thiago Marques de Andrade

**Análise Teórica e Experimental de Fluidos Iônicos via
Espectroscopia de Impedância**

Tese de doutorado apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Carlos Messias Freire

Maringá
2017

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

A553a Andrade, Thiago Marques de
Análise teórica e experimental de fluídos iônicos via espectroscopia de impedância / Thiago Marques de Andrade -- Maringá, 2017.
116 f. : il., color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Carlos Messias Freire.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2017.

1. Espectroscopia de impedância. 2. Circuitos. 3. Oscilador armônico. 4. CPE. 5. PNP. 6. RLC. 7 SBF. I. Freire, Fernando Carlos Messias, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 21.ed. 537.5252

AHS

Thiago Marques de Andrade

Análise Teórica e Experimental de Fluidos Iônicos via Espectroscopia de Impedância

Tese de doutorado apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Física.

Aprovado em:

Prof. Dr. Fernando Carlos Messias Freire
(Orientador)
UEM

Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista
UEM

Prof. Dr. Paulo Ricardo Garcia Fernandes
UEM

Prof. Dr. Manoel Messias Alvino de Jesus
UTFPR – Apucarana - PR

Prof. Dr. Fernando da Silva Alves
UTFPR – Londrina - PR

Maringá
2017

Este trabalho é dedicado à minha família e amigos, em especial meus pais, Pedro e Terezinha, e minha esposa e filho, Natália e Pedro Manoel, pelo apoio e confiança em minhas decisões para realizá-lo.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pelo dom da vida e por estar sempre iluminando o meu caminho, me guiando a cada passo que dou.

Aos meus pais, Pedro e Terezinha, por tudo o que fizeram pra que eu conseguisse mais uma conquista em minha vida.

À minha esposa Natália, pela paciência e por estar sempre ao meu lado e me ajudando a trilhar esse caminho difícil de nossas vidas.

Ao meu filho Pedro Manoel, por ser a minha alegria e da minha família. E que continue sempre sorrindo para todos que o olhem.

Ao meu orientador professor Dr. Fernando C. M. Freire, por me dar a oportunidade de realizar este trabalho, e ensinamento necessário para poder concluí-lo.

Ao professor Dr. Giovanni Barbero, por ter paciência e me ensinar parte da teoria que estou usando neste trabalho. Juntamente aos professores Antonio e Anca por me ajudarem durante a minha estada na Itália. Cabe aqui, também, agradecer ao amigo que fiz na Itália, Mohand, pelas conversas e caminhadas pela cidade de Turim.

Aos professores do departamento de física da Universidade Estadual de Maringá, por me ensinarem tudo o que sei sobre a natureza, pois física significa natureza em grego. Quero agradecer, também, aos professores Luiz Roberto Evangelista e Wilson Ricardo Weinand, pelas conversas que contribuíram muito para a conclusão deste trabalho.

Aos meus colegas e amigos de graduação e pós-graduação, em especial à Taiana, por me ensinar a produzir SBF, e ao Pablo, pela ajuda para prepará-lo.

Agradeço à CAPES e ao CNPq pela ajuda financeira, pois sem isso não poderia obter essa conquista.

Agradeço a todos que contribuíram diretamente ou indiretamente para a realização deste trabalho.

RESUMO

Para a realização deste trabalho, primeiramente, fez-se necessário separá-lo em duas partes, uma teórica e outra experimental, e ambas apresentam divisões que ao final convergiram no confronto dos modelos teóricos com os resultados experimentais. Com o intuito de verificar qual o melhor ajuste teórico em relação aos dados experimentais, utilizaram-se três modelos teóricos: O primeiro modelo é de circuitos equivalentes, formados por resistores, indutores, capacitores e um artifício empírico conhecido como elemento de fase constante. O segundo é baseado nas equações de Poisson-Nernst-Planck, que são fundamentadas a partir da equação de continuidade de cargas iônicas e da equação de Poisson, proveniente de um potencial elétrico externo aplicado na amostra. Nesse modelo, várias situações são estudadas, cada uma com um tipo de condição de contorno para a densidade de corrente, na região de interface entre eletrodo e amostra. O terceiro modelo é uma analogia entre osciladores harmônicos amortecidos e forçados, e ele tem um fundamento elétrico, formado por um circuito RLC mais um elemento de fase constante, e um fundamento mecânico, idealizado por sistema do tipo massa-mola, porém modificado. Além disso, foram feitas medidas experimentais, via técnica de espectroscopia de impedância, em água destilada e deionizada ao variar da temperatura e também em uma solução completamente iônica, chamada de fluido corpóreo simulado, do inglês *Simulated Body Fluid*. Por fim, são apresentados resultados com algumas possíveis comparações.

Palavras chave: Espectroscopia de impedância; circuitos; oscilador harmônico; CPE; PNP; RLC; SBF.

ABSTRACT

To realize this work, firstly, was necessary to divide it in two parts, a theoretical and another experimental, and both parts shows divisions which at the end converged in the confrontation of theoretic models with experimental results. Three theoretical models were used to verify the best theoretical fit in relation to experimental data. The first model is equivalent circuit, formed by resistors, inductors, capacitors and an empirical artifice known as Constant Phase Element. The second is based on the equations of the Poisson-Nernst-Planck equations, which are grounded in the continuity equation for ionic charges and of the Poisson's equation, from external electric potential applied on sample. Many situations were studied in this model, each one with a kind of boundary condition for current density in the interface region between the electrodes and the sample. The third model is an analogy between forced over damped harmonic oscillators, whereupon one have an electrical basement formed by a RLC circuit plus a CPE, and another have a mechanical basement idealized by a system like mass-spring, however modified. Furthermore, experimental measurements were made in distilled and deionized water in different temperatures and also in a solution completely ionic, called of Simulated Body fluid. At the end the results and some possible comparisons were presented.

Key words: Impedance spectroscopy; circuits; harmonic oscillator; CPE; PNP; RLC; SBF.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Diagrama da impedância.	24
Figura 2.2 – Circuito resistivo.	25
Figura 2.3 – Diagrama de fasores em um circuito resistivo.	25
Figura 2.4 – Circuito capacitivo	26
Figura 2.5 – Diagrama de fasores em um circuito capacitivo	27
Figura 2.6 – Circuito indutivo	27
Figura 2.7 – Diagrama de fasores em um circuito indutivo.	28
Figura 2.8 – Circuito RC em série	29
Figura 2.9 – Gráfico da impedância Z_{RCs}	30
Figura 2.10–Circuito RC em paralelo	30
Figura 2.11–Gráfico da impedância Z_{RCp}	31
Figura 2.12–Circuito RL em série	31
Figura 2.13–Gráficos com as partes real e imaginária da impedância Z_{RLs}	32
Figura 2.14–Circuito RL em paralelo	32
Figura 2.15–Gráfico da impedância Z_{RLp}	33
Figura 2.16–Circuito RLC em série	33
Figura 2.17–Gráfico da impedância Z_{RLCs}	34
Figura 2.18–Circuito RLC em paralelo	34
Figura 2.19–Gráfico da impedância Z_{RLCp}	35
Figura 2.20–Gráfico da impedância Z_{CPE}	37
Figura 3.1 – Gráfico da impedância Z_B	48
Figura 3.2 – Gráfico da impedância Z_O	49
Figura 3.3 – Gráfico da impedância Z_{CJ}	50
Figura 3.4 – Gráfico da impedância Z_g	51
Figura 4.1 – Circuito RLC em série	55
Figura 4.2 – Circuito RLC com CPE em série	56
Figura 4.3 – Modelo análogo mecânico.	57
Figura 4.4 – Circuito RLC em série com um capacitor geométrico, C_g , em paralelo	60
Figura 5.1 – Esquema elétrico dos circuitos analisados	63
Figura 5.2 – Medidas de impedância de água	65
Figura 5.3 – Resultado teórico obtido no modelo de circuitos elétricos ideais	65
Figura 5.4 – Partes, real e imaginária, da equação 6.8	68
Figura 5.5 – Curva paramétrica de $S_i(S_r)$	69
Figura 5.6 – Comparação entre duas situações para a equação (3.56)	70
Figura 6.1 – Esquema de ligação do aparato experimental para medidas em água.	74

Figura 6.2 – Circuitos RLC em série e em paralelo	75
Figura 6.3 – Curvas experimental de água e teórica da equação (6.1)	76
Figura 6.4 – Curvas experimentais de água e teórica da equação (6.3)	77
Figura 6.5 – Ajuste teórico de circuitos equivalentes em medidas de água	78
Figura 6.6 – Valores de ε obtidos no procedimento de ajuste	79
Figura 6.7 – Valores de R_v obtidos no procedimento de ajuste	79
Figura 6.8 – Valores do expoente α obtidos no procedimento de ajuste	80
Figura 6.9 – Valores do parâmetro A obtidos no procedimento de ajuste	80
Figura 6.10–Ajuste teórico usando o modelo PNP em medidas de água	82
Figura 6.11–Difusão iônica, D , versus temperatura	83
Figura 6.12–Parâmetro, s , versus temperatura	83
Figura 6.13–Parâmetro, k , versus temperatura	84
Figura 6.14–Parâmetro, γ , versus temperatura	84
Figura 6.15–Termo R_∞ da equação (3.56) versus temperatura	85
Figura 6.16–Capacitância C_g versus temperatura	87
Figura 6.17–Ajuste teórico com modelo OHAM em medidas de água	88
Figura 6.18–Resistência R_s versus temperatura	88
Figura 6.19–Capacitância C_s versus temperatura	89
Figura 6.20–Parâmetro A versus temperatura	89
Figura 6.21–Densidade de íons, n_0 , versus temperatura	90
Figura 6.22–Viscosidade, c , versus temperatura	90
Figura 6.23–Constante elástica, k , versus temperatura	91
Figura 6.24–Constante elástica, K , versus temperatura	91
Figura 6.25–Termos resistivos versus temperatura	92
Figura 6.26–Representação do aparato experimental utilizado nas medidas em SBF.	94
Figura 6.27–Imagem obtida com a técnica MEV na amostra de HA	96
Figura 6.28–Imagem obtida com a técnica MEV no eletrodo de aço inoxidável	96
Figura 6.29–Medidas experimentais de SBF em função do tempo, amostra 1	97
Figura 6.30–Medidas experimentais de SBF em função do tempo, amostra 2	97
Figura 6.31–Medidas experimentais de SBF em função do tempo, amostra 3	98
Figura 6.32–Ajustes teóricos em medidas experimentais de SBF	99
Figura 6.33–Dependência temporal da capacitância de volume C_b	100
Figura 6.34–Dependência temporal da capacitância de superfície C_s	100
Figura 6.35–Dependência temporal do parâmetro A do CPE	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Condição de contorno resultante de acordo com os parâmetros usados.	52
Tabela 4.1 – Comparação entre os modelos mecânico e elétrico	58
Tabela 6.1 – Parâmetros obtidos com os melhores ajustes da equação (3.56).	82
Tabela 6.2 – Parâmetros obtidos com os melhores ajustes da equação (4.32)	85
Tabela 6.3 – Parâmetros obtidos com os melhores ajustes da equação (4.33)	86
Tabela 6.4 – Valores obtidos para os parâmetros do modelo RLC	100
Tabela 6.5 – Valores obtidos para os parâmetros do modelo RLC + CPE	101
Tabela 6.6 – Valores obtidos para os parâmetros do modelo exponencial	102

SUMÁRIO

	Lista de ilustrações	13
	Lista de tabelas	15
	Sumário	17
1	INTRODUÇÃO	19
2	IMPEDÂNCIA ELÉTRICA	23
2.1	Fundamentos Teóricos	23
2.2	Circuitos Equivalentes Capacitivos	29
2.2.1	Circuito RC em Série	29
2.2.2	Circuito RC em Paralelo	30
2.3	Circuitos Equivalentes Indutivos	31
2.3.1	Circuito RL em Série	31
2.3.2	Circuito RL em Paralelo	32
2.4	Circuitos Equivalentes Mistos	33
2.4.1	Circuito RLC em Série	33
2.4.2	Circuito RLC em Paralelo	34
2.5	Elemento de Fase Constante (CPE)	35
3	MODELO POISSON-NERNST-PLANCK	39
3.1	Relação Einstein-Smoluchowski	40
3.2	Condições de Contorno do Modelo PNP	42
3.2.1	Eletrodos Bloqueantes	45
3.2.2	Eletrodos Ôhmicos	48
3.2.3	Condição de Contorno de Chang-Jaffé	49
3.2.4	Condição de Contorno Geral	50
4	MODELO OSCILADOR HARMÔNICO	53
4.1	Oscilador Harmônico Amortecido e Forçado	53
4.2	Circuito Misto com CPE	56
4.3	Oscilador Harmônico Amortecido Modificado	57
4.4	Modelo OHAM Comparado com Circuito Misto usando CPE	58
4.5	A Densidade de Corrente de Deslocamento	59
5	RESULTADOS TEÓRICOS	63

5.1	Modelo de Circuitos Equivalentes	63
5.2	Modelo PNP	67
5.3	Modelo Oscilador Harmônico	70
6	RESULTADOS EXPERIMENTAIS	73
6.1	Aparato experimental	73
6.2	Medidas em Água	73
6.2.1	Resultados das Medidas em Água	75
6.2.1.1	Modelo de circuito idealizado	75
6.2.1.2	Modelo PNP	81
6.2.1.3	Modelo de Oscilador Harmônico	85
6.3	Análise em Medidas de SBF	93
7	CONCLUSÕES	105
	REFERÊNCIAS	109

1 INTRODUÇÃO

A espectroscopia de impedância (EI) é uma técnica muito utilizada por profissionais e estudantes das áreas de física, físico-química ou ciências dos materiais, que necessitam caracterizar o comportamento elétrico de materiais sólidos ou líquidos, sendo eles iônicos, semicondutores ou dielétricos (CHINAGLIA et al., 2008). Tal técnica é um método poderoso para se determinar diversas propriedades elétricas do meio em análise (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005).

De modo geral, a técnica consiste em colocar uma amostra do material que se quer investigar em contato com dois eletrodos. Por conveniência, neste trabalho o conjunto de porta-amostras, eletrodos e o fluido analisado será chamado de célula eletrolítica ou apenas célula. Depois aplica-se um estímulo elétrico externo, que geralmente é uma tensão senoidal ou cossenoidal do tipo $V = V_0 e^{i\omega t}$, em que V_0 é a amplitude da diferença de potencial aplicada à amostra, $i = \sqrt{-1}$ é o número imaginário e $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular, sendo f a frequência de oscilação, e, como resultado, mede-se a corrente elétrica I que passa por esse sistema (CHINAGLIA et al., 2008). Admitindo que o sistema seja linear, a corrente I também é harmônica como a tensão aplicada V , e a amplitude da corrente é proporcional a V_0 (FREIRE, 2008), ou seja, $V = ZI$, sendo Z a impedância elétrica do meio. Quando se faz uma medida dessa para vários valores de frequência, obtém-se o espectro de impedância e por meio dele é possível obter a constante dielétrica e a condutividade do meio (UEMURA, 1972) ou, ainda, as componentes, real e imaginária, da constante dielétrica (BARBERO et al., 2006).

Geralmente, os parâmetros obtidos mediante de um espectro de impedância são divididos em duas categorias. Uma que diz respeito ao material em si, tais como condutividade, constante dielétrica, mobilidade de cargas, concentração de equilíbrio de cargas, taxa de geração e/ou recombinação de cargas. Já a outra categoria diz respeito à interface entre o eletrodo e o material estudado como, por exemplo, a capacitância da região de interface, coeficiente de difusão e injeção e acumulação de carga (CHINAGLIA et al., 2008; BARSOUKOV; MACDONALD, 2005).

A interpretação dos dados experimentais obtidos, isto é, da medida de impedância, pode ser feita por meio de vários modelos. Alguns desses modelos são baseados em circuitos equivalentes (ANDRADE et al., 2016b), outros modelos estão relacionados com fenômenos macroscópicos (DAVIDSON; COLE, 1951; HAVRILIAK; NEGAMI, 1967) e, ainda, modelos que relacionam os comportamentos e propriedades que existem em sistemas microscópicos que ocorrem nas amostras ou na interface com os eletrodos (ANDRADE et al., 2016a).

As amostras estudadas neste trabalho foram: água destilada e deionizada (em diferentes temperaturas) e uma solução conhecida por Fluido Corpóreo Simulado, do inglês: *Simulated Body Fluid* (SBF). Soluções salinas, como por exemplo o KCl (cloreto de potássio) e o NaCl (cloreto de sódio) são muito investigadas por meio da técnica de espectroscopia de impedância, isso porque essas soluções constituem fluidos iônicos estáveis, do ponto de vista químico, pois não apresentam reações químicas ao longo do tempo, o que simplifica a análise das medidas experimentais. Já o SBF é uma solução com uma variedade grande de íons, o que faz com que ele produza muitas reações químicas ao longo do tempo, e por esse motivo é utilizado para substituir o plasma sanguíneo em alguns experimentos de bioatividade. O plasma sanguíneo humano possui uma razão molar de 2,5 de Ca/P (cálcio/fósforo) e pH entre 7,35 e 7,45 (TAS, 2013). Nos últimos anos, muitos pesquisadores elaboraram meios de se produzir SBF acelular, em que as concentrações iônicas são muito próximas ao do plasma sanguíneo humano (KOKUBO et al., 1990). Após essas pesquisas, a comunidade científica relacionada ao campo de biomateriais, relatou a formação de apatita (material cristalino que possui propriedades semelhantes ao osso) em alguns materiais imersos em SBF e, assim, verificou-se um modo viável de testar a bioatividade de materiais e, conseqüentemente, um provável uso em ligações com osso vivo (BOHNER; LEMAITRE, 2009).

Um dos objetivos desse trabalho foi de comparar três modelos teóricos diferentes, frequentemente usados na espectroscopia de impedância, com medidas experimentais de espectroscopia de impedância dos líquidos citados acima. E, ao final, comparar os resultados obtidos dos três modelos.

O primeiro modelo é baseado em circuitos equivalentes juntamente com um elemento de fase constante, do inglês *Constant Phase Element* (CPE). Tal modelo é muito utilizado em análises teóricas de espectroscopia de impedância (ANDRADE et al., 2016b).

O segundo é baseado no modelo de Poisson-Nernst-Planck (PNP), fundamentado na equação de continuidade para íons positivos e negativos e na equação de Poisson do potencial elétrico efetivo que atravessa a amostra investigada (ANDRADE et al., 2016a). Outro objetivo desse trabalho foi de deduzir uma equação para a impedância elétrica de um fluido qualquer usando esse modelo. Isso foi feito considerando a combinação de condições de contorno diferentes para a densidade de corrente, que são: o modelo de eletrodos ôhmicos (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005) e o modelo de Chang-Jaffé (CHANG; JAFFÉ, 1952); e, ainda, adicionamos um parâmetro de teste na relação de Einstein-Smoluchowski com a finalidade de verificar variações na lei de Stokes relacionada com a mobilidade iônica do fluido.

O terceiro e último modelo teórico é feito da comparação entre um circuito elétrico equivalente com seu análogo eletromecânico (FREIRE; ANDRADE, 2016), como em um sistema massa-mola, mas levando em consideração a viscosidade do sistema. Ambos os

sistemas, elétrico e mecânico são osciladores harmônicos amortecidos e forçados, porém, como uma novidade deste trabalho, será feita uma modificação em um dos componentes eletromecânico para ficar equivalente a um circuito elétrico com CPE, possibilitando a conversão entre um modelo e outro.

Este trabalho, de forma inédita, realizou medidas experimentais de admitância de SBF em função do tempo, possibilitando, do ponto de vista experimental, a determinação do tempo de meia vida das reações desse fluido.

O presente trabalho está dividido da seguinte maneira: no capítulo 2 é feita uma discussão sobre impedância elétrica em circuitos de corrente alternada. No capítulo 3 é apresentado o modelo Poisson-Nernst-Planck (PNP) levando em consideração três condições de contorno distintas e uma quarta condição geral, feita da soma das condições anteriores. O capítulo 4 apresenta a comparação entre os sistemas de osciladores amortecido e forçado elétrico, representado por um circuito RLC com CPE, e mecânico, representado por um sistema massa-mola modificado. O capítulo 5 mostra os resultados teóricos, aqui obtidos, para cada modelo. O sexto capítulo traz os procedimentos experimentais para a realização das medidas e os resultados obtidos, juntamente com suas análises e discussões. Por fim, no capítulo 7 dissertam-se as conclusões deste trabalho.

2 IMPEDÂNCIA ELÉTRICA

2.1 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A resposta de uma célula eletrolítica devida a um estímulo elétrico externo é usualmente investigada por meio da técnica de espectroscopia de impedância. Quando a tensão externa é uma função harmônica simples no tempo, com frequência angular ω , da análise do espectro das partes real, R , e imaginária, X , da impedância elétrica, Z , da célula é possível retirar informação de parâmetros como o coeficiente dielétrico efetivo e a condutividade. Para o caso da condutividade iônica, a descrição da influência dos íons na resposta elétrica da célula, devida a uma tensão externa periódica, é feita em termos de circuitos elétricos equivalentes, onde cada elemento, resistor, capacitor e indutor, está relacionado com processos específicos (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005; ORAZEM; TRIBOLLET, 2008).

Todo circuito elétrico real contém uma certa resistência R , indutância L e capacitância C . A indutância e a capacitância, sob regime de corrente alternada (c.a.), atuam como elementos resistivos, chamadas de reatâncias indutiva e capacitiva, representadas por χ_L e χ_C respectivamente. Os circuitos de c.a., por essa razão, contêm três fatores que se opõem à corrente elétrica: a resistência, R , a reatância indutiva, χ_L , e a reatância capacitiva, χ_C . Em determinados circuitos, alguns destes fatores podem ser tão pequenos que se tornam desprezíveis, podendo ser relevantes ou não as suas representações no circuito (VALKENBURGH, 1960).

Do ponto de vista da energia dissipada, a diferença entre resistência e reatância é que, na resistência, a energia é dissipada unicamente na forma de calor, enquanto que na reatância, a energia é armazenada periodicamente em campos elétricos (capacitores) ou magnéticos (indutores) sem que haja perdas por calor. A ação conjunta de resistências e reatâncias é definida como impedância elétrica (CHINAGLIA et al., 2008), que na literatura é representada pela letra Z .

O conceito de impedância elétrica foi introduzido por Oliver Heaviside, na década de 1880 e, alguns anos depois, A. E. Kennelly e C. P. Steinmetz desenvolveram a representação em termos de diagrama vetorial e em números complexos (LVOVICH, 2012). A impedância Z^* , onde o símbolo * quer dizer que se trata de um número complexo, pode ser representada de duas formas. A primeira é na forma retangular; na literatura existem várias representações para a impedância nesta forma, por exemplo $Z^* = Z' + \imath Z'' = \text{Re}[Z] + \imath \text{Im}[Z] = R + \imath X$. Neste trabalho será usada a representação descrita pelo último termo do exemplo anterior, onde R e X são números reais e $\imath = \sqrt{-1}$

é o número imaginário (note que no texto a letra i aparecerá sem o ponto, o motivo é para diferenciar do símbolo da corrente i ou do subíndice i que irão aparecer no decorrer do texto). Desse modo, R está relacionado com a parte real e X com a parte imaginária da impedância. Para um melhor entendimento, é possível apresentar a impedância Z^* na forma de diagrama, onde na abscissa ficam representados os valores reais R , relacionados com a resistência do sistema, e os valores imaginários, X , na ordenada, que é representada pela soma das reatâncias do circuito. Outro modo de se representar a impedância é na forma polar, expressa por $Z^* = Z\angle\theta$, onde $Z = \sqrt{R^2 + X^2}$ é o módulo da impedância, e $\theta = \arctan(X/R)$ é o ângulo em relação à abscissa, como pode ser visto no diagrama apresentado pela figura 2.1. Algumas vezes, é mais fácil trabalhar com o inverso da impedância, $Y^* = 1/Z^*$, sendo Y^* conhecida por admitância, geralmente expressa em sua forma complexa $Y^* = G + iB$, sendo G a condutância e B a susceptância do sistema (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005). As unidades de medida usadas no Sistema Internacional de Unidades (SI) são: para a impedância, o Ohm (Ω), e para a admitância, o siemens (S).

Figura 2.1 – Diagrama da impedância.

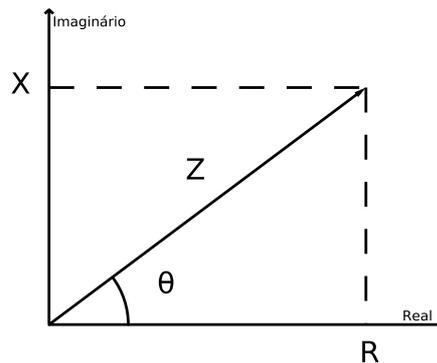


Diagrama da impedância complexa Z na representação vetorial.

Para se determinar a impedância de um circuito composto por resistores, capacitores e indutores é necessário analisar e entender como cada um destes componentes se comportam em c.a. Supõe-se que, além da corrente, a tensão aplicada ao circuito, proveniente de uma fonte externa, também possa ser alternada, e tal ideia é expressa por

$$v = \text{Re}[v_0 e^{i\omega t}] = v_0 \cos(\omega t), \quad (2.1)$$

lembrando da relação de Euler $e^{ix} = \cos(x) + i\text{sen}(x)$ e dos termos da equação (2.1) temos que v_0 é a amplitude da tensão e $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular, sendo f a frequência linear de oscilação da tensão. O caso mais simples é o circuito formado por uma fonte e um resistor, como pode ser observado pela figura 2.2. Da lei das malhas têm-se

$$v - Ri_R = 0 \quad (2.2)$$

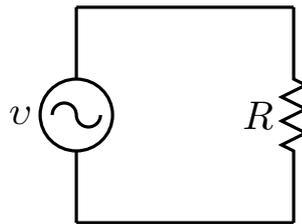
ou

$$i_R = \frac{v}{R}. \quad (2.3)$$

Usando a equação (2.1), obtém-se

$$i_R = \frac{v_0}{R} \cos(\omega t) = i_{0,R} \cos(\omega t). \quad (2.4)$$

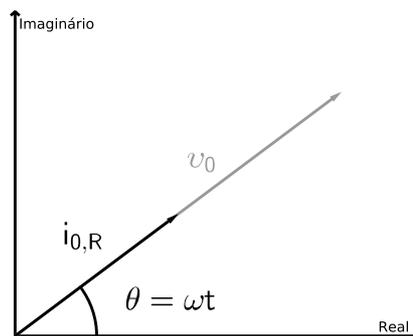
Figura 2.2 – Circuito resistivo.



Circuito formado por uma fonte c.a. e um resistor em série.

A equação (2.4) informa que a corrente e a tensão no resistor estão em fase; isso quer dizer que a corrente e a tensão atingem os valores máximos, nulos, mínimos, etc, simultaneamente. Pode-se representar graficamente essa situação utilizando a ideia de fasor. Um fasor é a representação vetorial de uma grandeza escalar que varia de forma senoidal ou cossenoidal (MACHADO, 2006). O diagrama de fasores para o circuito em análise é mostrado na figura 2.3. Como pode-se observar, a corrente está sobreposta à tensão devido ao fato de estarem em fase.

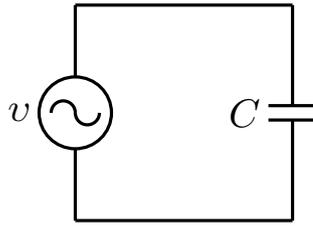
Figura 2.3 – Diagrama de fasores em um circuito resistivo.



Comportamento da corrente, $i_{0,R}$, e da tensão, v_0 , em um circuito puramente resistivo.

No livro de Alexander e Saidiku (2013, p. 348) é demonstrado que as leis de Kirchhoff podem ser usadas em corrente e tensão alternadas. Dessa forma, para um circuito puramente capacitivo, como o descrito pela figura 2.4, a lei das malhas fornece

Figura 2.4 – Circuito capacitivo



Circuito formado por uma fonte c.a. e um capacitor em série.

$$v - \frac{Q}{C} = 0; \quad (2.5)$$

reorganizando (2.5), vem

$$Q = Cv = Cv_0 \cos(\omega t). \quad (2.6)$$

Lembrando que

$$i = \frac{dQ}{dt}, \quad (2.7)$$

com isso a corrente no capacitor é dada por

$$i_C = -\omega Cv_0 \sin(\omega t). \quad (2.8)$$

Usando a identidade trigonométrica $\cos(a \pm b) = \cos(a)\cos(b) \mp \sin(a)\sin(b)$, obtém-se

$$\cos\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) = \cos(\omega t)\cos\left(\frac{\pi}{2}\right) - \sin(\omega t)\sin\left(\frac{\pi}{2}\right) = -\sin(\omega t). \quad (2.9)$$

Dese modo pode-se reescrever a equação (2.8) da seguinte maneira

$$i_C = \omega Cv_0 \cos\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right). \quad (2.10)$$

Agora, definindo uma grandeza chamada reatância capacitiva χ_C , dada por

$$\chi_C = \frac{1}{\omega C}, \quad (2.11)$$

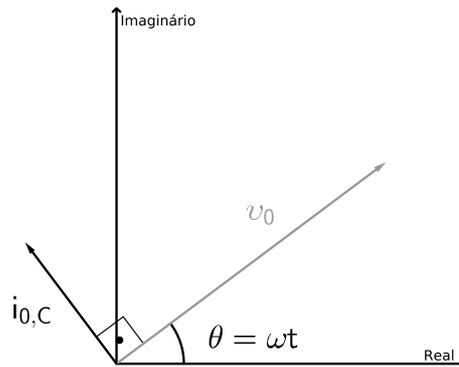
a corrente no capacitor pode ser expressa por

$$i_C = \frac{v_0}{\chi_C} \cos\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) = i_{0,C} \cos\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right), \quad (2.12)$$

sendo $i_{0,C} = v_0/\chi_C$ a amplitude da corrente i_C . Comparando a corrente elétrica do circuito puramente resistivo, equação (2.4), com a corrente do circuito puramente capacitivo, equação (2.12), verifica-se que R e χ_C têm a mesma unidade, o ohm (Ω), com a diferença que R é a resistência de um resistor, no qual ocorre dissipação de energia em forma de calor (efeito Joule), e no capacitor isso não ocorre. Outro fato que é possível observar é a presença de uma diferença de fase na corrente do capacitor; isso quer dizer que a corrente está adiantada da tensão por um valor de $\pi/2$, ou 90° . Portanto, devido a essa

diferença de fase, a corrente e a tensão não atingem os valores máximos e mínimos ao mesmo tempo. É importante ressaltar, ainda, que a reatância capacitiva χ_C depende do inverso da frequência, e possui maior influência na passagem da corrente elétrica na região de baixa frequência e diminui com o aumento de ω (MACHADO, 2006). O diagrama de fasores para um circuito puramente capacitivo está representado na figura 2.5.

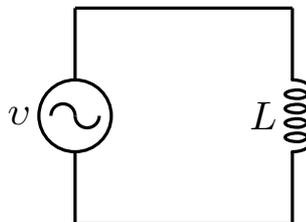
Figura 2.5 – Diagrama de fasores em um circuito capacitivo



Comportamento da corrente, $i_{0,C}$, e da tensão, v_0 , em um circuito puramente capacitivo.

A mesma análise pode ser realizada para um circuito puramente indutivo, como é representado pela figura 2.6. Neste caso a lei das malhas fornece

Figura 2.6 – Circuito indutivo



Circuito formado por uma fonte c.a. e um indutor em série.

$$v - L \frac{di_L}{dt} = 0, \quad (2.13)$$

ou ainda

$$\frac{di_L}{dt} = \frac{v}{L}, \quad (2.14)$$

e, usando a equação (2.1), pode-se escrever:

$$\frac{di_L}{dt} = \frac{v_0}{L} \cos(\omega t). \quad (2.15)$$

Integrando a equação anterior tem-se

$$\int \frac{di_L}{dt} dt = \int \frac{v_0}{L} \cos(\omega t) dt,$$

ou

$$i_L = \frac{v_0}{\omega L} \text{sen}(\omega t). \quad (2.16)$$

Note que

$$\cos\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right) = \cos(\omega t) \cos\left(\frac{\pi}{2}\right) + \text{sen}(\omega t) \text{sen}\left(\frac{\pi}{2}\right) = \text{sen}(\omega t). \quad (2.17)$$

Assim, a corrente no indutor é expressa por

$$i_L = \frac{v_0}{\omega L} \cos\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right). \quad (2.18)$$

Definindo a reatância indutiva χ_L por meio de

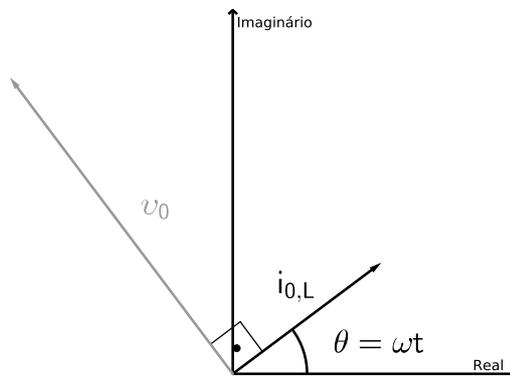
$$\chi_L = \omega L, \quad (2.19)$$

a (2.18) pode ser reescrita da seguinte maneira

$$i_L = \frac{v_0}{\chi_L} \cos\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right) = i_{0,L} \cos\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right) \quad (2.20)$$

sendo $i_{0,L} = v_0/\chi_L$ a amplitude máxima da corrente i_L . Comparando a corrente do circuito puramente indutivo com as correntes dos circuitos anteriores, nota-se que a corrente está atrasada em relação à tensão em $\pi/2$ radianos ou 90° , havendo, portanto, uma defasagem entre elas. Como a reatância capacitiva, χ_C , a reatância indutiva, χ_L , também é medida em ohms, mas não é uma resistência real, pois não dissipa energia. Esse fator torna-se mais importante à medida que a frequência ω aumenta, pois haverá grande indução eletromagnética e a força eletromotriz de retorno será grande, fazendo com que se tenha maior dificuldade para a passagem da corrente elétrica. A representação gráfica de fasores é mostrada na figura 2.7.

Figura 2.7 – Diagrama de fasores em um circuito indutivo.



Comportamento da corrente, $i_{0,L}$, e da tensão, v_0 , em um circuito puramente indutivo.

Como as reatâncias capacitiva χ_C e indutiva χ_L não dissipam energia, mas a armazenam, pode-se dizer que são "resistências imaginárias", e a resistência R , por dissipar

energia, é dita como uma "resistência real". Assim, a impedância de resistor pode ser expressa por

$$\begin{aligned} Z_R^* &= R + iX = R + i0 \\ Z_R^* &= R. \end{aligned} \quad (2.21)$$

Já para um capacitor têm-se que $\chi_C = 1/\omega C$, mas transformar para a forma imaginária, basta substituir ω por $i\omega$, assim $i\chi_C = 1/i\omega C = -i/\omega C$, logo

$$\begin{aligned} Z_C^* &= R + iX = 0 + i\chi_C \\ Z_C^* &= -\frac{i}{\omega C}. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Note que a impedância de um capacitor tem um sinal negativo. Isso deve-se ao fato de a corrente no capacitor estar adiantada em relação à tensão. Agora, para um indutor, sabe-se que $\chi_L = \omega L$, e sua forma imaginária fica $i\chi_L = i\omega L$, assim

$$\begin{aligned} Z_L^* &= R + iX = 0 + i\chi_L \\ Z_L^* &= i\omega L. \end{aligned} \quad (2.23)$$

Nas próximas seções, será demonstrado como é calculada a impedância para alguns circuitos formados pelos componentes analisados nesta seção.

2.2 CIRCUITOS EQUIVALENTES CAPACITIVOS

2.2.1 CIRCUITO RC EM SÉRIE

A figura 2.8 mostra um circuito composto por uma resistência R em série com um capacitor C . Com as equações (2.21) e (2.22) é possível calcular a impedância desse circuito fazendo um análogo da lei de Kirchhoff para resistores em série. Assim, a impedância é dada por

Figura 2.8 – Circuito RC em série



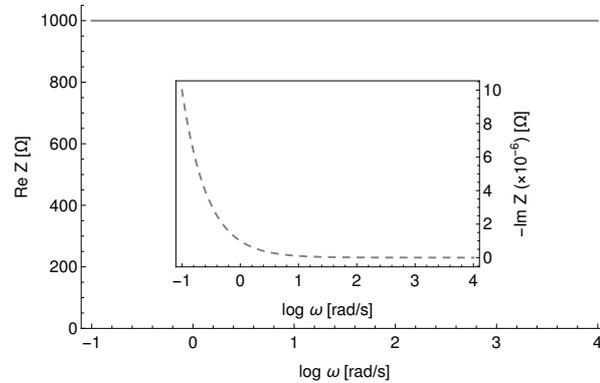
Circuito RC formado por um resistor e um capacitor ligados em série.

$$\begin{aligned} Z_{RCs}^* &= R + iX \\ Z_{RCs}^* &= R + i\chi_C \\ Z_{RCs}^* &= R - \frac{i}{\omega C} \end{aligned} \quad (2.24)$$

Da equação (2.24) é fácil observar as partes real e imaginária da impedância Z_{RCs}^* , e para uma melhor análise é possível esboçar os gráficos de $\text{Re}(Z_{RCs}^*)$ e $\text{Im}(Z_{RCs}^*)$ em função de

ω , como é feito na figura 2.9. Nota-se que a parte real não muda com a frequência ω ; já a parte imaginária é inversamente proporcional a ω .

Figura 2.9 – Gráfico da impedância Z_{RCs} .

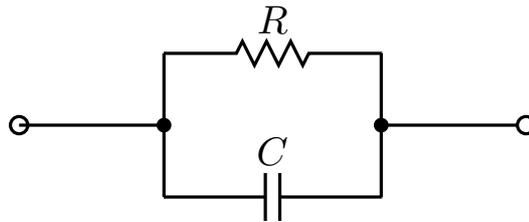


Gráficos com as partes real (linha sólida) e imaginária (linha tracejada) da impedância Z_{RCs} , com $R = 1000\Omega$ e $C = 1\mu\text{F}$.

2.2.2 CIRCUITO RC EM PARALELO

Agora a análise será feita para um circuito RC em paralelo, cujo esquema elétrico pode ser visualizado na figura 2.10. Novamente, utilizando as equações (2.21) e (2.22) e a lei de Kirchhoff, porém para uma associação de elementos em paralelo, pode-se calcular a admitância do sistema (mais fácil de calcular neste caso) que é descrita por

Figura 2.10 – Circuito RC em paralelo



Circuito RC formado por um resistor e um capacitor ligados em paralelo.

$$Y_{RCp} = \frac{1}{R} + i\omega C, \quad (2.25)$$

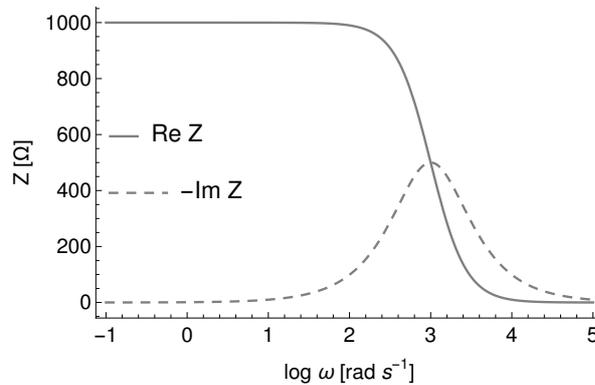
e da admitância é possível calcular a impedância, dada por

$$Z_{RCp} = \frac{1}{Y_{RCp}} = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - i \frac{\omega CR^2}{1 + (\omega RC)^2}. \quad (2.26)$$

A figura 2.11 mostra o comportamento das partes real e imaginária da impedância Z_{RCp} para o circuito RC paralelo, lembrando que a parte imaginária está multiplicada por -1 apenas para uma melhor visualização. Diferentemente do caso anterior, agora a parte real

é função da frequência ω , e a parte imaginária ainda é função de ω . Porém, neste caso, apresenta um mínimo quando $\omega = 1/(RC)$, sendo os valores dos componentes usados para esse gráfico $R = 1000\Omega$ e $C = 1\mu\text{F}$.

Figura 2.11 – Gráfico da impedância Z_{RCp} .



Gráficos com as partes real (linha sólida) e imaginária (linha tracejada) da impedância Z_{RCp} , com $R = 1000\Omega$ e $C = 1\mu\text{F}$.

2.3 CIRCUITOS EQUIVALENTES INDUTIVOS

2.3.1 CIRCUITO RL EM SÉRIE

Seguindo o mesmo raciocínio, a figura 2.12 mostra um circuito RL em série, e utilizando as equações (2.21) e (2.23), juntamente com a lei Kirchoff para elementos em série, pode-se determinar a impedância deste circuito dada por

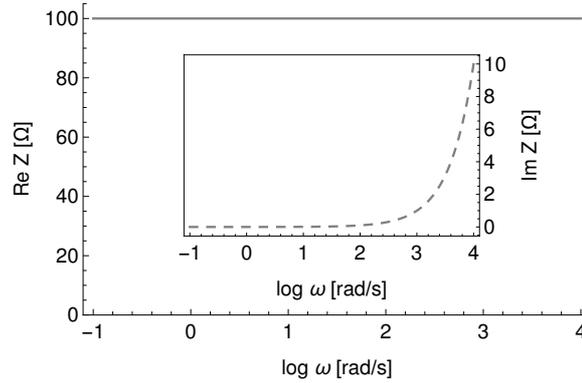
$$\begin{aligned} Z_{RLs} &= R + \iota X \\ Z_{RLs} &= R + \iota\omega L \end{aligned} \quad (2.27)$$

Figura 2.12 – Circuito RL em série



Circuito RL formado por um resistor e um indutor ligados em série.

O comportamento das partes, real e imaginária, da equação (2.27) pode ser visualizada na figura 2.13. É possível observar que a parte real da impedância Z_{RLs} é independente da frequência ω , como ocorre para o circuito RC em série. Observa-se, também, que a parte imaginária cresce conforme ω aumenta, mas da equação (2.27) nota-se que esse acréscimo é linear e proporcional ao valor da indutância L .

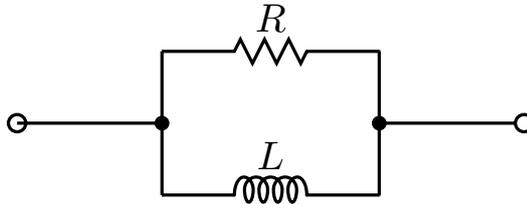
Figura 2.13 – Gráficos com as partes real e imaginária da impedância Z_{RLs} .

Gráficos com as partes real (linha sólida) e imaginária (linha tracejada) da impedância Z_{RLs} , com $R = 100\Omega$ e $L = 1\text{mH}$.

2.3.2 CIRCUITO RL EM PARALELO

A impedância do circuito RL em paralelo, cujo esquema elétrico está representado pela figura 2.14, será calculada de maneira análoga ao que foi feito para o circuito RC em paralelo. Primeiramente, encontra-se a admitância usando as equações (2.21) e (2.23) com a lei Kirchhoff para elementos em paralelo; assim

Figura 2.14 – Circuito RL em paralelo



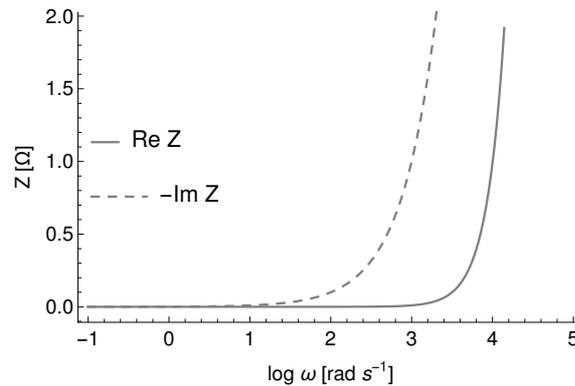
Circuito RL formado por um resistor e um indutor ligados em paralelo.

$$Y_{RLp} = \frac{1}{R} - \frac{j}{\omega L}. \quad (2.28)$$

A impedância é dada por

$$Z_{RLp} = \frac{1}{Y_{RLp}} = \frac{RL^2\omega^2}{L^2\omega^2 + R^2} + j \frac{L\omega R^2}{L^2\omega^2 + R^2}. \quad (2.29)$$

As partes, real e imaginária, da equação (2.29) podem ser observadas na figura 2.15. Note que ambas as partes dependem de ω , sendo que, conforme a frequência aumenta, os valores da parte real e da parte imaginária também aumentam.

Figura 2.15 – Gráfico da impedância Z_{RLp} .

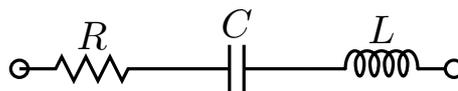
Gráficos com as partes real (linha sólida) e imaginária (linha tracejada) da impedância Z_{RLp} , com $R = 100\Omega$ e $L = 1\text{mH}$.

2.4 CIRCUITOS EQUIVALENTES MISTOS

2.4.1 CIRCUITO RLC EM SÉRIE

Agora, todos os componentes estudados serão colocados em um único circuito e dispostos em série, como é mostrado na figura 2.16. O cálculo da impedância é o mesmo para os circuitos em série, feito nas seções anteriores, usando a lei de Kirchhoff para elementos em série e as equações (2.21), (2.22) e (2.23), assim

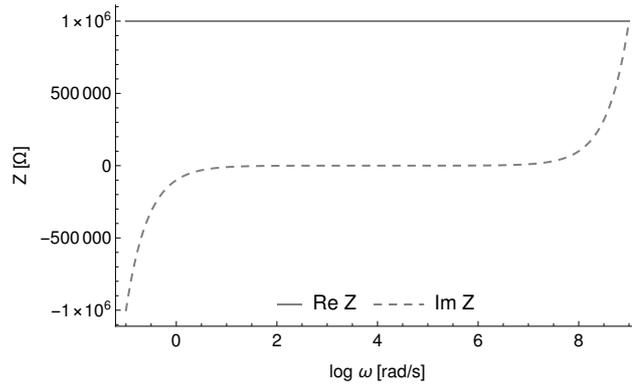
Figura 2.16 – Circuito RLC em série



Circuito RLC formado por um resistor, um indutor e um capacitor ligados em série.

$$Z_{RLCs} = R - \frac{j}{\omega C} + j\omega L. \quad (2.30)$$

A parte real da equação (2.30) é independente da frequência ω e permanece constante com o valor da resistência R , como ocorre nos casos anteriores com os elementos em série. Já a parte imaginária é função de ω , mas, na região de baixa frequência, a maior oposição à passagem da corrente elétrica é devido ao capacitor C e, por outro lado, na região com ω muito grande, quem se opõe à passagem da corrente elétrica é o indutor L , como pode ser visto no gráfico da figura 2.17.

Figura 2.17 – Gráfico da impedância Z_{RLCs} .

Gráficos com as partes real (linha sólida) e imaginária (linha tracejada) da impedância Z_{RLCs} , com $R = 10^6 \Omega$, $C = 10 \mu\text{F}$ e $L = 1 \text{mH}$.

2.4.2 CIRCUITO RLC EM PARALELO

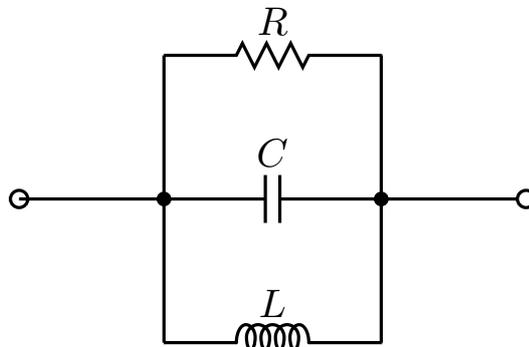
A figura 2.18 mostra o esquema elétrico de um circuito com todos os seus elementos ligados em paralelo. Como nos casos anteriores, em circuitos em paralelo, primeiramente será encontrada a admitância e depois a impedância deste circuito; assim

$$Y_{RLCp} = \frac{1}{R} - \frac{i}{\omega L} + i\omega C \quad (2.31)$$

e, ainda,

$$Z_{RLCp} = \frac{1}{Y_{RLCp}} = \frac{L^2 R \omega^2}{(CLR\omega^2 - R)^2 + L^2 \omega^2} + i \left(\frac{LR^2 \omega}{(CLR\omega^2 - R)^2 + L^2 \omega^2} - \frac{CL^2 R^2 \omega^3}{(CLR\omega^2 - R)^2 + L^2 \omega^2} \right). \quad (2.32)$$

Figura 2.18 – Circuito RLC em paralelo

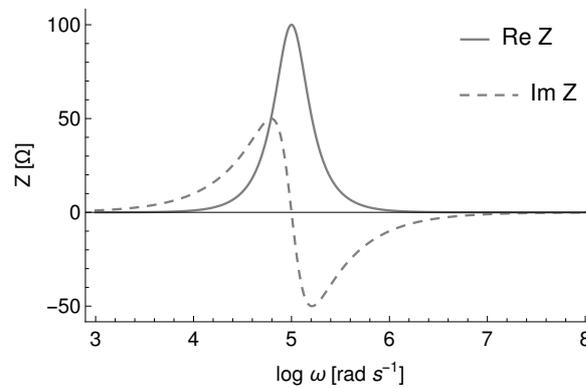


Circuito RLC formado por um resistor, um indutor e um capacitor ligados em paralelo.

A figura 2.19 mostra as partes real e imaginária da impedância Z_{RLCp} do circuito descrito acima. Observa-se que ambas as partes da impedância são funções de ω . A parte

real possui um valor máximo igual a R quando $\omega = 1/\sqrt{CL}$. A parte imaginária tem um máximo e um mínimo, cujos valores em módulo são de $R/2$, quando $\omega = (-L + \sqrt{L^2 + 4CLR^2})/2CLR$ e $\omega = (L + \sqrt{L^2 + 4CLR^2})/2CLR$ respectivamente.

Figura 2.19 – Gráfico da impedância Z_{RLCP} .



Gráficos com as partes real (linha sólida) e imaginária (linha tracejada) da impedância Z_{RLCP} , com $R = 100\Omega$, $C = 0,1\mu\text{F}$ e $L = 1\text{mH}$.

Com base nestes circuitos estudados anteriormente, pode-se obter a impedância de outros circuitos elétricos equivalentes formados por essas associações de elementos. A técnica de Espectroscopia de Impedância (EI) mede tensão, corrente e ângulo de fase e, assim, é possível obter informações físicas ou químicas de amostras analisadas e comparar com circuitos elétricos equivalentes.

2.5 ELEMENTO DE FASE CONSTANTE (CPE)

O Elemento de Fase Constante, do inglês *Constant Phase Element* (CPE), é um artifício empírico utilizado em ajustes de dados experimentais com circuitos elétricos, muito comum em análises de medidas de EI. Seu comportamento geralmente é atribuído à interação entre o eletrodo e o eletrólito, que está relacionado com o surgimento de uma distribuição de tempos de relaxação observados em medidas experimentais. O primeiro trabalho referente ao CPE foi escrito por Hugo Fricke em um artigo de 1932 (FRICKE, 1932), em que o autor relata a mudança na distribuição de tempo de relaxação devida a mudanças na capacitância em função da frequência. Em 1941, Kenneth S. Cole e Robert H. Cole, em um artigo (COLE; COLE, 1941), estudaram dispersão e absorção em dielétricos, e por consequência, o parâmetro sob investigação foi a capacitância. Os trabalhos subsequentes relacionados a esse fenômeno, consideraram que o CPE está associado a uma distribuição de diferentes tempos de relaxação dielétrica decorrente de processos de relaxação diferentes, e, conseqüentemente, um modelo de eletrodo idealmente polarizável para correspondentes análises experimentais (JORCIN et al., 2006).

Na literatura existem várias equações que descrevem o comportamento do CPE. Nas equações seguintes, ι é o número imaginário ($\iota = \sqrt{-1}$), e $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular, sendo f a frequência linear. Lasia (LASIA, 2002) propõe a seguinte equação para o CPE

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T(\iota\omega)^\phi} \quad (2.33)$$

onde T é uma constante com unidades em F (s/rad) $^{\phi-1}$, e ϕ está relacionado com o ângulo de rotação de uma linha puramente capacitiva no plano complexo (JORCIN et al., 2006). Brug e colaboradores (BRUG et al., 1984) propuseram

$$Z_{CPE} = \frac{Q}{(\iota\omega)^{1-\alpha}} \quad (2.34)$$

onde Q é uma constante, com dimensões de Ω (rad/s) $^\alpha$, e o termo $(1 - \alpha)$ tem o mesmo significado que ϕ na equação (2.33) (JORCIN et al., 2006). Zoltowski, em um artigo de 1997 (ZOLTOWSKI, 1998), propôs duas equações para o CPE, que são

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A_a(\iota\omega)^\alpha} \quad (2.35)$$

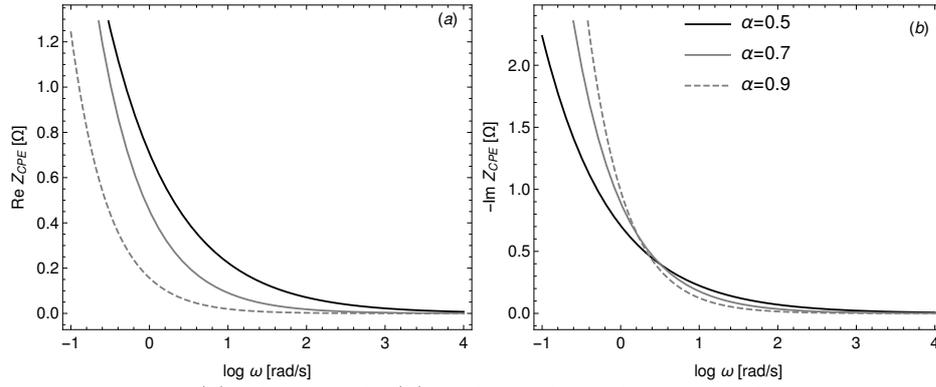
e

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(A_b\iota\omega)^\alpha}. \quad (2.36)$$

De acordo com Zoltowski (ZOLTOWSKI, 1998), a equação (2.35) é mais recomendada, pois A_a é diretamente proporcional à área ativa dos eletrodos. As dimensões de A_a e A_b são [S m $^{-2}$ s] e [((Ω m 2) $^{-1/\alpha}$ s $^\alpha$)] respectivamente (JORCIN et al., 2006).

O CPE pode ser considerado como um elemento de um circuito e seus parâmetros vão ter comportamentos limitantes. Usando a equação (2.35) como referência, quando $\alpha = 1$, o CPE comporta-se como um capacitor, tem aspectos de um resistor quando $\alpha = 0$ e de um indutor para $\alpha = -1$ (BARSOUKOV; MACDONALD, 2005; JORCIN et al., 2006; ZOLTOWSKI, 1998).

Na figura 2.20 pode-se observar o comportamento das partes, real e imaginária, para a impedância de CPE descrita pela equação (2.35). Note que ambas as partes dependem da frequência, a parte imaginária está multiplicada por -1 apenas para uma melhor visualização.

Figura 2.20 – Gráfico da impedância Z_{CPE} .

Gráficos com as partes real (a) e imaginária (b) da impedância Z_{CPE} descrita pela equação (2.35), com $A_\alpha = 1$ e alguns valores de α .

Mais adiante, no capítulo 6, ajustes dos dados experimentais com o modelo de circuitos equivalentes serão apresentados com a teoria apresentada neste capítulo.

3 MODELO POISSON-NERNST-PLANCK

A polarização na região de interface, nas proximidades dos eletrodos, de uma célula acontece devido ao acúmulo de íons presentes na solução eletrolítica quando a célula é submetida a um campo elétrico externo. A formação de duas camadas superficiais carregadas intervém, e muito, na resposta elétrica desta célula, quando um campo elétrico externo, periódico, é aplicado. Mesmo se o meio em que os íons estão presentes não seja dispersivo, os íons são responsáveis por uma dispersão dielétrica típica na região de frequência acima de alguns mHz (ANDRADE et al., 2016a).

O modelo Poisson-Nernst-Planck (PNP) é uma aproximação que descreve a influência de íons na resposta elétrica de uma célula quando se aplica um campo elétrico externo. Esse modelo baseia-se na equação de continuidade para íons positivos e negativos e na equação de Poisson para o potencial elétrico real no interior da célula eletrolítica (MACDONALD, 1953; BARBERO; ALEXE-IONESCU, 2005). O modelo PNP tem sido proposto para investigar teoricamente as propriedades dielétricas de sólidos e líquidos que são caracterizados por uma condução iônica. A versão original do modelo PNP foi construída pressupondo que os eletrodos são completamente bloqueantes, ou seja, não há trocas de cargas entre o fluido e os eletrodos sem a presença de uma tensão externa. Uma extensão desse modelo leva em conta características não bloqueantes dos eletrodos, como proposto por (CHANG; JAFFÉ, 1952), (MACDONALD, 1971), (MACDONALD; FRANCESCHETTI, 1978), (BARBERO; BATALIOTO; NETO, 2007) e (MACDONALD, 2010). Admitindo que, na região de baixa frequência, a condução da densidade de corrente de origem iônica, no instante de tempo t , depende das propriedades da superfície no mesmo instante de tempo t .

Neste trabalho, dois modelos fenomenológicos são propostos para descrever a natureza real dos eletrodos em que existe uma corrente de condução. No primeiro modelo, desenvolvido por Chang e Jaffé, a corrente de condução é proporcional à variação da concentração de íons do volume apenas na região próxima à superfície dos eletrodos. Este modelo relembra a lei de Newton para a condução térmica externa, ou o modelo usado para investigar evaporações em líquidos (CRANK, 1975). No segundo modelo, conhecido como modelo Ôhmico, considera-se que a corrente de condução é proporcional ao campo elétrico na superfície. De acordo com este modelo, a interface solução-eletrodo é caracterizada por uma condutividade elétrica responsável pela corrente contínua que cruza a célula (BARBERO; BATALIOTO; NETO, 2007). Contudo, a corrente de condução que passa pelos eletrodos é limitada por barreiras de energia que determinam a energia de ativação das correspondentes reações eletroquímicas responsáveis do processo de transferência de

cargas entre a solução e o circuito externo (DERFEL, 2009; BUCZKOWSKA; DERFEL, 2014). O acúmulo de cargas carregadas na interface eletrodo-eletrólito aumenta a polarização nos eletrodos, o que influencia nas propriedades de transporte de íons no volume do material (PATIL et al., 2013; PATIL et al., 2014). Consequentemente a corrente de condução que passa pelo eletrodo pode ser descrita por uma aproximação linear contendo duas contribuições: uma proporcional à variação da concentração de íons no volume na região de interface, em frente dos eletrodos, como no modelo de Chang-Jaffé, e outra proporcional ao campo elétrico superficial, como é no modelo ôhmico (ANDRADE et al., 2016a).

O intuito aqui é descrever uma equação para a impedância com base em efeitos fenomenológicos, levando em conta a junção de duas condições de contornos diferentes, citadas acima, que influenciem no comportamento da mesma em função da frequência. No trabalho de Evangelista e colaboradores (EVANGELISTA et al., 2011), os autores sugerem que o comportamento na região de baixa frequência é devido a uma difusão anômala, descrita com derivadas fracionárias. Na dissertação de mestrado do Thiago Petrucci (2013) e no artigo de Lenzi e colaboradores (LENZI et al., 2013), é possível observar ajustes teóricos usando o modelo de difusão anômala em dados experimentais de água e, dos resultados, nota-se ótima concordância entre a curva teórica e os dados experimentais. Contudo, um dos objetivos desse trabalho é encontrar uma equação para a impedância elétrica usando o modelo PNP alterando apenas as condições de contorno da densidade de corrente combinando os modelos de Chang-Jaffé e de eletrodos ôhmicos, sem a influência do fenômeno de difusão anômala como os dos trabalhos citados acima.

É importante destacar que o modelo PNP usa a relação de Einstein-Smoluchowski:

"O coeficiente de difusão de uma substância em suspensão, por consequência, depende (exceto para constante universal dos gases e a temperatura absoluta) somente do coeficiente de viscosidade do líquido e do tamanho das partículas em suspensão"(EINSTEIN, 1905).

3.1 RELAÇÃO EINSTEIN-SMOLUCHOSWIKI

A relação de Einstein - Smoluchowski é a conexão central entre detalhes microscópicos do movimento das partículas e os parâmetros macroscópicos relacionados com a difusão (por exemplo, o coeficiente de difusão e a viscosidade, através da relação Einstein - Stokes). Ela também nos traz de volta um círculo completo das propriedades de um gás perfeito (ATKINS; PAULA; WALTERS, 2006). Essa relação pode ser obtida através do seguinte cálculo:

$$\mu = \frac{q}{6\pi\eta a}, \quad (3.1)$$

onde μ é a mobilidade do íon, q é a carga do íon em análise, η é a viscosidade do fluido e a é o raio de Stokes (supondo que o íon seja esférico). Pode-se relacionar o coeficiente de difusão D com o fluxo de íons em uma única direção, derivada da lei de Fick (FICK, 1855) em uma direção, expressa na seguinte forma

$$j_{difusão} = -D \frac{dn}{dz} \quad (3.2)$$

em que n é o número de íons por volume, que é equivalente à concentração molar. O fluxo de íons devido à densidade corrente de deriva é

$$j_{deriva} = \nu n, \quad (3.3)$$

sendo ν a velocidade média em que os íons se movem, dada por

$$\nu = \mu E, \quad (3.4)$$

onde E é o campo elétrico aplicado ao sistema. Igualando as equações. (3.2) e (3.3) obtêm-se

$$\nu n = -D \frac{dn}{dz} \quad \text{ou} \quad \nu = -\frac{D}{n} \frac{dn}{dz}.$$

Da termodinâmica, sabe-se que a força devida à um gradiente de concentração, em uma dimensão, é dada por

$$F = -\frac{RT}{n} \left(\frac{dn}{dz} \right)_{P,T}, \quad (3.5)$$

de modo que F é a força atuando no sistema, R é a constante dos gases e T a temperatura absoluta. Assim, a velocidade ν pode ser reescrita na forma

$$\nu = \frac{DF}{RT}. \quad (3.6)$$

Da eletrostática, pode ser obtida a Força exercida pelo sistema da seguinte forma:

$$F = N_a q E, \quad (3.7)$$

onde N_a é o número de Avogadro. Substituindo a eq. (3.7) na eq. (3.6), vem

$$\nu = \frac{DN_a q E}{RT}. \quad (3.8)$$

Igualando a eq. (3.4) com a eq. (3.8), segue que

$$\mu E = \frac{DN_a q E}{RT}, \quad (3.9)$$

lembrando que $R/N_a = k_B$, em que k_B é a constante de Boltzmann. Reorganizando a (3.9) obtêm-se

$$\frac{\mu}{D} = \frac{q}{k_B T},$$

que é a expressão para a relação de Einstein-Smoluchowski.

Neste trabalho será adicionado um parâmetro de ajuste γ alterando essa relação, tal modificação foi introduzido para verificar o quanto a relação de Stokes ($c = 6\pi\eta a$) pode ser modificada. Tal adição, até o presente momento, é inédita. Portanto a nova relação modificada é

$$\frac{\mu}{D} = \gamma \frac{q}{k_B T}. \quad (3.10)$$

3.2 CONDIÇÕES DE CONTORNO DO MODELO PNP

Consideramos uma geometria em que duas placas condutoras paralelas de área S cada uma, separadas por uma distância d , com $S \gg d$, entre as quais o líquido isotrópico será inserido. Usando como referência o eixo- z , no sistema cartesiano de coordenadas, diz-se que as placas condutoras estão localizadas em $z = \pm d/2$. Admitimos que o sistema está em equilíbrio termodinâmico e que o líquido possui densidade de íons n_0 uniformemente distribuídos. Nesta condição e admitindo ausência de adsorção seletiva de íons, o líquido é local e globalmente neutro, ou seja, não há trocas de cargas entre o eletrodo e o fluido (localmente neutro) e a variação da quantidade de íons no volume é nula (globalmente neutro). Admita-se, ainda, que apenas um tipo de íon possa se mover no sistema com mobilidade μ ; para essa situação escolheu-se que apenas os íons positivos se movessem. Supõe-se, também, que é aplicada uma diferença de potencial sinusoidal com amplitude V_0 , e frequência $f = \omega/(2\pi)$, tomando o cuidado que esse potencial aplicado seja menor que o potencial térmico em um estado de equilíbrio, ou seja, $V_0 < V_T$, com $V_T = k_B T/q$. No estado de equilíbrio, quando $V_0 = 0$, a densidade de íons que se movem no fluido é $n(z, t) = n_0$. Assim, a conservação do número de partículas implica que

$$\int_{-d/2}^{d/2} n(z, t) dz = n_0 d. \quad (3.11)$$

Quando uma diferença de potencial $V_0 \neq 0$ é aplicada a amostra, a densidade de íons n que se movem difere muito pouco da densidade de íons no equilíbrio n_0 , que pode ser expresso por

$$n(z, t) = n_0 + \delta n(z, t), \quad (3.12)$$

sendo δn a variação da densidade de íons tal que $\delta n(z, t) \ll n_0$. Supomos que o potencial aplicado é do tipo senoidal com amplitude V_0 , ou seja, $V(z, t) = V_0 \exp(i\omega t)$. Da (3.11), levando em conta a (3.12), obtemos

$$\int_{-d/2}^{d/2} \delta n(z, t) dz = 0, \quad (3.13)$$

em que o anular-se da integral acima decorre da neutralização global. A condição de contorno imposta para o potencial nos eletrodos é

$$V(\pm d/2, t) = \pm \frac{V_0}{2} e^{i\omega t}, \quad (3.14)$$

de forma que a diferença de potencial pode ser descrita por $\Delta V = V_0 e^{i\omega t}$. A equação de continuidade é dada por

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial z} j(z, t), \quad (3.15)$$

sendo $j(z, t)$ a densidade de corrente elétrica que atravessa a célula. Porém, do eletromagnetismo sabe-se que

$$\vec{E} = -\vec{\nabla} V \quad \text{e} \quad \vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon},$$

onde, neste caso, $\rho = q [n(z, t) - n_0] = q\delta n(z, t)$ é a densidade de carga, e a equação de Poisson pode ser escrita por

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = -\frac{q}{\varepsilon}(n - n_0) = -\frac{q}{\varepsilon}\delta n, \quad (3.16)$$

em que ε é a constante dielétrica do meio. Agora a densidade de corrente $j(z, t)$ pode ser escrita por

$$\begin{aligned} j(z, t) &= j_{\text{difusão}} + j_{\text{deriva}} \\ &= -D \frac{\partial n}{\partial z} + \mu n E \\ &= -D \frac{\partial n}{\partial z} - \mu n \frac{\partial V}{\partial z}. \end{aligned} \quad (3.17)$$

Usando a relação de Einstein-Smoluchowski modificada, descrita pela relação (3.10), e substituindo (3.16) na (3.15), obtêm-se

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 n}{\partial z^2} + n \frac{\gamma q}{k_B T} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right). \quad (3.18)$$

Fazendo uso da relação (3.12) e tendo em mente que $\delta n \ll n_0$, encontra-se

$$\frac{\partial}{\partial t} (n_0 + \delta n) = D \left[\frac{\partial^2}{\partial z^2} (n_0 + \delta n) + (n_0 + \delta n) \frac{\gamma q}{k_B T} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right]$$

Como n_0 é uma constante e $\delta n \ll n_0$, pode-se negligenciar δn do último termo da relação anterior, que se reduz a

$$\frac{\partial \delta n}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 \delta n}{\partial z^2} + n_0 \frac{\gamma q}{k_B T} \frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right). \quad (3.19)$$

Substituindo a equação de Poisson, descrita por (3.16), na equação (3.19) obtemos

$$\frac{\partial \delta n}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 \delta n}{\partial z^2} - \frac{n_0 \delta n \gamma q^2}{\varepsilon k_B T} \right). \quad (3.20)$$

Ao se aplicar uma voltagem numa célula eletrolítica surgem camadas de íons polarizados na região próxima aos eletrodos. Essa polarização possui um comprimento característico conhecido como comprimento de Debye, que geralmente é da ordem de 10^{-9} m. Para este caso, onde foi suposto que apenas o íons positivo pudessem se mover, o comprimento de Debye é descrito por

$$\Lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon k_B T}{n_0 q^2}}. \quad (3.21)$$

Assim a equação de continuidade (3.20) pode ser reescrita como

$$\frac{\partial \delta n}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 \delta n}{\partial z^2} - \frac{\delta n \gamma}{\Lambda^2} \right).$$

Como o parâmetro γ , introduzido na relação de Einstein-Smoluchowski, é apenas um número real e adimensional ele pode ser colocado no comprimento de Debye, assim o novo comprimento de Debye é

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{\gamma}} \sqrt{\frac{\varepsilon k_B T}{n_0 q^2}} = \sqrt{\frac{\varepsilon k_B T}{n_0 \gamma q^2}}.$$

A que a equação de continuidade se torna

$$\frac{\partial \delta n}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 \delta n}{\partial z^2} - \frac{\delta n}{\lambda^2} \right). \quad (3.22)$$

Impondo que δn possa ser separado em uma parte espacial e outra temporal, de modo que

$$\delta n(z, t) = u(z) e^{i\omega t}, \quad (3.23)$$

e fazendo com que a equação (3.23) seja reescrita por

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (u(z) e^{i\omega t}) &= D \left[\frac{\partial^2}{\partial z^2} (u(z) e^{i\omega t}) - \frac{u(z) e^{i\omega t}}{\lambda^2} \right] \\ i\omega u(z) &= D \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} u(z) - \frac{u(z)}{\lambda^2} \right), \end{aligned} \quad (3.24)$$

obtemos

$$\left(\frac{i\omega}{D} + \frac{1}{\lambda^2} \right) u(z) = \frac{\partial^2}{\partial z^2} u(z), \quad (3.25)$$

que é uma equação diferencial de segunda ordem. Fazendo $\omega_D = D/\lambda^2$, que é conhecida como a frequência circular de Debye, (3.25) se torna

$$\lambda^{-2} \left(\frac{i\omega}{\omega_D} + 1 \right) u(z) = \frac{\partial^2}{\partial z^2} u(z),$$

ou, ainda,

$$\lambda^{-2} (i\Omega + 1) u(z) = \frac{\partial^2}{\partial z^2} u(z), \quad (3.26)$$

onde $\Omega = \omega/\omega_D$ é uma frequência circular adimensional, introduzida para facilitar os cálculos. Para resolver a equação diferencial 3.26 é necessário considerar as condições de contorno para a densidade de corrente. Este trabalho analisou quatro situações diferentes, impondo um tipo de condição de contorno para cada situação.

A primeira condição de contorno é para a situação em que não há trocas de cargas entre os eletrodos e o líquido, ou seja, nenhuma carga do eletrodo interage com a amostra

mutando sua densidade iônica. Essa condição de contorno é conhecida como a de eletrodos bloqueantes, expressa por

$$j(\pm d/2, t) = j_b(\pm d/2, t) = 0. \quad (3.27)$$

A segunda condição de contorno é dita como sendo condição de eletrodos ôhmicos. Como na lei de Ohm, a densidade de corrente é proporcional ao campo elétrico aplicado à amostra na região de contato entre o eletrodo e a amostra, e tal situação é expressa por

$$j(\pm d/2, t) = j_{Oh}(\pm d/2, t) = sE(\pm d/2, t), \quad (3.28)$$

onde s é um número real a ser encontrado e E é o campo elétrico.

A terceira condição de contorno é baseada no modelo de Chang e Jaffé (1952), em que a corrente iônica nos eletrodos é proporcional à variação da densidade volumétrica dos íons na região de interface, em frente os eletrodos (BARBERO; SCALERANDI, 2012). Tal situação é expressa por

$$j(\pm d/2, t) = j_{CJ}(\pm d/2, t) = \kappa(n(\pm d/2, t) - n_0) = \kappa\delta n(\pm d/2, t), \quad (3.29)$$

onde κ é um número real a se determinar e, lembrando, δn é a variação da densidade iônica na amostra.

Por último será analisada uma situação geral, feita pela soma de todas as condições de contorno anteriores, ou seja,

$$\begin{aligned} j(\pm d/2, t) &= j_g(\pm d/2, t) = j_b(\pm d/2, t) = 0 + j_{Oh}(\pm d/2, t) + j_{CJ}(\pm d/2, t) \\ &= 0 + sE(\pm d/2, t) + \kappa\delta n(\pm d/2, t) \\ &= sE(\pm d/2, t) + \kappa\delta n(\pm d/2, t). \end{aligned} \quad (3.30)$$

Observando a ultima condição de contorno, situação geral, pode-se notar que quando os parâmetros κ e s são iguais a zero, obtém-se a condição de contorno de eletrodos bloqueantes; quando $\kappa = 0$ e $s \neq 0$, obtém-se a condição de contorno de eletrodos ôhmicos e, de forma análoga, quando $\kappa \neq 0$ e $s = 0$, tem-se a condição de contorno de Chang-Jaffé. Na sequência será feita a rotina para encontrar a impedância para cada condição de contorno citada acima.

3.2.1 ELETRODOS BLOQUEANTES

Com o intuito de facilitar os cálculos que serão realizados e não carregar muitos termos faz-se a seguinte abreviação

$$b = \frac{1}{\lambda} \sqrt{i\Omega + 1}$$

A solução geral para a equação diferencial (3.26) é dada por

$$u(z) = A \sinh(bz) + B \cosh(bz), \quad (3.31)$$

onde A e B são constantes de integração a serem determinadas mais adiante. Lembrando das seguintes relações $\int_{-d/2}^{d/2} \delta n(z, t) dz = 0$ e $\delta n(z, t) = u(z)e^{\omega t}$, pode-se concluir que

$$\int_{-d/2}^{d/2} u(z) dz = 0,$$

tal que

$$A \int_{-d/2}^{d/2} \sinh(bz) dz + B \int_{-d/2}^{d/2} \cosh(bz) dz = 0. \quad (3.32)$$

Devido a paridade da função, $\int_{-d/2}^{d/2} \cosh bz \neq 0$, e que para a relação anterior possa ser satisfeita, concluímos que $B = 0$, dessa forma

$$u(z) = A \sinh(bz). \quad (3.33)$$

No interior da célula eletrolítica, o potencial resultante pode ser expresso por

$$V(z, t) = \phi(z)e^{\omega t}. \quad (3.34)$$

Da relação (3.16) e da imposição (3.23), pode-se deduzir que

$$\frac{\partial^2}{\partial z^2} \phi(z) = -\frac{q}{\varepsilon} u(z). \quad (3.35)$$

E usando a solução (3.33) na relação acima, obtém-se

$$\phi(z) = -\frac{q}{\varepsilon} \frac{A}{b^2} \sinh(bz) + \beta z, \quad (3.36)$$

onde β é uma constante de integração a ser determinada futuramente junto com A . Usando a condição de contorno (3.14) para o potencial na relação anterior encontra-se:

$$-2\frac{q}{\varepsilon} \frac{A}{b^2} \sinh\left(\pm b \frac{d}{2}\right) \pm \beta d \mp V_0 = 0. \quad (3.37)$$

Substituindo as relações (3.33) e (3.35) na equação da densidade de corrente (3.17), têm-se

$$j(z, t) = -D \left[Ab \cosh(bz) \left(1 - \frac{1}{\lambda^2 b^2}\right) + \beta \right] e^{\omega t}. \quad (3.38)$$

Usando a condição de contorno para eletrodos bloqueante, descrita pela equação (3.27), obtém-se

$$Ab \cosh\left(\pm b \frac{d}{2}\right) \left(1 - \frac{1}{\lambda^2 b^2}\right) + \beta = 0. \quad (3.39)$$

As equações (3.37) e (3.39) formam um sistema a partir do qual é possível encontrar as constantes A e β , que são expressos por

$$A = -\frac{V_0 \varepsilon \lambda (-i + \Omega)}{d \varepsilon \Omega \sqrt{1 + i\Omega} \cosh\left(M \sqrt{1 + i\Omega}\right) - i 2q \lambda^3 \sinh\left(M \sqrt{1 + i\Omega}\right)} \quad (3.40)$$

e

$$\beta = \frac{V_0 \varepsilon \Omega \sqrt{1 + i\Omega} \cosh(M\sqrt{1 + i\Omega})}{d \varepsilon \Omega \sqrt{1 + i\Omega} \cosh(M\sqrt{1 + i\Omega}) - i 2q \lambda^3 \sinh(M\sqrt{1 + i\Omega})} \quad (3.41)$$

sendo $M = d/(2\lambda)$ um comprimento adimensional inserido para facilitar os cálculos. Das equações (3.34) e (3.36) pode-se deduzir o seguinte potencial

$$V(z, t) = \left[-\frac{qA}{\varepsilon b^2} \sinh(bz) + \beta z \right] e^{i\omega t}. \quad (3.42)$$

Substituindo os valores encontrados para A e β em (3.42), obtém-se o potencial elétrico, no interior da célula, para a condição de contorno de eletrodos bloqueantes. Devido ao grande número de termos, não serão apresentados os próximos cálculos, mas serão relatados os procedimentos de como encontrar a impedância elétrica utilizando o modelo PNP para a condição de contorno que está sendo analisada. Então, após a substituição de A e β na equação (3.42), encontra-se o campo elétrico por meio do seguinte cálculo $E(z, t) = -\frac{\partial}{\partial z} V(z, t)$. Por meio do teorema de Gauss é possível determinar a densidade de carga superficial nos eletrodos a partir do campo elétrico, ou seja, $\sigma = -\varepsilon E(\pm d/2, t)$.

A carga elétrica total na superfície dos eletrodos pode ser expressa por $Q = \sigma S$, onde S é a área superficial de cada eletrodo. A corrente elétrica externa do circuito é $I = dQ/dt$. A impedância elétrica de uma célula é definida como $Z = \Delta V/I$. Dessa maneira é possível encontrar a impedância elétrica do sistema, para este caso, usando a condição de contorno de eletrodos bloqueantes. Tal impedância é expressa por

$$Z_B = R_\infty \frac{M\Omega\sqrt{1+i} - i \tanh(M\sqrt{1+i})}{M\Omega(1+i\Omega)^{3/2}}. \quad (3.43)$$

onde foi definido

$$R_\infty = \frac{\lambda^2 d}{\varepsilon D S}. \quad (3.44)$$

Por meio de uma análise dimensional, observa-se que R_∞ possui unidade de resistência, Ohm (Ω). Mais adiante, na figura 3.1, é possível observar como γ atua nas partes, real e imaginária, da impedância Z_B em um intervalo de impedância de 10^0 à 10^7 Hz. Para essas curvas, foram utilizados os valores de 10^{22} m^{-3} para n_0 , $D = 2, 3 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, $80\varepsilon_0$ para ε (sendo ε_0 a permissividade elétrica do vácuo). A referida figura mostra o comportamento da impedância Z_B para alguns valores de γ , podendo-se observar que quando esse parâmetro aumenta, os valores máximos da impedância diminuem.

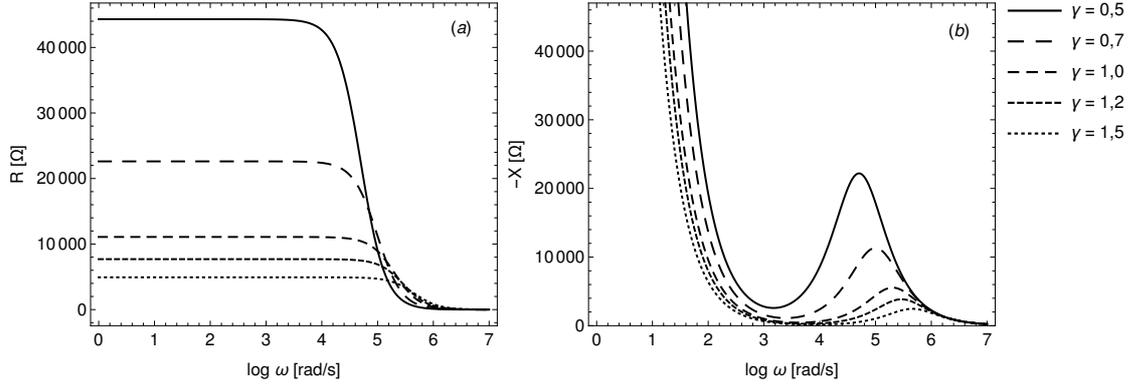
Figura 3.1 – Gráfico da impedância Z_B 

Gráfico com as partes (a) real e (b) imaginária da impedância Z_B , calculada com alguns valores de γ com a condição de contorno para eletrodos bloqueantes.

3.2.2 ELETRODOS ÔHMICOS

Os cálculos para essa situação são muito parecidos com os da seção anterior, mudando apenas a condição de contorno da densidade de corrente nos eletrodos, em que agora é descrito pela condição (3.28). Assim, substituindo (3.28) na densidade de corrente calculada em (3.38), têm-se

$$A \left[\cosh \left(b \frac{d}{2} \right) \left(1 - \frac{1}{\lambda^2 b^2} \right) + \frac{sq}{D\epsilon b^2} \sinh \left(b \frac{d}{2} \right) \right] + \beta \left(1 - \frac{d}{2} \right) = 0,$$

que agora possui o parâmetro s característico da condição de contorno de eletrodos ôhmicos. Fazendo $\omega_c = sq/\epsilon$ e $\Omega_c = \omega_c/\omega_D$, que são introduzidos apenas com o intuito de facilitar os cálculos e ficarem adimensionais, obtemos:

$$A \left[\cosh \left(b \frac{d}{2} \right) \left(1 - \frac{1}{\lambda^2 b^2} \right) + \frac{\Omega_c}{1 + i\Omega} \sinh \left(b \frac{d}{2} \right) \right] + \beta \left(1 - \frac{d}{2} \right) = 0. \quad (3.45)$$

Agora um novo sistema é formado com as equações (3.37) e (3.45), de modo que se podem obter os novos valores de A e β , que são

$$A_O = \frac{2\epsilon V_0 (1 + i\Omega) (\epsilon \Omega_c + \lambda^2 q)}{\lambda q \left[d\epsilon \sqrt{1 + i\Omega} (\Omega_c - i\Omega) \cosh \left(M \sqrt{1 + i\Omega} \right) - 2\lambda (\epsilon \Omega_c + \lambda^2 q) \sinh \left(M \sqrt{1 + i\Omega} \right) \right]} \quad (3.46)$$

e

$$\beta_O = \frac{2\epsilon V_0 \sqrt{1 + i\Omega} (\Omega_c - i\Omega) \cosh \left(M \sqrt{1 + i\Omega} \right)}{d\epsilon \sqrt{1 + i\Omega} (\Omega_c - i\Omega) \cosh \left(M \sqrt{1 + i\Omega} \right) - 2\lambda (\epsilon \Omega_c + \lambda^2 q) \sinh \left(M \sqrt{1 + i\Omega} \right)}, \quad (3.47)$$

Do mesmo modo que na seção anterior, a impedância é calculada por $Z = \Delta V/I$, sendo que a corrente total agora é $I = Sqj_O(\pm d/2, t) + dQ/dt$, onde $j_O(\pm d/2, t) = sE(\pm d/2, t)$ é a condição de contorno para eletrodos bloqueantes, lembrando ainda que s é um número

real a ser encontrado nos ajustes teóricos que serão feitos posteriormente no capítulo 6. Assim,

$$Z_O = R_\infty \frac{M(\Omega - i\Omega_c) \sqrt{1+i} - i(1 - \Omega_c) \tanh(M\sqrt{1+i\Omega})}{M(\Omega - i\Omega_c)(1+i\Omega)^{3/2}}. \quad (3.48)$$

Usando os mesmos valores dos parâmetros da seção anterior, porém, nesta situação, $\gamma = 1$ e, ainda, variando os valores de s , foi possível obter as curvas apresentadas na figura 3.2 para as partes, real e imaginária, da impedância para eletrodos ôhmicos Z_O . Note que para $s = 0$, a curva apresentada é a mesma para eletrodos bloqueantes, porém, quando $s \neq 0$, surge um novo platô para a parte real e um segundo mínimo para a parte imaginária, mais especificamente, na região de baixa frequência.

Figura 3.2 – Gráfico da impedância Z_O

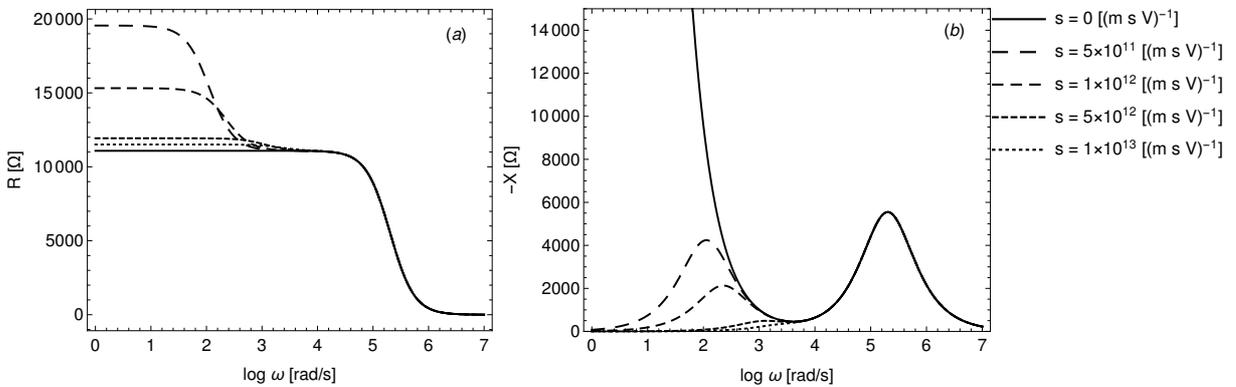


Gráfico com as partes (a) real e (b) imaginária da impedância Z_O , calculada com $\gamma = 1$ e alguns valores de s usando a condição de contorno para eletrodos ôhmicos.

3.2.3 CONDIÇÃO DE CONTORNO DE CHANG-JAFFÉ

A condição de contorno de Cheng-Jaffé para a densidade de corrente é expressa pela equação (3.29). De modo análogo aos das seções anteriores, substituindo essa condição de contorno na densidade de corrente (3.38), obtém-se

$$A \left[\frac{\omega_k}{\lambda \omega_D} \sinh \left(b \frac{d}{2} \right) + b \cosh \left(b \frac{d}{2} \right) \left(1 - \frac{1}{\lambda^2 b^2} \right) \right] + \beta = 0$$

onde foi imposto que $\omega_k = \kappa/\lambda$, fazendo uma análise dimensional verifica-se que ω_k possui unidade de frequência, Hz, e ainda pode-se fazer $\Omega_k = \omega_k/\omega_D$, de modo a se escrever essa razão em uma forma adimensional, assim

$$A \left[\frac{\Omega_k}{\lambda} \sinh \left(b \frac{d}{2} \right) + b \cosh \left(b \frac{d}{2} \right) \left(1 - \frac{1}{\lambda^2 b^2} \right) \right] + \beta = 0. \quad (3.49)$$

Novamente é formado um sistema de equações, mas agora os componentes são as equações (3.37) e (3.49). Resolvendo esse sistema de equações, obtêm-se os novos valores de A e β ,

que são

$$A_{CJ} = \frac{\varepsilon \lambda V_0 (1 + i\Omega)}{i d \varepsilon \Omega \sqrt{1 + i\Omega} \cosh \left(M \sqrt{1 + i\Omega} \right) + (2q\lambda^3 + d\varepsilon \Omega_k (1 + i\Omega)) \sinh \left(M \sqrt{1 + i\Omega} \right)} \quad (3.50)$$

e

$$\beta_{CJ} = \frac{\varepsilon V_0 \left(\Omega_k (1 + i\Omega) \sinh \left(M \sqrt{1 + i\Omega} \right) + i\Omega \sqrt{1 + i\Omega} \cosh \left(M \sqrt{1 + i\Omega} \right) \right)}{i d \varepsilon \Omega \sqrt{1 + i\Omega} \cosh \left(M \sqrt{1 + i\Omega} \right) + (2q\lambda^3 + d\varepsilon \Omega_k (1 + i\Omega)) \sinh \left(M \sqrt{1 + i\Omega} \right)} \quad (3.51)$$

A corrente elétrica para essa condição de contorno é $I = qk(n - n_0)S + dQ/dt$ ou ainda, $I(t) = qk\delta nS + dQ/dt$. Realizando os mesmos cálculos das seções anteriores, a impedância elétrica, neste caso, é descrita por

$$Z_{CJ} = R_\infty \frac{M\Omega\sqrt{1+i\Omega} - i(1 + M\Omega_k(1+i\Omega)) \tanh \left(M\sqrt{1+i\Omega} \right)}{M(1+i\Omega) \left(\Omega\sqrt{1+i\Omega} - i\Omega_k(1+i\Omega) \tanh \left(M\sqrt{1+i\Omega} \right) \right)}. \quad (3.52)$$

Como nas seções anteriores, a figura 3.3 mostra os gráficos das partes, real e imaginária, da impedância Z_{CJ} , cuja condição de contorno utilizada foi a de Chang-Jaffé. É possível observar um comportamento análogo ao da impedância com eletrodos bloqueante Z_O . Fisicamente as duas condições de contorno são diferentes, porém são matematicamente semelhantes; observa-se também que, quando $\kappa = 0$, obtém-se a curva de eletrodos bloqueantes e, ao se aumentar o valor de κ , diminui-se o valor da resistência de platô da parte real, como ocorre na situação de eletrodos ôhmicos.

Figura 3.3 – Gráfico da impedância Z_{CJ}

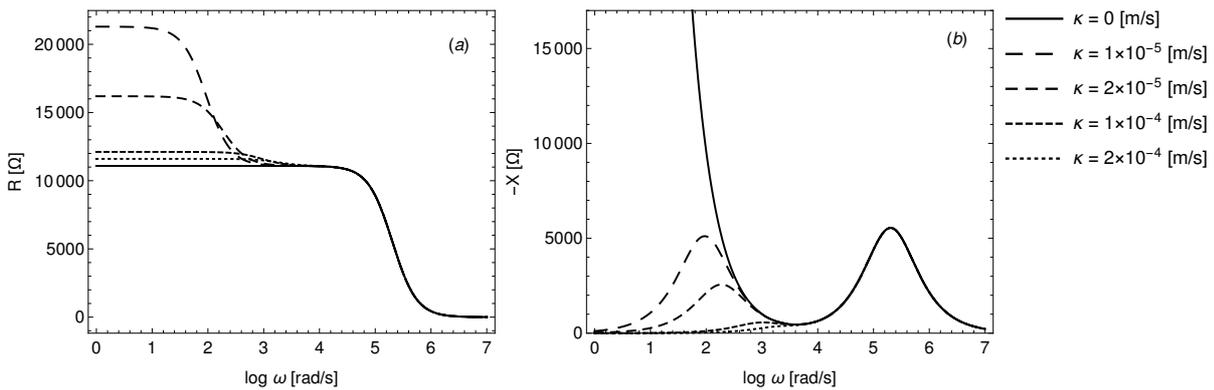


Gráfico com as partes (a) real e (b) imaginária da impedância Z_{CJ} , calculada com $\gamma = 1$ e alguns valores de κ usando a condição de contorno de Chang-Jaffé.

3.2.4 CONDIÇÃO DE CONTORNO GERAL

Aqui está uma das inovações desta tese. A adição do parâmetro γ na relação de Einstein-Smoluchowski faz com que esse cálculo seja inédito na literatura. O cálculo da

impedância elétrica nesta situação é o mesmo das seções anteriores, mas agora é feito com a soma de todas as outras condições de contorno, como é representado na condição (3.30).

Substituindo tal condição na equação da densidade de corrente descrita por (3.28), verifica-se que

$$Ab \left[\left(1 - \frac{1 + \Omega_c}{1 + i\Omega} \right) \cosh \left(b \frac{d}{2} \right) + \frac{\Omega_k}{\sqrt{1 + i\Omega}} \sinh \left(b \frac{d}{2} \right) \right] + \beta \left(1 + \frac{\varepsilon \Omega_c}{q \lambda^2} \right) = 0. \quad (3.53)$$

Com as equações (3.37) e (3.53) é possível montar, novamente, um sistema de equações para encontrar os valores de A e β , que, para a condição de contorno aqui analisada, são dados por

$$A_g = \frac{\varepsilon V_0 (1 + i\Omega) (\varepsilon \Omega_c + \lambda^2 q)}{\lambda q (d \varepsilon \sqrt{1 + i\Omega} (\Omega_c - i\Omega) \cosh(M \sqrt{1 + i\Omega}) - (2\lambda^3 q + \varepsilon (2\lambda \Omega_c + d \Omega_k (1 + i\Omega))) \sinh(M \sqrt{1 + i\Omega}))} \quad (3.54)$$

e

$$\beta_g = - \frac{\varepsilon V_0 (\sqrt{1 + i\Omega} (\Omega_c + i\Omega) \cosh(M \sqrt{1 + i\Omega}) + \Omega_k (1 + i\Omega) \sinh(M \sqrt{1 + i\Omega}))}{d \varepsilon \sqrt{1 + i\Omega} (\Omega_c - i\Omega) \cosh(M \sqrt{1 + i\Omega}) - (2\lambda^3 q + \varepsilon (2\lambda \Omega_c + d \Omega_k (1 + i\Omega))) \sinh(M \sqrt{1 + i\Omega})}. \quad (3.55)$$

Portanto, a impedância geral Z_g é expressa por

$$Z_g = R_\infty \frac{M (\Omega_c + i\Omega) \sqrt{1 + i\Omega} + (1 - \Omega_c + M \Omega_k (1 + i\Omega)) \tanh(M \sqrt{1 + i\Omega})}{M (1 + i\Omega)^{3/2} [\Omega_c + i\Omega + \Omega_k \sqrt{1 + i\Omega} \tanh(M \sqrt{1 + i\Omega})]}. \quad (3.56)$$

Na figura 3.4 é possível observar o comportamento das partes, real e imaginária, para a impedância usando a condição de contorno geral.

Figura 3.4 – Gráfico da impedância Z_g

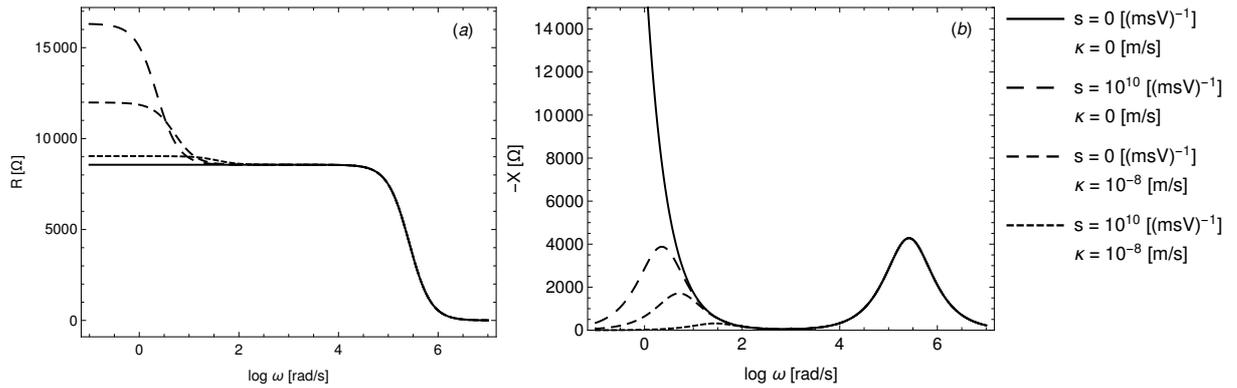


Gráfico com as partes (a) real e (b) imaginária da impedância Z_g , calculada com $\gamma = 1$ e alguns valores de κ e s usando a condição de contorno geral.

Nota-se que, quando $s = 0$ e $\kappa = 0$, recupera-se a curva com a condição de contorno dos eletrodos bloqueantes. De modo semelhante, quando $s \neq 0$ e $\kappa = 0$, têm-se a curva para a condição de contorno para eletrodos ôhmicos e, seguindo com a linha de raciocínio, quando $s = 0$ e $\kappa \neq 0$ obtém-se o gráfico com a condição de contorno de Chang-Jaffé. Para a situação em que s e κ são diferentes de zero aparece uma curva com a junção das

duas últimas condições de contorno, que possui valores menores tanto pra parte real tanto pra parte imaginária, ou seja, é uma combinação das condições de contorno de eletrodos ôhmicos e de Chang-Jaffé (ANDRADE et al., 2016a). A tabela 3.1 resume todos os casos particulares da equação da impedância (3.56), como explicado acima.

Tabela 3.1 – Condição de contorno resultante de acordo com os parâmetros usados.

Parâmetros		Condição
$s = 0$	$\kappa = 0$	Eletrodos bloqueantes
$s \neq 0$	$\kappa = 0$	Modelo ôhmico
$s = 0$	$\kappa \neq 0$	Modelo de Chang-Jaffé
$s \neq 0$	$\kappa \neq 0$	Chang-Jaffé + ôhmico

Mais adiante, no capítulo 5, serão feitas algumas análises de caráter teórico. No capítulo 6, será feita uma comparação entre medidas experimentais de água com as curvas teóricas da equação (3.56), descrita neste capítulo.

4 MODELO OSCILADOR HARMÔNICO

Este capítulo tem como intuito comparar dois sistemas distintos, um elétrico, formado por um circuito RLC alimentado por uma fonte de ca, e outro mecânico, formado pelo movimento oscilatório de um íon em um fluido na presença de um campo elétrico externo. Ambos os sistemas são osciladores harmônicos amortecidos e forçados, sendo esta a segunda inovação apresentada nesta tese, como será descrito mais adiante. O objetivo é fazer uma analogia do modelo mecânico com o modelo de circuito elétrico idealizado e, principalmente, mostrar qual seria o análogo mecânico para o CPE.

A ideia dessa comparação tem como base o artigo publicado em 2006 por H. Sanabria e colaboradores (SANABRIA; MILLER, 2006). Nesse artigo, o autor compara o modelo de um circuito elétrico idealizado com um modelo mecânico de oscilador harmônico amortecido e forçado (como num sistema massa-mola). Para isso, os autores usaram medidas de espectroscopia de impedância de alguns fluidos iônicos, no caso, soluções de água e alguns sais. O artigo mostra que os melhores ajustes experimentais são feitos quando se replica um oscilador pra cada tipo de íon.

Neste capítulo serão feitas comparações parecidas com as de Sanabria e Miller, usando o modelo elétrico e o modelo mecânico. Entretanto, aqui será usado um modelo com apenas um oscilador harmônico amortecido e forçado, porém modificado, ao invés de um oscilador para cada tipo de íon da solução.

4.1 OSCILADOR HARMÔNICO AMORTECIDO E FORÇADO

O movimento de um íon de carga q e massa m , na presença de um campo elétrico externo $E(t)$, num modelo de oscilador harmônico amortecido e forçado, é governado pela seguinte equação diferencial (JACKSON, 1999; SANABRIA; MILLER, 2006):

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{c}{m} \frac{dx}{dt} + \frac{k}{m}x = \frac{F}{m}$$

ou

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \zeta \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = \frac{q}{m} E(t), \quad (4.1)$$

onde x é o deslocamento do íon, $\omega_0 = \sqrt{k/m}$ é a frequência natural de ressonância, sendo k uma constante elástica, e $\zeta = c/m$ é um termo ligado a forças dissipativas, como a viscosidade ρ do fluido. Da lei de Coulomb sabe-se que o módulo da força elétrica é $F_e = qE$. Para pequenas amplitudes de uma tensão alternada, o campo elétrico aplicado pode ser expresso por $E(t) = E_0 e^{i\omega t}$. Deste modo, pode-se supor que a solução da equação

(4.1) é dada pela forma geral $x(t) = x_0 e^{i\omega t}$. Assim, o resultado de (4.1), em termos da frequência, é

$$(\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\zeta) x_0 = \frac{q}{m} E_0,$$

ou, ainda,

$$x_0 = \frac{q}{m} \frac{E_0}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\zeta}. \quad (4.2)$$

A densidade de corrente nesse modelo é dada por

$$J = \frac{n_0 q}{V} \frac{dx}{dt}, \quad (4.3)$$

onde n_0 é a densidade de íons, $V = dS$ é o volume da amostra, sendo d a espessura e S a área superficial. Nesta densidade de corrente, a corrente de deslocamento não está sendo considerada, e o motivo será explorado mais adiante. Fazendo $J = J_0 e^{i\omega t}$ e usando a mesma solução para a equação (4.1), tem-se

$$J_0 = \frac{i\omega\sigma_m}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\zeta} E_0, \quad (4.4)$$

em que $\sigma_m = n_0 q^2 / mV$. Com essa solução é possível escrever a condutividade complexa da seguinte forma

$$\sigma^*(\omega) = \frac{J_0}{E_0} = \frac{i\omega\sigma_m}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\zeta} \quad (4.5)$$

e

$$Y^* = \frac{S}{d} \sigma^* = \frac{S}{d} \frac{i\omega\sigma_m}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\zeta}, \quad (4.6)$$

onde Y^* é a admitância complexa. Com as equações acima, podem-se obter as partes, real, σ' , e imaginária, σ'' , da condutividade complexa, σ^* , que são, respectivamente,

$$\sigma'(\omega) = \frac{\sigma_m \zeta \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) + \zeta^2 \omega^2} \quad (4.7)$$

e

$$\sigma''(\omega) = \frac{\sigma_m \omega (\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2) + \zeta^2 \omega^2}. \quad (4.8)$$

As características principais do espectro de condutividade podem ser obtidas por meio da condutância, que é a parte real da admitância, $G = \text{Re}[Y]$, e da susceptância, que é a parte imaginária da admitância, $B = \text{Im}[Y]$, respectivamente, dadas por

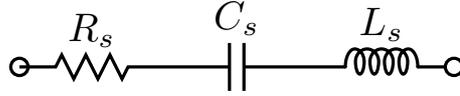
$$G(\omega) = \frac{S}{d} \frac{\sigma_m \zeta \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) + \zeta^2 \omega^2} \quad (4.9)$$

e

$$B(\omega) = \frac{S}{d} \frac{\sigma_m \omega (\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2) + \zeta^2 \omega^2}. \quad (4.10)$$

Esse modelo simples de oscilador amortecido e forçado, representado pelas equações (4.9) e (4.10), é, também, o análogo mecânico do circuito RLC, que está representado na figura 4.1, cujo comportamento é governado pela clássica equação diferencial da carga $q(t)$:

Figura 4.1 – Circuito RLC em série



Circuito RLC formado por um resistor, um indutor e um capacitor ligados em série.

$$L_s \frac{d^2 q}{dt^2} + R_s \frac{dq}{dt} + \frac{q}{C_s} = v(t)$$

ou

$$\frac{d^2 q}{dt^2} + \zeta_E \frac{dq}{dt} + \omega_0^2 q = \frac{v(t)}{L_s} \quad (4.11)$$

onde, como no caso mecânico, $\zeta_E = R_s/L_s$ é o termo ligado à dissipação de energia e $\omega_0 = \sqrt{1/(L_s C_s)}$ é a frequência natural de ressonância. Como foi visto no capítulo 2 equação (2.30), a impedância elétrica do circuito representado na figura 4.1, pode ser expressa por:

$$Z = R_s + \imath \left(\omega L_s - \frac{1}{\omega C_s} \right). \quad (4.12)$$

ou ainda, pelas partes, real e imaginária, da admitância elétrica, $Y_E^* = 1/Z$, respectivamente expressas por

$$G_E = \frac{R_s (\omega C_s)^2}{(1 - \omega^2 C_s L_s)^2 + R_s^2}$$

e

$$B_E = -\frac{\omega C_s (\omega^2 C_s L_s - 1)}{\omega^2 C_s^2 (\omega^2 L_s^2 + R_s^2) - 2\omega^2 C_s L_s + 1}.$$

Desse modo, as equações acima podem ser comparadas com as equações (4.9) e (4.10) que representam o modelo mecânico.

Uma das estratégias apresentadas por Sanabria e Miller (SANABRIA; MILLER, 2006) usa o modelo de oscilador amortecido e forçado, como foi visto anteriormente neste capítulo (equação 4.1), porém eles consideraram a contribuição de cada íon presente na solução (em um sistema de multicomponentes) para a condutividade de amostras com altas concentrações. Para isso é necessário considerar uma condutividade de corrente contínua, σ_{cc} , que normaliza a condutividade total da amostra, assim

$$\sigma_T^* = \sigma_{cc} + \sum_i \sigma_i^*. \quad (4.13)$$

De modo que as partes real e imaginária da condutividade complexa, σ_T^* , possam ser reescritas, respectivamente, por

$$\sigma_i'(\omega) = \sigma_{mi} \frac{\zeta \omega^2}{(\omega_{0i}^2 - \omega^2)^2 + \zeta_i^2 \omega^2} \quad (4.14)$$

e

$$\sigma_i''(\omega) = \sigma_{mi} \frac{\omega (\omega_{0i}^2 - \omega^2)}{(\omega_{0i}^2 - \omega^2)^2 + \zeta_i^2 \omega^2}, \quad (4.15)$$

onde $\sigma_{mi} = n_{0i}q_i^2/mV$, com $i = 1, 2$ para cada tipo de íon. Com esse modelo é possível produzir bons ajustes em dados experimentais de amostras com altas concentrações, tendo em vista a presença de camadas de óxidos nas superfícies dos eletrodos (SANABRIA; MILLER, 2006). Por outro lado, é possível obter um bom ajuste dos dados experimentais sem considerar a contribuição de uma condutividade extra ou um modelo multicomponente. Para isso, na próxima seção, será proposto um modelo de oscilador amortecido modificado, que leva em conta, de forma geral, os efeitos de superfície.

4.2 CIRCUITO MISTO COM CPE

O modelo de circuito equivalente formado por um circuito RLC em série juntamente com um CPE, também em série, como é mostrado na figura 4.2, é um modelo que leva em conta o efeito de polarização próxima aos eletrodos na região de baixa frequência. Para soluções iônicas, um dos motivos desse comportamento à baixa frequência, é devido a uma interação entre o eletrodo e o eletrólito, cuja impedância possui a seguinte forma:

Figura 4.2 – Circuito RLC com CPE em série



Circuito RLC com CPE formado por um resistor, um indutor, um capacitor e um elemento de fase constante ligados em série.

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A(i\omega)^p}, \quad (4.16)$$

onde A e $0 \leq p \leq 1$ são duas constantes e Z_{CPE} é conhecida como elemento de fase constante. Para esse circuito, a impedância elétrica total é:

$$Z = R_s + i\omega L_s + \frac{1}{i\omega C_s} + \frac{1}{A(i\omega)^p}. \quad (4.17)$$

Façamos uma simplificação, escrevendo uma capacitância equivalente como segue:

$$\frac{1}{C_{eq}} = \frac{1}{C_s} + \frac{1}{A(i\omega)^{p-1}},$$

de forma que a impedância final possa ser reescrita da seguinte maneira

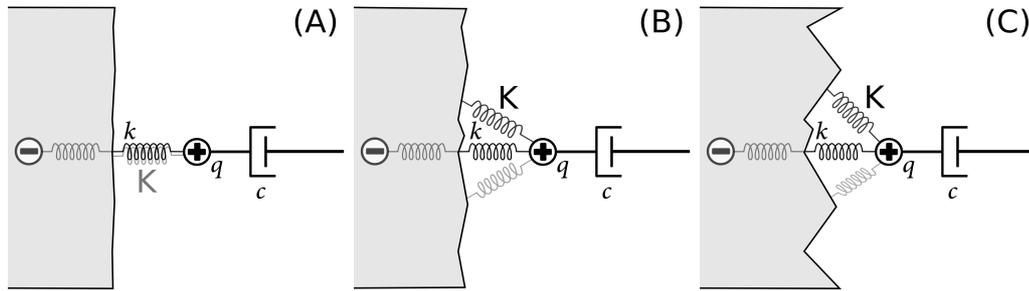
$$Z = R_s + i\omega L_s + \frac{1}{i\omega C_{eq}}. \quad (4.18)$$

Com a equação (4.18) é possível obter boa concordância, apenas na parte de baixa frequência, com dados experimentais de espectroscopia de impedância de soluções iônicas.

4.3 OSCILADOR HARMÔNICO AMORTECIDO MODIFICADO

Um modelo de oscilador harmônico amortecido modificado (OHAM) pode ser obtido considerando a adição de um elemento oscilante em paralelo com o modelo de oscilador amortecido usual, como mostra a figura 4.3. Este termo destina-se a explicar as interações entre a superfície do eletrodo com a amostra analisada (FREIRE; ANDRADE, 2016), como será discutido posteriormente. Considerando duas molas ao invés de apenas uma, o termo ω_0^2 torna-se agora $\omega_0^2 + \omega_k^2$.

Figura 4.3 – Modelo análogo mecânico.



(A) Modelo de oscilador harmônico amortecido simples com a adição de uma mola em paralelo. (B) Modelo de oscilador harmônico amortecido modificado, com um termo de superfície, representado pelo parâmetro de elasticidade efetiva K . (C) Detalhes da superfície ilustrando suas não-homogeneidades.

Doravante, admitiremos que $\omega_k^2 = \omega_s/(\imath\omega)^{\alpha-1}$, e ainda $\zeta_s = c/m$, $\omega_0 = k/m$ e $\omega_s = K/m$, onde, ω_k depende da frequência e c é um coeficiente de amortecimento. Com isso, a equação diferencial desse sistema é expressa por

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \zeta_s \frac{dx}{dt} + (\omega_0^2 + \omega_k^2) x = \frac{q}{m} E(t). \quad (4.19)$$

Seguindo os mesmos passos que conduziram da equação (4.1) até a equação (4.5) e levando em conta a adição de uma mola em paralelo (figura 4.3), pode-se reescrever a solução para a condutividade complexa na seguinte forma

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_m \frac{\imath\omega}{\imath\zeta_s\omega - \omega^2 + \omega_0^2 + \omega_s(\imath\omega)^{\alpha-1}} \quad (4.20)$$

que fornece uma admitância complexa expressa por

$$Y^*(\omega) = \frac{S}{d} \sigma_m \frac{\imath\omega}{\imath\zeta_s\omega - \omega^2 + \omega_0^2 + \omega_s(\imath\omega)^{\alpha-1}}. \quad (4.21)$$

Com base nesse cálculo, o modelo permite introduzir um análogo mecânico para a impedância, ou seja, uma resposta mecânica global análoga à resposta elétrica tipicamente característica de um circuito elétrico, responsável pela impedância. Tal resposta mecânica seria a "amortecitência", com a forma

$$O(\omega) = \omega m + c + \frac{k}{\imath\omega} + \frac{K}{(\imath\omega)^\alpha}. \quad (4.22)$$

Definindo um parâmetro elástico equivalente, que é dependente da frequência, dado por

$$K_{eq} = \left[k + \frac{K}{(i\omega)^{\alpha-1}} \right], \quad (4.23)$$

a "amortecitência" pode ser reescrita na forma

$$O(\omega) = i\omega m + c + \frac{1}{i\omega} K_{eq}, \quad (4.24)$$

que é uma solução estruturalmente parecida com a equação (4.18), sendo esta a analogia comentada no início deste capítulo.

4.4 MODELO OHAM COMPARADO COM CIRCUITO MISTO USANDO CPE

Por meio das operações descritas na seção anterior, a resposta mecânica desse modelo de OHAM pode ser transformada em uma resposta equivalente à impedância elétrica de um circuito por meio de uma expressão do tipo $Z_{osc} = \beta O$, ou seja,

$$Z_{osc} = \beta \left[i\omega m + c + \frac{1}{i\omega} K_{eq} \right] \quad (4.25)$$

na qual o fator de proporcionalidade, β , é

$$\beta = \frac{S}{d} \frac{V}{n_0 q^2} = \frac{S^2}{n_0 q^2} = \frac{1}{n_0} \left(\frac{1}{\sigma_s} \right)^2 \quad (4.26)$$

e σ_s é a densidade superficial de carga. Essa correspondência é útil porque, ao se obter um bom ajuste usando o modelo de circuito equivalente, juntamente com o elemento de fase constante, o mesmo ajuste é obtido com o modelo OHAM, apenas usando o fator de conversão β . Isso quer dizer que, quando se conhece R_s , L_s , C_s , A e p pode-se facilmente obter γ , m , ω_0 , ω_s e $\alpha = p$. Assim é possível comparar o modelo mecânico com o elétrico, como pode-se observar na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Comparação entre os modelos mecânico e elétrico

Mecânico		Elétrico
x	\Leftrightarrow	q
m	\Leftrightarrow	L_s
c	\Leftrightarrow	R_s
k	\Leftrightarrow	$1/C_s$
K	\Leftrightarrow	$1/A$
α	\Leftrightarrow	p

Por meio de uma simples análise dimensional da equação da impedância elétrica (4.17), as dimensões de ωL são $[C]/[m^2]$ no sistema SI. Por outro lado, as unidades da

equação (4.1) são $[m]/[s^2]$. Assim, faz-se necessário introduzir um fator de conversão, β , entre os modelos elétrico e mecânico. Tal fator possui dimensões de $([C]/[m])^2$, que são as dimensões de uma densidade de carga superficial ao quadrado.

Empregando um procedimento parecido com o que foi feito para se obter o análogo mecânico de uma reatância capacitiva de um circuito RLC, com o modelo de oscilador harmônico, pode-se encontrar uma quantidade na forma

$$O_k = \frac{k}{i\omega}, \quad (4.27)$$

que pode ser considerada como um tipo de "reatância restauradora". O mesmo procedimento pode ser feito para a impedância de CPE e obtêm-se

$$O_K = \frac{K}{(i\omega)^\alpha}. \quad (4.28)$$

Desta forma, os efeitos, devido à impedância de CPE em um circuito elétrico, podem ser reproduzidos no modelo análogo mecânico pela simples adição de molas que governam o comportamento superficial do sistema, como pode-se observar na figura 4.3. Em torno disso, a partir de um ponto de vista fenomenológico, o modelo mecânico também traz alguma influência na estrutura da superfície (dos eletrodos) na resposta do espectro de impedância da amostra.

4.5 A DENSIDADE DE CORRENTE DE DESLOCAMENTO

Adicionando a contribuição da densidade de corrente de deslocamento na equação (4.3), de modo que possa ser reescrita por

$$J_c = \frac{n_0 q dx}{V dt} + \varepsilon \frac{dE}{dt} \quad (4.29)$$

a expressão da admitância complexa, eq. (4.21), pode ser modificada com a presença do termo $i\omega\varepsilon$, que reflete o comportamento na região de alta frequência

$$Y_c^* = \frac{S}{d} \sigma_m \frac{i\omega}{i\zeta_s \omega - \omega^2 + \omega_0^2 + \omega_s (i\omega)^{1-\alpha}} + i\omega\varepsilon \frac{S}{d} \quad (4.30)$$

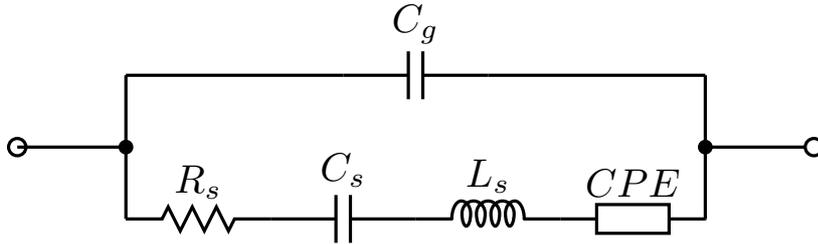
ou

$$Y_c^* = \frac{1}{Z_{osc}} + i\omega\varepsilon \frac{S}{d}, \quad (4.31)$$

onde $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$ é a permissividade absoluta, sendo ε_r a permissividade relativa da amostra investigada e $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ F/m a permissividade do vácuo. Em geral, para medidas de espectroscopia de impedância da água pura a temperatura ambiente, a contribuição da corrente de deslocamento na admitância complexa fica significativa em frequências acima de 10MHz, sendo que a permissividade fica em torno de $80\varepsilon_0$ (MALMBERG; MARYOTT,

1956). Por essa razão, a densidade corrente de deslocamento é negligenciada em (4.3), visto que seu comportamento não afeta a admitância na região de baixa frequência, e os termos de superfície são cruciais para a interpretação dos dados experimentais nessa região de frequência. A adição do termo de corrente de deslocamento na densidade de corrente total é obrigatória do ponto de vista físico, mas não altera o modelo análogo mecânico, proposto neste capítulo, que leva em conta, de forma cuidadosa, a resposta elétrica da amostra (FREIRE; ANDRADE, 2016). Quando se leva em consideração a corrente de deslocamento, é o mesmo que adicionar um capacitor geométrico, $C_g = \epsilon S/d$, em paralelo com todos os componentes do circuito representado na figura 4.2, como foi feito na figura 4.4. Como o nome já diz, o capacitor geométrico surge devido à forma com que a célula eletrolítica foi construída, levando em consideração a área superficial dos eletrodos, a distância entre eles e a constante dielétrica do meio em investigação. O que implica, para o análogo mecânico, adicionar uma mola, k_g , em série com todos os elementos da figura 4.3. Desta forma, a impedância elétrica e a amortância podem ser reescritas, respectivamente, como

Figura 4.4 – Circuito RLC em série com um capacitor geométrico, C_g , em paralelo



Circuito RLC formado por um resistor, R_s , um indutor, L_s , e um capacitor, C_s , ligados em série e em paralelos a um capacitor geométrico, C_g .

$$Z = \frac{i\omega C_s - A(i\omega)^p (1 + \omega C_s (\omega L_s - iR_s))}{\omega (\omega C_g C_s + iA(i\omega)^p (C_s + C_g (1 + \omega C_s (\omega L_s - iR_s))))}. \quad (4.32)$$

e

$$O = \frac{Kk_g\omega + k_g(i\omega)^\alpha (\omega(c + im\omega) - ik)}{\omega ((i\omega)^\alpha (\omega(ic - m\omega) + k + k_g) + iK\omega)}. \quad (4.33)$$

No juste teórico, todo o procedimento é notavelmente simples: um circuito elétrico equivalente (como o da figura 4.4) é usado para ajustar os dados experimentais e, a partir dos melhores parâmetros obtidos no ajuste, encontram-se as informações sobre as propriedades mecânicas da amostra, principalmente nesses sistemas na presença de um único tipo de íon. Além disso, observa-se que o procedimento pode ser aplicado a qualquer tipo de circuito elétrico, em série ou paralelo, modificando ou estendendo o modelo mecânico correspondente, com a inclusão de componentes de massa ou de superfície, como ilustrado na figura 4.3. Este tipo de abordagem pode aumentar a possibilidade de análise de dados

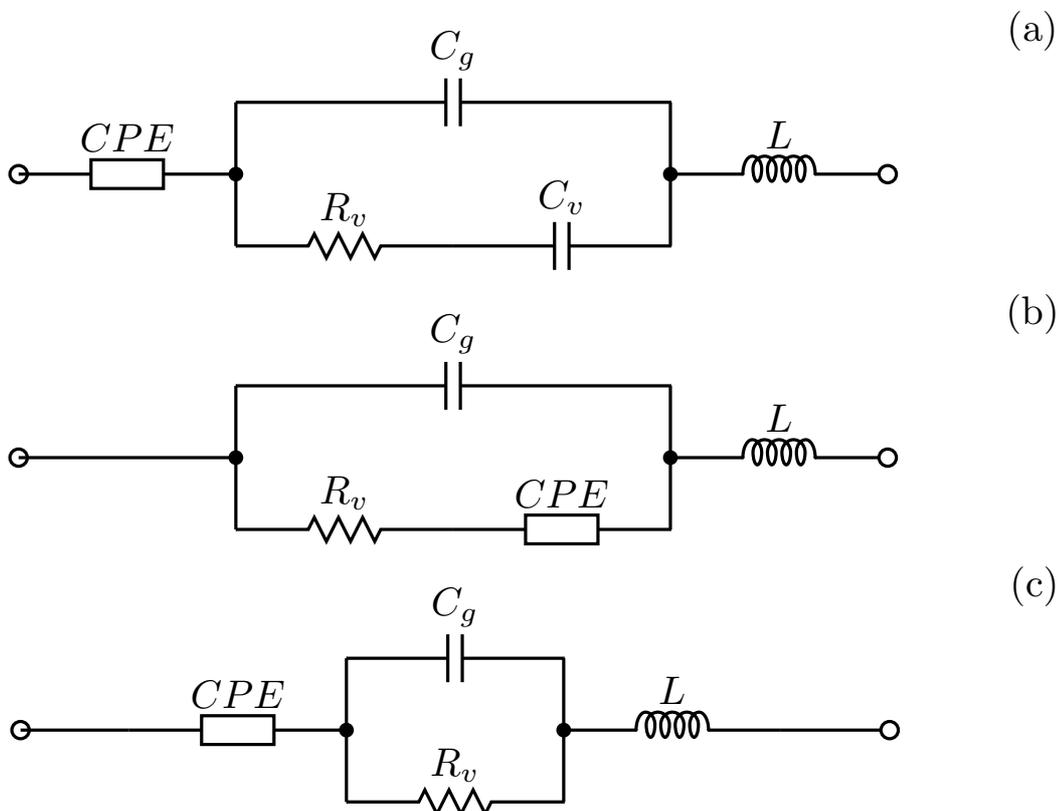
experimentais complicados em que os efeitos de superfície são pronunciados no domínio de baixa frequência. Os ajustes dos dados experimentais usando o modelo mecânico serão feitos no capítulo 6 desse trabalho.

5 RESULTADOS TEÓRICOS

5.1 MODELO DE CIRCUITOS EQUIVALENTES

Nesta seção apresentamos os resultados teóricos obtidos para a análise com modelo de circuito equivalente. Tais análises foram feitas com três circuitos elétricos diferentes, os mesmos que foram usados no trabalho de Andrade e colaboradores (2016b). Na figura 5.1, estão representados os diagramas elétricos dos circuitos usados nesta análise.

Figura 5.1 – Esquema elétrico dos circuitos analisados



Três modelos de circuitos usados nas análises. (a) é um circuito baseado no modelo de Debye ligado em série com um CPE; (b) também é o circuito baseado no modelo de Debye, porém o CPE está no lugar do capacitor C_v do circuito anterior; o circuito observado em (c) representa, de modo simples, o comportamento na interface eletrodo-amostra. O indutor L , em série com todos os circuitos, é devido a uma indutância parasita dos cabos e conexões entre o porta-amostra e o equipamento de medida.

O circuito 1 (figura 5.1-a) é um circuito proposto por Cole e Cole (1941) usando a teoria de Debye para modelos com um único tempo de relaxação. Esse circuito é composto por um capacitor geométrico, C_g , e está relacionado com a capacitância formada pela geometria do porta-amostra; ele ainda é proporcional à constante dielétrica do meio ϵ , ou seja, $C_g = \epsilon_0 \epsilon S/d$. Esse capacitor está ligado em paralelo à uma associação em série de um

resistor R_v e um capacitor C_v . O resistor está relacionado com a condutividade iônica no volume da amostra, e o capacitor C_v está relacionando com a formação da dupla camada devido à polarização dos íons em frente aos eletrodos. O indutor L , em série com todos os circuitos, deve-se a uma indutância parasita dos cabos e conexões entre o aparelho de medida e a célula contendo a amostra.

O comportamento da impedância na região de interface eletrodo-amostra é representado pelo CPE. Como visto no capítulo 2, a impedância do CPE é descrita por $Z_{CPE} = 1/(A(i\omega)^\alpha)$, onde A e α são constantes. A impedância total deste circuito é dada por

$$Z_{t1} = Z_{CPE} + \frac{1 + i\omega R_v C_v}{i\omega (C_g + C_v) - R_v C_v C_g \omega^2} + i\omega L. \quad (5.1)$$

Alguns trabalhos, voltados para a investigação da resposta do meio devido a um campo elétrico externo, usam o CPE para descrever uma característica capacitiva não-ideal na camada superficial (BRUG et al., 1984; HSU; MANSFELD, 2001). Isso é equivalente a dizer que, na camada superficial, devido ao confinamento dos íons, as propriedades físicas do meio são diferentes daquelas na região do volume da amostra. Neste caso, o circuito elétrico equivalente da célula é o que é mostrado na figura 5.1-(b). A impedância do CPE agora está encarregada em descrever a formação da dupla camada na superfície. Esse circuito é composto pelo CPE em série com um resistor de volume R_v e ambos estão em paralelo com o capacitor geométrico C_v . A impedância total deste circuito é expressa por

$$Z_{t2} = \frac{R_v + Z_{CPE}}{1 + i\omega C_g (R_v + Z_{CPE})} + i\omega L. \quad (5.2)$$

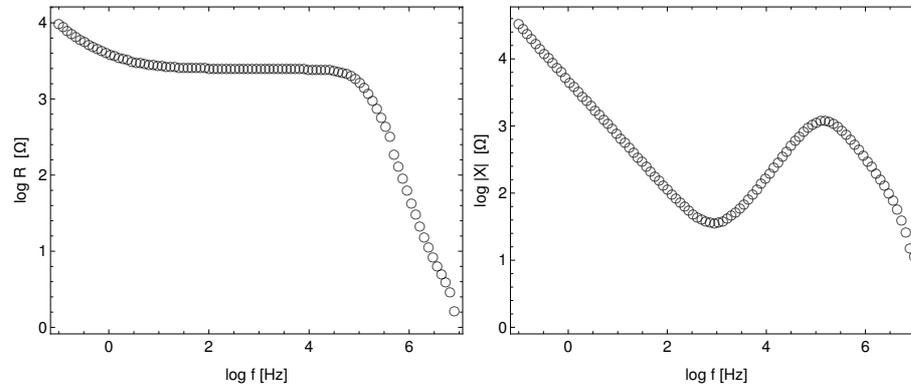
Uma descrição simplória do que ocorre quando a célula é submetida a uma tensão externa pode ser obtida, para a região de alta frequência, supondo que a célula é descrita, do ponto de vista elétrico, por uma resistência de volume R_v em paralelo com o capacitor geométrico c_g (BARBERO; LELIDIS, 2008). A correspondente impedância de volume agora é

$$Z_v = \frac{R_v}{1 + i\omega C_g R_v}. \quad (5.3)$$

A resistência R_v aqui tem uma origem na condutividade iônica. Já a capacitância C_g coincide com a do líquido isento de íons. A impedância elétrica descrita pela equação (5.3) coincide, na região de alta frequência, com a impedância elétrica do circuito de Debye. É claro que, na região de baixa frequência, este simples circuito elétrico equivalente não está de acordo com os dados experimentais, pois este circuito possui apenas um comportamento ôhmico, o que não é consistente com os dados experimentais obtidos pela EI. Mais adiante, na figura 5.2, pode-se observar um exemplo de medida experimental de EI. Assim, na região de baixa frequência, o comportamento da resposta elétrica é dominado pelo efeito iônico, responsável pela polarização nos eletrodos e por efeitos dissipativos. Todas essas contribuições na impedância elétrica total da célula podem ser descritas em termos do

CPE, com impedância elétrica $Z_{CPE} = 1/(A(\omega)^\alpha)$, em série com a impedância Z_v . O correspondente circuito elétrico equivalente é mostrado na figura 5.1-(c), cuja impedância total é descrita por

Figura 5.2 – Medidas de impedância elétrica de água à 25°C

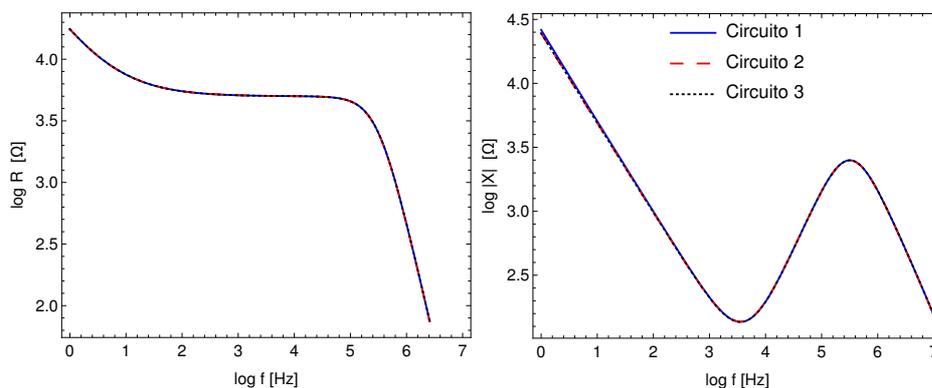


Medidas de impedância elétrica de água à 25°C. A curva da esquerda é a parte real e a curva da direita é o módulo da parte imaginária.

$$Z_{t3} = Z_{CPE} + \frac{Rv}{1 + \omega CgRv} + \omega L. \quad (5.4)$$

O comportamento das partes real e imaginária das impedâncias dos circuitos descritos acima, podem ser observados na figura 5.3. Os parâmetros usados para construir essas curvas foram: $R_v = 5000\Omega$, $C_v = 100\mu\text{F}$, $C_g = 100\text{nF}$, $L = 0,1\mu\text{H}$, $A = 10^{-5}\text{S m}^{-2}\text{s}^\alpha$ e $\alpha = 0,7$. O capacitor de volume, C_v , está presente apenas no circuito 1. Note que as curvas de ambas as partes da impedância se sobrepõem para os três circuitos.

Figura 5.3 – Resultado teórico obtido no modelo de circuitos elétricos equivalentes ideais



Resultado teórico da impedância elétrica obtido no modelo de circuitos elétricos ideais. A curva da esquerda é a parte real e a curva da direita é o módulo da parte imaginária da impedância.

Dos resultados obtidos acima segue que, como já destacado por Orazem e Tribollet (2008), um ajuste satisfatório feito em dados experimentais utilizando um circuito elétrico equivalente contendo um CPE não implica que se saiba em detalhes os processos físicos

responsáveis pela resposta elétrica da célula devida a um estímulo externo. Neste caso, o circuito 1 foi construído supondo a validade do "circuito de Debye" para um único tempo de relaxação, e o CPE foi introduzido para melhorar a conformidade na região de baixa frequência.

O circuito 2, figura 5.1-b, foi elaborado admitindo um comportamento capacitivo não ideal da dupla camada superficial devido ao confinamento iônico. Porém, esse efeito implica uma separação da capacitância geométrica, que está conectada com o líquido sem íons, e uma resistência de volume em série com a dupla camada superficial.

Partindo de um entendimento fundamental, o circuito 3, figura 5.1-c, baseia-se no pressuposto de que o CPE leva em conta todas as propriedades da interface eletrodo-eletrólito, o que pode ser considerado como algo satisfatório. Em nosso entendimento, para os sistemas considerados nessas análises, um circuito equivalente razoável é formado por um capacitor geométrico em paralelo com um resistência de volume, que possui uma origem iônica, ligados em série com o CPE, colocado intencionalmente para descrever as propriedades da interface líquido-eletrodo.

Esta hipótese de que o CPE representa, neste circuito equivalente, a impedância elétrica somente na interface equivale a admitir, em uma versão generalizada do modelo PNP, uma condição de contorno na densidade de corrente iônica, j . No passado, as condições de contorno na densidade de corrente iônica propostas a modelar um comportamento não ideal nos eletrodos foram o modelo de Chang-Jaffé e o modelo ôhmico (CHANG; JAFFÉ, 1952; BARBERO; BATALIOTO; NETO, 2007).

No primeiro modelo, a densidade de corrente superficial é proporcional à variação da densidade iônica, n , na superfície em relação ao valor correspondente no equilíbrio termodinâmico, n_0 , isso quer dizer $j = \kappa(n - n_0)$, referente ao modelo de Chang-Jaffé.

No segundo modelo, j é proporcional ao campo elétrico superficial, ou seja, $j = sE_s$, como no modelo de eletrodos ôhmicos. Nos trabalhos de Chang e Jaffé (1952), e Barbero, Batalioto e Neto (2007), os parâmetros fenomenológicos pertencentes às condições de contorno de Chang-Jaffé e eletrodos ôhmicos, κ ou s respectivamente, têm sido admitidos como independentes da frequência. No caso em que a corrente contínua tende a zero, equivalendo a uma característica bloqueante, a adsorção iônica nos eletrodos influencia a resposta elétrica da célula (BARBERO; EVANGELISTA, 2004). O fenômeno é descrito, no âmbito da aproximação de Langmuir, por meio dos coeficientes de adsorção e/ou dessorção, sendo estes, independentes da frequência angular, ω , da fonte externa.

O circuito 3 corresponde ao caso em que κ ou s e conseqüentemente os coeficientes de adsorção ou dessorção, dependam da frequência angular, ω , da tensão aplicada. No artigo de Almeida e colaboradores (ALMEIDA et al., 2013), os autores relatam que o parâmetro κ do modelo de Chang-jaffé é dependente da frequência e está relacionado com

o coeficiente de adsorção, proveniente da aproximação de Langmuir usada na equação da cinética do sistema. Para o modelo de eletrodos ôhmicos, uma análise foi publicada recentemente por Serghei et al. (2009), Patil et al. (2013) e Patil et al. (2014), onde os autores admitem, para a condutividade superficial complexa, uma dependência com a frequência proposta por Dyre e Schroder (DYRE; SCHRØDER, 1996; SCHRØDER; DYRE, 2000).

5.2 MODELO PNP

O principal resultado desse modelo foi a construção de uma equação para impedância elétrica a partir da combinação linear de duas condições de contorno, que são o modelo de Chang-Jaffé e de eletrodos ôhmicos. Nesse caso, a impedância é dada pela eq. (3.56), representada aqui por comodidade:

$$Z_g = R_\infty \frac{M(\Omega_c + \imath\Omega)\sqrt{1 + \imath\Omega} + (1 - \Omega_c + M\Omega_k(1 + \imath\Omega)) \tanh(M\sqrt{1 + \imath\Omega})}{M(1 + \imath\Omega)^{3/2} (\Omega_c + \imath\Omega + \Omega_k\sqrt{1 + \imath\Omega} \tanh(M\sqrt{1 + \imath\Omega}))}.$$

Essa é uma equação geral para a impedância elétrica, pois com o uso adequado dos parâmetros k e s obtêm-se os casos particulares de impedância de eletrodos bloqueantes, eletrodos ôhmicos ou o modelo de Chang-Jaffé. Outro ponto a se destacar aqui foi a adição do parâmetro de ajuste γ , que serve para verificar alterações no modelo de Stokes usado na relação de Einstein-Smoluchowski. O comportamento das partes, real e imaginária, pode ser observado na figura 3.4 no capítulo 3.

Resta ainda realizar uma análise, do ponto de vista teórico, da equação (3.56). Como dito anteriormente, essa equação possui os casos particulares para os modelos de Chang-Jaffé e ôhmico. Quando $s = 0$, obtêm-se a equação para impedância com o modelo de Chang-Jaffé, ou seja:

$$Z_{cJg} = R_\infty \frac{\imath M\Omega\sqrt{1 + \imath\Omega} + (1 + M\Omega_k(1 + \imath\Omega)) \tanh(M\sqrt{1 + \imath\Omega})}{M(1 + \imath\Omega)^{3/2} (\imath\Omega + \Omega_k\sqrt{1 + \imath\Omega} \tanh(M\sqrt{1 + \imath\Omega}))}. \quad (5.5)$$

Note que a equação de impedância (5.5), obtida da equação de impedância geral Z_g , é idêntica à (3.52). Agora, fazendo $\kappa = 0$, a impedância geral, Z_g , adquire a seguinte forma

$$Z_{og} = R_\infty \frac{M(\Omega_c + \imath\Omega)\sqrt{1 + \imath\Omega} + (1 - \Omega_c) \tanh(M\sqrt{1 + \imath\Omega})}{M(1 + \imath\Omega)^{3/2} (\Omega_c + \imath\Omega)}, \quad (5.6)$$

que coincide com a equação de impedância para o modelo ôhmico, descrita por (3.48).

Nossa discussão prova, como dito acima, que a impedância (3.56) possui os casos particulares dos modelos ôhmico e Chang-Jaffé. A partir das equações (5.5) e (5.6), é possível encontrar uma correspondência entre Ω_k e Ω_c , ou seja, uma correlação entre os parâmetros k e s que aparecem nos modelos de Chang-Jaffé e ôhmico. Para isso basta

impor $Z_{c j g} = Z_{o g}$ e resolver essa igualdade para Ω_k . Um pouco de álgebra mostra que, tal equivalência entre os modelos é expressa por

$$\Omega_k^* = \frac{\Omega_c \sqrt{1 + i\Omega} \coth \left(M \sqrt{1 + i\Omega} \right)}{1 - \Omega_c}. \quad (5.7)$$

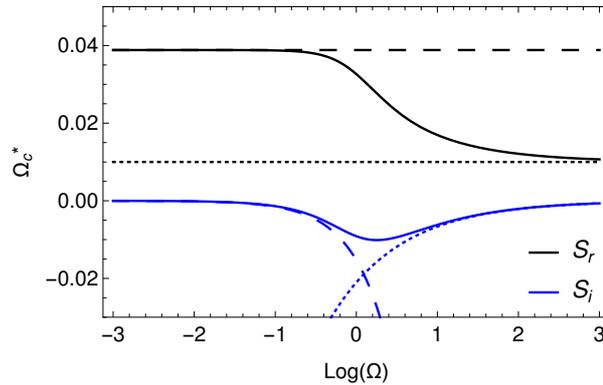
Dessa correspondência, nota-se que, Ω_k^* é uma função complexa e que depende da frequência enquanto que Ω_c é real e independente da frequência (BARBERO; SCALERANDI, 2012). Todavia, as propriedades não bloqueantes dos eletrodos são importantes apenas no limite de corrente contínua ($\Omega \rightarrow 0$) e, na equação (5.7), desse limite observa-se que $\Omega_k^* = \Omega_c$, visto que em uma situação real, $M \gg 1$. Sendo assim, o espectro das partes, real (R) e imaginária (X), da impedância elétrica da célula coincide em toda a extensão de frequência.

A mesma equivalência também pode ser estabelecida entre a equação da impedância elétrica geral, Z_g , e a equação para o modelo puramente ôhmico, Z_{og} . Isso é feito igualando-se as equações (3.56) e (5.6), e resolvendo essa igualdade para o parâmetro fenomenológico do modelo ôhmico que aparece na equação (5.6). Após um simples cálculo, a correspondência do parâmetro fenomenológico do modelo puramente ôhmico é dada por

$$\Omega_c^* = \frac{\Omega_c \sqrt{1 + i\Omega} + \Omega_k \tanh \left(M \sqrt{1 + i\Omega} \right)}{\sqrt{1 + i\Omega} + \Omega_k \tanh \left(M \sqrt{1 + i\Omega} \right)}. \quad (5.8)$$

Na figura 5.4 é possível observar o comportamento das partes real, $S_r = \text{Re}[\Omega_c^*]$, e imaginária, $S_i = \text{Im}[\Omega_c^*]$, em função da frequência.

Figura 5.4 – Partes, real e imaginária, da equação (5.7)



Comportamento das partes, real (preto) e imaginária (azul), da equação (5.7), as linhas tracejadas são os limites para $\Omega \rightarrow 0$ e as linhas pontilhadas para $\Omega \rightarrow \infty$.

Os valores de Ω_c e Ω_k , usados para fazer esse gráfico, foram 1×10^{-2} e 3×10^{-2} respectivamente. Observa-se que S_r é uma função decrescente monotônica de Ω , por outro lado, o módulo de S_i tende a zero no limite de corrente contínua, bem como na região de

alta frequência, apresentando um máximo próximo a frequência de Debye. Supondo que M seja muito grande, os limites de S_r e S_i são

$$\lim_{\Omega \rightarrow 0} S_r = \frac{\Omega_c + \Omega_k}{1 + \Omega_k},$$

$$\lim_{\Omega \rightarrow \infty} S_r = \Omega_c,$$

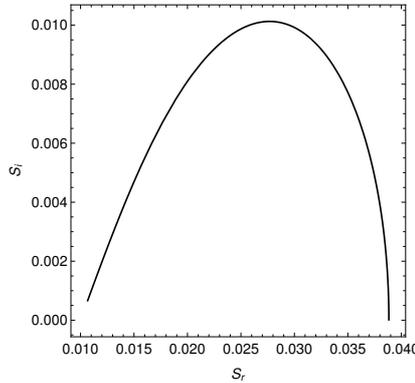
$$\lim_{\Omega \rightarrow 0} S_i = -\frac{\Omega_k(1 - \Omega_c)}{2(1 - \Omega_k)^2} \Omega,$$

e

$$\lim_{\Omega \rightarrow \infty} S_i = -\frac{\Omega_k(1 - \Omega_c)}{\sqrt{2}\Omega}.$$

A curva paramétrica de $S_i = S_i(S_r)$ é mostrada na figura 5.5.

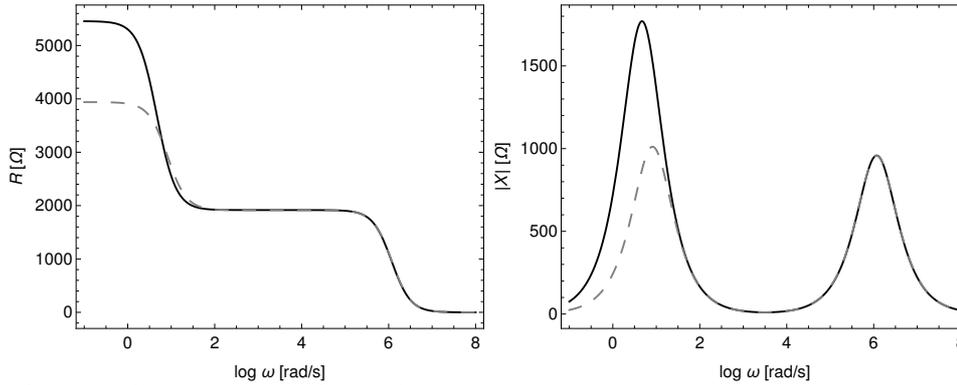
Figura 5.5 – Curva paramétrica de $S_i(S_r)$



Curva paramétrica de $S_i(S_r)$ equivalente aos diagramas Nyquist e Cole-Cole.

Comparando as previsões do modelo completo com o do modelo equivalente ôhmico, fazendo $\Omega_c^* = \lim_{\Omega \rightarrow 0} S_r$, e o acordo é bom para toda a extensão de frequência, como pode se ver na figura 5.6. Uma consideração similar é válida quando se compara o modelo geral com o modelo de Chan-Jaffé apenas. Nesse sentido, deve-se encontrar um possível ω_k^* que coincida com todo o espectro de frequência. Essa análise pode ser encontrada no trabalho de Andrade et al. (2016a).

Figura 5.6 – Comparação entre duas situações para a equação (3.56)



Partes real (esquerda) e imaginária (direita) da impedância geral Z_g . As linhas contínuas são para a equação (3.56) com $\Omega_c = 10^{-5}$ e $\Omega_k = 3 \times \Omega_c$; as linhas tracejadas são da mesma equação porém $\Omega_c = \lim_{\Omega \rightarrow 0} S_r$.

A figura 5.5 é apenas uma curva paramétrica de S_i em função de S_r como dita acima, mas vale lembrar que os diagramas Nyquist e Cole-Cole também são curvas paramétricas. A diferença entre uma e outra é que, no diagrama Nyquist é apresentada a parte imaginária da impedância elétrica, X , em função da parte real, R , ou seja, $X=X(R)$. Já no diagrama de Cole-Cole é feita a mesma apresentação, mas no lugar da impedância elétrica usa-se a constante dielétrica, $\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon''$. Portanto, o diagrama de Cole-Cole é feito com a parte imaginária da constante dielétrica em função da parte real, de modo que $\varepsilon'' = \varepsilon''(\varepsilon')$. Ambos os diagramas são muito utilizados em análises de espectroscopia de impedância, pois trazem muitas informações, tais como o valor da resistência de platô, a frequência de Debye e entre outras, isso para o diagrama Nyquist.

5.3 MODELO OSCILADOR HARMÔNICO

O resultado obtido por esse modelo foi a analogia entre um sistema elétrico com um mecânico. Tal analogia é feita de tal modo que simples componentes mecânicos, como o coeficiente de viscosidade, constantes elásticas e massa dos íons, sejam comparáveis à componentes elétricos, como os resistores, capacitores e indutores, respectivamente. É importante ressaltar que o elemento de fase constante, CPE, também pode ser comparado, por meio de um análogo mecânico, com uma constante elástica modificada do meio, lembrando que essa constante elástica é função da frequência, do potencial externo aplicado à amostra, como foi visto no capítulo 4. Essa constante elástica modificada, assim como o CPE, tem origem devido às interações na região de interface entre o eletrodo e o fluido.

O fator de conversão β possui um papel muito importante nessa comparação, pois esse fator de conversão faz uma ponte entre o sistema elétrico com o mecânico, ou seja, por meio dele é possível obter, a partir dos ajustes feitos em análises de circuitos

equivalentes, os valores esperados para o coeficiente de viscosidade, as constantes elásticas do meio, a massa dos íons do fluido e, também, o número de íons por volume da amostra. Portanto, o fator de conversão β pode ser considerado a resposta elétrica do modelo mecânico. A comparação entre as curvas teóricas, dos modelos aqui analisados, com os dados experimentais de água, em função da temperatura, será apresentada no próximo capítulo.

6 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

6.1 APARATO EXPERIMENTAL

Para a realização das medidas experimentais, foi utilizado um analisador de impedância da marca Solartron[®], modelo 1260 *Impedance/Gain-Phase Analyzer*. Este aparelho realiza medidas de impedância em um intervalo de frequência que vai de 10 μHz até 32 MHz, com alta precisão. Além de fazer medidas em função da frequência, este equipamento permite realizar medidas em função da diferença de potencial, com variação de 0,0 a 3,0 V (SOLARTRON GROUP LTD., 1996). Tal equipamento encontra-se no Laboratório de Fluidos Complexos, no Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá. As medidas experimentais deste trabalho foram realizadas usando tipos diferentes de porta amostras segundo cada necessidade.

A aquisição dos dados experimentais foi realizada em um computador ligado ao analisador de impedância, via porta GPIB, usando o software Labview[®], com uma rotina modificada por nós, que salva os dados em arquivo com extensão txt. Tais dados foram analisados posteriormente com os programas Mathematica[®] e Matlab[®].

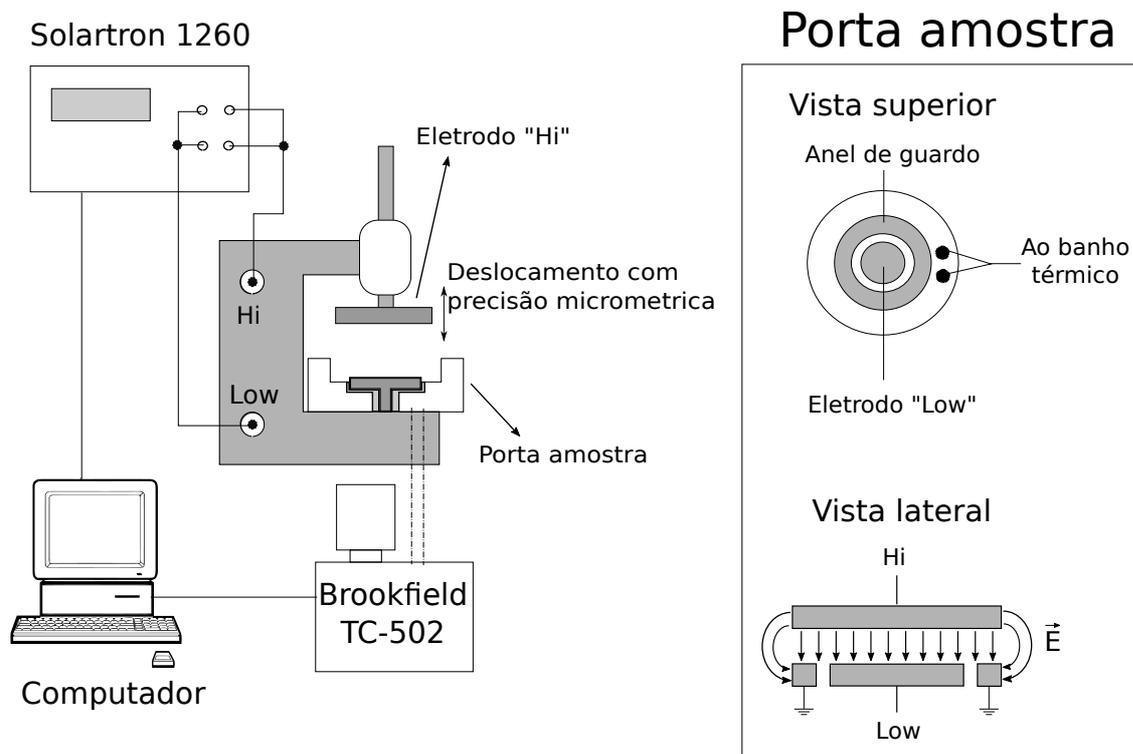
6.2 MEDIDAS EM ÁGUA

Nas medidas de água, foi utilizado um banho térmico acoplado ao porta-amostra para o controle da temperatura, a representação desse esquema de ligação pode ser visto na figura 6.1. O banho usado é da marca Brookfield[®], modelo TC-502, com precisão de 0.01°C.

O porta-amostra utilizado neste trabalho para fazer medidas em água é da marca Solartron[®], modelo 12962 *Sample Holder*. Tal porta-amostra, figura 6.1, é composto por dois eletrodos de aço inoxidável, sendo que o eletrodo superior possui um diâmetro de 2,86 cm, e o eletrodo inferior possui diâmetro de 2,00 cm. O eletrodo inferior possui um invólucro, também feito de aço inoxidável, cujas finalidades são: conter o fluido analisado em contato com os eletrodos, controlar a temperatura da amostra quando conectado a um banho térmico e fazer um papel de anel de guarda, que diminui o efeito de borda devido ao campo elétrico dos eletrodos. O isolamento elétrico do eletrodo inferior com seu invólucro é feito por meio de uma peça plástica. Neste trabalho, as medidas experimentais foram feitas usando um espaçamento de 0,5 mm entre os eletrodos, ajustado por um micrômetro que vem acoplado ao suporte do porta-amostra, como podemos ver no lado esquerdo da figura 6.1. O intervalo de frequência utilizado para realizar as medidas de impedância foi

de 1.0×10^{-1} a 1.0×10^7 Hz. No trabalho de Grasso, Musumeci e Triglia (1990), podem-se observar medidas experimentais semelhantes a essas, porém os autores usam um porta amostra diferente do que nós usamos, mas os resultados experimentais são da mesma ordem de grandeza.

Figura 6.1 – Esquema de ligação do aparato experimental para medidas em água.



À esquerda está a representação do esquema de ligação entre o equipamento de medida, o porta amostra, o banho térmico e o computador. Na direita estão as vistas, superior e lateral, do porta amostra apenas. Note que com o anel de guarda, os efeitos de borda ficam fora da região de medida, delimitada pelo eletrodo *Low*.

A água, usada neste estudo, foi obtida no Departamento de Química da Universidade Estadual de Maringá. O procedimento de medida inicia-se com a higienização do porta amostra utilizado, que é feita do seguinte modo: lavam-se todas as partes do porta-amostras com água e detergente neutro, enxágua-se com água corrente até retirar todo resíduo de detergente; em seguida, todas as peças do porta-amostra são colocadas em um béquer contendo uma mistura de água e detergente. O béquer é inserido em um aparelho de ultrassom para retirar impurezas com as vibrações. Após um tempo de cinco minutos o ultrassom desliga-se e as peças do porta amostras são retiradas do béquer. É feito um enxágue em água corrente e outro com água destilada e deionizada e, por último, é feito um enxágue com acetona para acelerar a secagem, feita em uma estufa com temperatura ajustada em 100°C por cerca de 30 minutos. Após a higienização, o porta-amostra é montado e está pronto para ser conectado ao analisador de impedância e ao banho térmico.

6.2.1 RESULTADOS DAS MEDIDAS EM ÁGUA

6.2.1.1 MODELO DE CIRCUITO IDEALIZADO

A análise deste modelo foi feita em duas etapas. A primeira utiliza os circuitos propostos pelo capítulo 4, que depois serão comparados com o modelo mecânico. A segunda etapa é realizada com os circuitos vistos no capítulo 5, que são os mesmos da referência (ANDRADE et al., 2016b).

Primeira etapa. Com o auxílio do *software* Mathematica[®], foi possível realizar os ajustes teóricos nos dados experimentais de água. Tais ajustes utilizaram as equações (4.12), (4.17) e (4.32), que são expressas respectivamente por

$$Z = R_s + \imath \left(\omega L_s - \frac{1}{\omega C_s} \right), \quad (6.1)$$

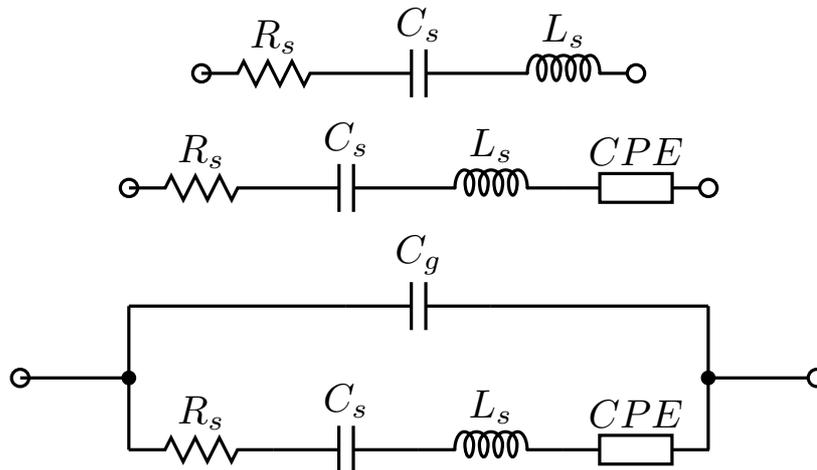
$$Z = R_s + \imath \omega L_s + \frac{1}{\imath \omega C_s} + \frac{1}{A(\imath \omega)^p}, \quad (6.2)$$

e

$$Z = \frac{\imath \omega C_s - A(\imath \omega)^p (1 + \omega C_s (\omega L_s - \imath R_s))}{\omega (\omega C_g C_s + \imath A(\imath \omega)^p (C_s + C_g (1 + \omega C_s (\omega L_s - \imath R_s))))}. \quad (6.3)$$

A figura 6.2 mostra os diagramas dos circuitos elétricos para cada equação de impedância acima, respectivamente.

Figura 6.2 – Circuitos RLC em série e em paralelo

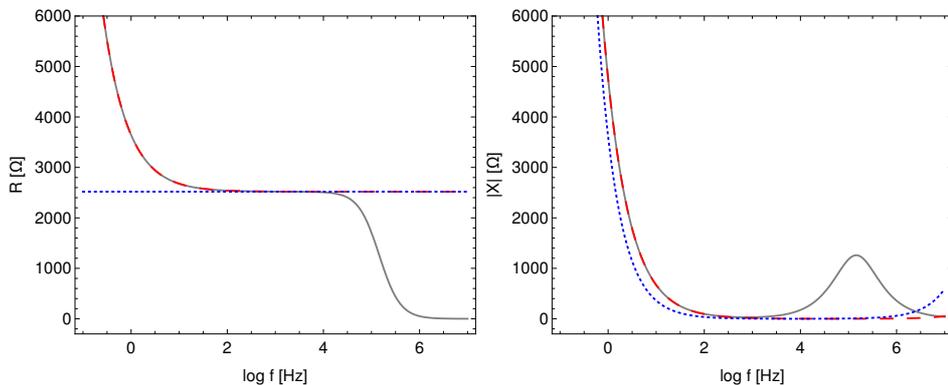


Diagramas elétricos dos circuitos usados nessa etapa de análise.

Esta parte da análise está sendo feita apenas com a temperatura de 25°C, porque a intenção aqui é fazer uma apresentação didática, pois é óbvio que as equações (6.1) e (6.2) não possuem concordância com todos os dados experimentais na extensão de frequência usada neste trabalho, pois não apresentam um componente formado por um resistor e um capacitor ligados em paralelo.

A figura 6.3, mostra as partes, real e imaginária, da impedância descrita pelas equações (6.1), (6.2) e (6.3). Note que a parte real da equação (6.1) (linha pontilhada azul) é independente da frequência; por isso, na figura 6.3, só aparece uma linha contínua na região de platô. No módulo da parte imaginária percebe-se um comportamento de decaimento proporcional a $1/f$, na região de baixa frequência, devido à predominância do capacitor. Para a região de alta frequência a curva não acompanha o pico característico da medida, geralmente centrada na frequência de Debye, mas apresenta um acréscimo devido aos efeitos predominantes do indutor. A linha tracejada vermelha é o resultado da equação (6.2). Note que não houve muitas mudanças na parte imaginária, só que o decaimento agora é proporcional à $1/(f)^p$. Por outro lado, a parte real apresentou uma grande mudança com relação à equação anterior. Isso deve-se ao fato da adição do elemento de fase constante na equação (6.2). Os resultados obtidos para a equação (6.3) podem ser observados na mesma figura pela linha contínua cinza. Note que essa curva possui todo o perfil de uma medida experimental de impedância de água.

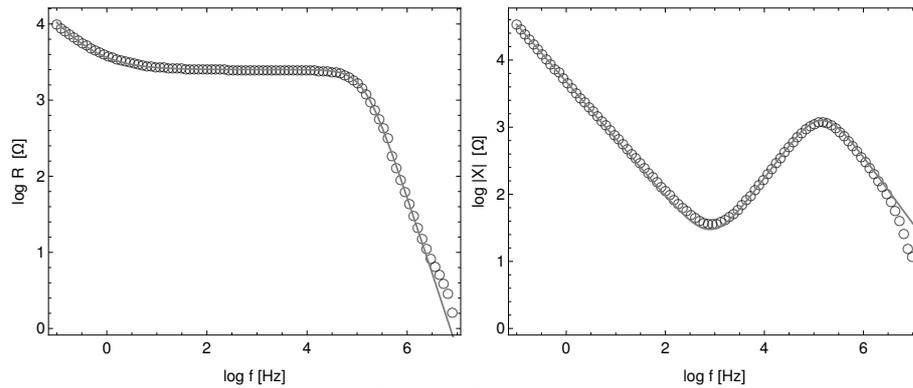
Figura 6.3 – Curvas experimental de água e teórica da equação (6.1)



Comparação entre os dados experimentais com a dependência com a frequência das partes real (direita), imaginária (esquerda) para a temperatura de 25 °C, utilizando os melhores ajustes feitos com as equações 6.1, 6.2 e 6.3.

A comparação da curva experimental com a curva teórica da equação (6.3) pode ser observada na figura 6.4. Note que no circuito referente a esta equação houve a adição de um capacitor em paralelo com o sistema RLC mais CPE em série. Como já dito nos capítulos anteriores, esse capacitor é conhecido como capacitor geométrico, C_g ; como o nome já diz, sua constituição se dá pela forma geométrica da célula de medida e a constante dielétrica do meio inserido nela. Com a adição desse capacitor, nota-se que a curva teórica apresenta uma boa coerência com os dados experimentais de ambas as partes da impedância elétrica por toda a extensão de frequência analisada.

Figura 6.4 – Curvas experimentais de água e teórica da equação (6.1)



Comparação entre os dados experimentais (círculos) com a dependência com a frequência das partes, real (esquerda) e imaginária (direita), da impedância elétrica para a temperatura de 25 °C, utilizando o melhor ajuste feito com a equação 6.3 (linha contínua).

Com a análise desse três circuitos, pode-se verificar que ao adicionar elementos no circuito RLC, obtém-se uma melhora na convergência da curva teórica com a curva experimental. Como visto, o CPE melhora a curva na região de baixa frequência e o capacitor geométrico encarrega-se da parte de alta frequência.

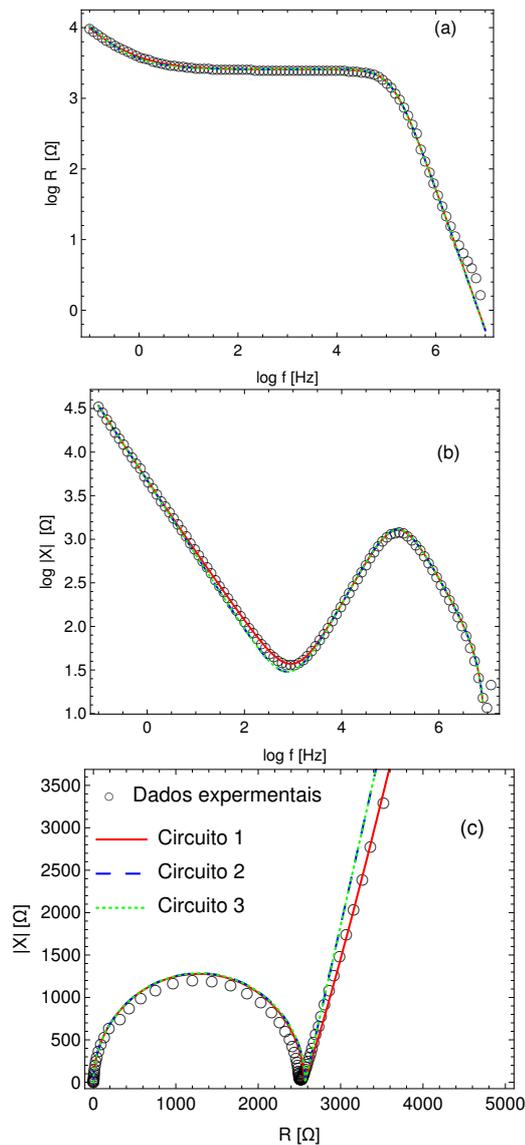
A equação (6.3) também será usada para comparar o modelo de circuito idealizado com o modelo de oscilador harmônico mecânico. O restante dos resultados obtidos com esta equação, em função da temperatura, serão mostrados na seção referente a esta comparação entre os modelos elétrico e mecânico.

Segunda etapa. Do mesmo modo que foi feito na análise anterior, os dados experimentais foram ajustados com o programa Mathematica[®] usando as expressões de impedância dadas pelas equações (5.1), (5.2) e (5.4). O valor inicial de R_v foi escolhido próximo ao valor da resistência de platô da parte real da impedância $R = \text{Re}[Z]$, obtido experimentalmente para cada temperatura investigada. De maneira similar, o valor inicial de C_v , para cada temperatura, foi retirado dos valores experimentais da frequência de relaxação de Debye, que correspondem ao máximo valor do módulo de $X = \text{Im}[Z]$. No que concerne ao valor inicial de C_g , foram usados os valores relatados por Malmberg e Maryott (1956) para constante dielétrica relativa da água ϵ para cada temperatura. O valor inicial de α foi escolhido dentro de um intervalo de 0,5 a 1,0. O parâmetro A ficou livre. O valor da indutância parasita foi determinado da região de alta frequência do espectro de impedância e manteve-se constante para todas as temperaturas. O valor estimado foi de aproximadamente de $6,5 \times 10^{-7} \text{H}$. Os ajustes para os dados experimentais são muito bons para todas as temperaturas.

A figura 6.5 ilustra a comparação entre os dados experimentais e os melhores ajustes obtidos com os três circuitos equivalentes da figura 5.1, referentes as partes, real

e imaginária, da impedância elétrica e o diagrama Nyquist, para a temperatura de 25 °C. Nota-se que os ajustes teóricos estão de acordo com os dados experimentais para todo o intervalo de frequência. Pequenos desvios são observados no limite de baixa frequência que são visíveis no diagrama Nyquist.

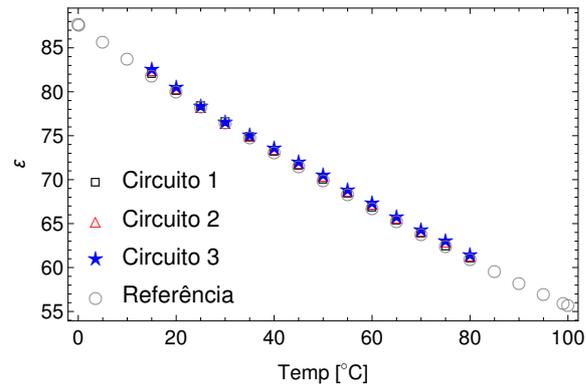
Figura 6.5 – Ajuste teórico de circuitos equivalentes em medidas de água



Comparação entre os dados experimentais com a dependência com a frequência das partes, real (a) e imaginária (b), da impedância elétrica e o diagrama Nyquist (c) para a temperatura de 25 °C, utilizando os melhores ajustes feitos com os circuitos equivalentes da figura 5.1.

Na figura 6.6 é relatada a dependência com a temperatura de ε determinada pelo procedimento de ajuste teórico para os três circuitos analisados. É de se esperar que essa quantidade coincida com a constante dielétrica da água livre de íons. Na mesma figura mostram-se também os dados publicados por Malmberg e Maryott para a água pura. A concordância é ótima para o intervalo de temperatura aqui investigado.

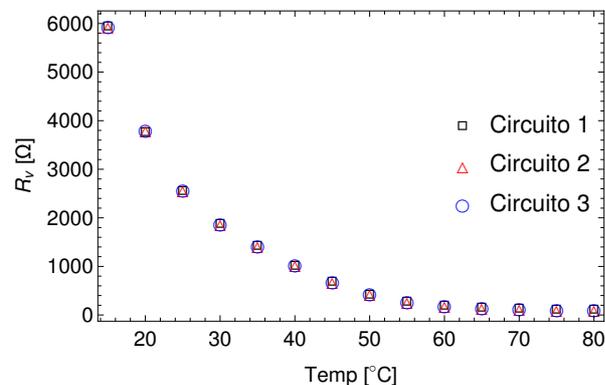
Figura 6.6 – Valores de ϵ obtidos no procedimento de ajuste



Dependência com a temperatura da constante dielétrica de volume da água encontrada no processo de ajuste teórico usando os circuitos elétricos equivalente mostrados na figura 5.1. Note que os valores de ϵ dos melhores ajustes são independentes do circuito elétrico equivalente usado nessa análise. As estrelas são os dados experimentais obtidos na literatura (MALMBERG; MARYOTT, 1956).

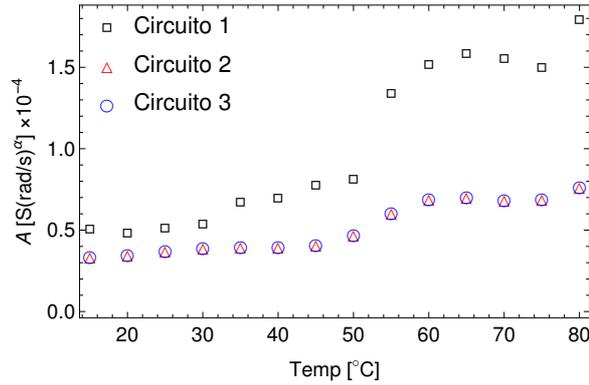
A dependência com a temperatura para a resistência de volume, R_v , pode ser observada na figura 6.7. Repare que os valores obtidos são muito próximos e decaem com a temperatura.

Figura 6.7 – Valores de R_v obtidos no procedimento de ajuste

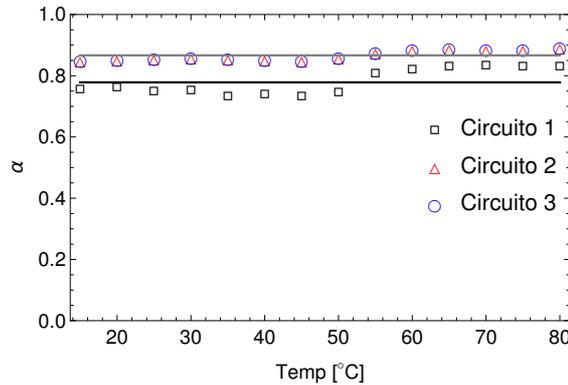


Dependência com a temperatura da resistência de volume R_v obtidos no procedimento de ajuste teórico para os três circuitos analisados.

Dos parâmetros referente ao CPE, temos a dependência com a temperatura do expoente α mostrado na figura 6.8. Nela está evidente que α é praticamente independente da temperatura e, os valores obtidos, são próximos de 0.8. E na figura 6.9 podemos observar o comportamento do parâmetro A em função da temperatura. Para todos os circuitos analisados, esse parâmetro aumenta com a temperatura; porém, para os circuitos 2 e 3 os valores obtidos são praticamente os mesmos.

Figura 6.8 – Valores do expoente α obtidos no procedimento de ajuste

Dependência com a temperatura do expoente α obtidos no procedimento de ajuste teórico para os três circuitos analisados.

Figura 6.9 – Valores do parâmetro A obtidos no procedimento de ajuste

Dependência com a temperatura do parâmetro A obtidos no procedimento de ajuste teórico para os três circuitos analisados.

O acréscimo na temperatura favorece os processos de adsorção e dessorção, de modo a incrementar a polarizabilidade na região de superfície dos eletrodos. Com isso, a transferência de carga também aumenta na interface eletrodo-amostra. Como Z_{t1} , Z_{t2} e Z_{t3} são uma resistência quando $\alpha = 0$ e uma reatância capacitiva quando $\alpha = 1$, o mecanismo relatado anteriormente leva ao incremento do parâmetro A com a temperatura (ANDRADE et al., 2016b).

Analisando os melhores ajustes mostrados na figura 6.5 e os resultados mostrados na figuras 6.8 e 6.9, que dizem respeito ao expoente α e do parâmetro A do CPE, respectivamente, verifica-se que o circuito 2 e o circuito 3 são equivalentes, apesar de descreverem situações diferentes. A razão desta equivalência é que, para o limite de corrente contínua ($\omega \rightarrow 0$), a dupla camada de Debye é responsável por uma capacitância de volume da ordem de $C_v \sim \varepsilon S/\lambda$, onde S é a área superficial dos eletrodos e λ é o comprimento de Debye (BARBERO; ALEXE-IONESCU, 2005). Essa capacitância está presente no circuito 1 e é muito grande se comparada a capacitância geométrica $C_g = \varepsilon S/d$. Porém no circuito 2

o CPE está fazendo o papel da capacitância de volume, e ele difere de $1/(\omega C_v)$ do valor esperado da capacitância, sendo esse valor muito pequeno em relação a impedância do capacitor geométrico, que é $1/(\omega C_g)$. Ao expandir Z_{t2} , descrita pela equação (5.2), em série de potencia em termos da impedância do CPE (Z_{CPE}) até primeira ordem, e depois tomando o limite de $\omega \rightarrow 0$, encontramos que a impedância do circuito 2 é equivalente a impedância do circuito 3 no mesmo limite, ou seja, $Z_{t2} \sim Z_{t3}$ para $\omega \rightarrow 0$, o que justifica os resultados numéricos da figura 6.5.

6.2.1.2 MODELO PNP

Com base no fundamento teórico visto no capítulo 3, essa parte do trabalho traz os resultados obtidos dos ajustes teóricos, feitos automaticamente pelo *software* Mathematica[®], do modelo PNP usando a condição de contorno geral, descrita pela equação (3.56). Essa equação leva em consideração efeitos fenomenológicos, que é a base desse modelo, como a difusão iônica, o número de íons por volume, a constante dielétrica do meio, a carga do íon e outros parâmetros que foram descritos no capítulo 3.

Para a realização dos ajustes teóricos alguns parâmetros ficaram fixos, que, para os resultados aqui obtidos, foram a área superficial dos eletrodos ($S = 3,16 \times 10^{-4} \text{ m}^2$), a distância entre eles ($d = 5,0 \times 10^{-4} \text{ m}$), a carga do íon, que neste caso coincide com o módulo da carga elementar do elétron ($q = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$). A temperatura também era fixa para cada uma das medidas experimentais. Nos ajustes da seção anterior, constatou-se que o capacitor geométrico, que é função da permissividade elétrica relativa da água pura, não teve muitas variações, por tanto, a permissividade elétrica relativa usada foi a mesma apresentada no artigo de Malmberg e Maryott (1956). Os valores foram fixos de acordo com cada temperatura utilizada no momento de se fazer o ajuste. A densidade de íons, n_0 , nos primeiros testes, não apresentou grandes variações, ficando em torno de $3,35 \times 10^{25} \text{ m}^{-3}$, que é aproximadamente o número de moléculas de água em um volume de 1 m^3 . Desse modo, para os resultados aqui obtidos, a densidade de íons, n_0 , ficou fixa no valor citado acima.

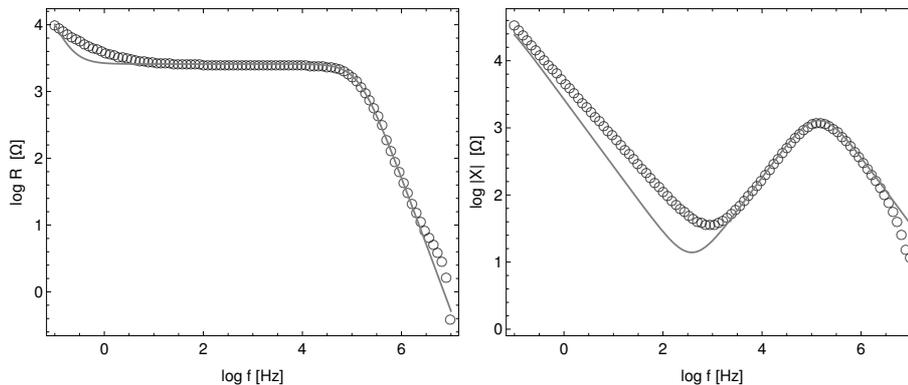
Os parâmetros livres deste modelo foram a difusão D , o parâmetro γ , introduzido na relação de Einstein-Smoluchowski, o parâmetro s , introduzido pela condição de contorno de eletrodos ôhmicos, e o parâmetro k , introduzido pela condição de contorno de Chang-Jaffé. Na tabela 6.1, pode-se verificar os resultados obtidos para o modelo PNP usando a equação de impedância geral (3.56) para cada temperatura analisada.

Tabela 6.1 – Parâmetros obtidos com os melhores ajustes da equação (3.56).

$T[^\circ\text{C}]$	$D[\text{m}^2/\text{s}]$	$s[\text{mVs}]^{-1}$	$k[\text{m/s}]$	γ
15	1.27×10^{-12}	7.66×10^8	5.82×10^{-11}	1.00
20	2.01×10^{-12}	7.67×10^8	4.88×10^{-11}	1.00
25	2.95×10^{-12}	7.71×10^8	2.93×10^{-11}	0.99
30	4.07×10^{-12}	7.72×10^8	2.42×10^{-11}	1.00
35	5.36×10^{-12}	7.74×10^8	1.80×10^{-11}	1.00
40	7.41×10^{-12}	7.86×10^8	1.82×10^{-12}	0.99
45	1.14×10^{-11}	8.04×10^8	1.68×10^{-13}	0.99
50	1.77×10^{-11}	8.06×10^8	2.03×10^{-14}	1.00
55	2.88×10^{-11}	8.10×10^8	1.31×10^{-11}	1.00
60	4.05×10^{-11}	8.15×10^8	3.61×10^{-11}	1.00
65	5.20×10^{-11}	8.18×10^8	5.75×10^{-11}	1.00
70	6.49×10^{-11}	8.23×10^8	8.99×10^{-11}	1.00
75	7.92×10^{-11}	8.28×10^8	1.33×10^{-10}	1.00
80	8.74×10^{-11}	8.31×10^8	1.57×10^{-10}	0.99

A figura 6.10 mostra uma comparação entre os dados experimentais de impedância de água à 25°C e uma curva teórica usando a equação (3.56) com os parâmetros obtidos nos melhores ajustes feitos no computador. Diferente do que foi obtido no modelo de circuito idealizado, como se pode verificar na figura 6.10, o modelo PNP com condição de contorno geral não possui uma boa convergência entre os pontos experimentais e a curva teórica na região de baixa frequência, mas à alta frequência, a convergência é muito boa, como é previsto neste modelo.

Figura 6.10 – Ajuste teórico usando o modelo PNP em medidas de água

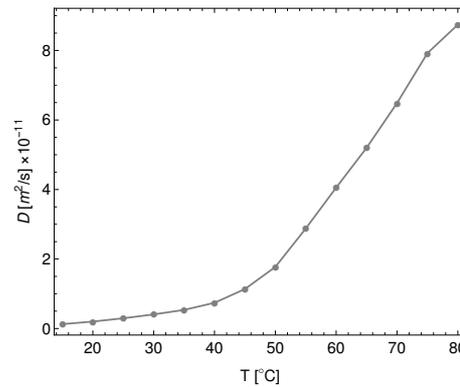


Comparação entre os dados experimentais (círculos) e a curva teórica da equação (3.56) (linha contínua).

A figura 6.11 explica como o coeficiente da difusão iônica, D , obtido nos ajustes teóricos, muda com a temperatura. Como o esperado, a difusão aumenta com a temperatura. Porém, a ordem de grandeza dos resultados obtidos estão entre 10^{-12} e

10^{-11} m²/s, enquanto que a referência (KRYNICKI; GREEN; SAWYER, 1978), traz os resultados experimentais do coeficiente de difusão da água na ordem de 10^{-9} m²/s. Tal diferença pode ser devido ao porta amostra utilizado, que é muito diferente do que foi usado neste trabalho e também à frequência pois, como se sabe, a difusão depende da mesma (EVANGELISTA et al., 2011; SCALERANDI; BARBERO; ALEXE-IONESCU, 2014) e no trabalho de Krynicky, Green e Sawyer as medidas foram feitas em uma frequência de 20,8 MHz, enquanto que o ajuste teórico, aqui realizado, procurou o melhor resultado para a difusão na região de baixa frequência.

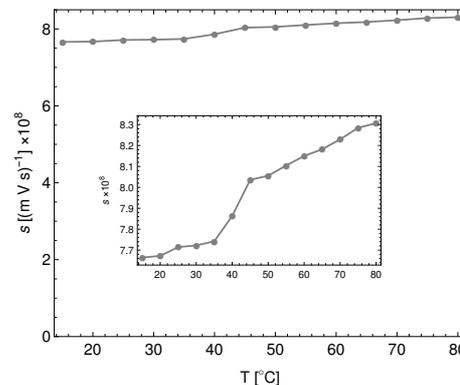
Figura 6.11 – Difusão iônica, D , versus temperatura



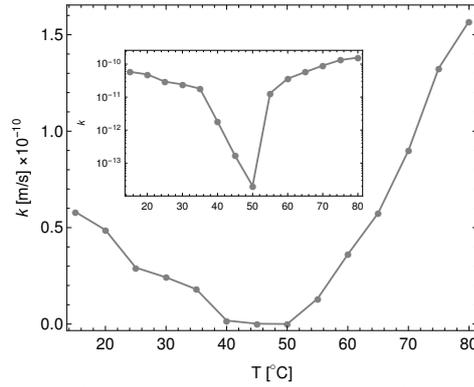
Comportamento da difusão iônica, D , em função da temperatura obtida pelos melhores ajustes da equação (3.56).

Nas figuras 6.12 e 6.13, consegue-se visualizar os gráficos dos parâmetros s e k , respectivamente, em função da temperatura. Ambos os parâmetros apresentam comportamentos similares, que aumentam com a temperatura. Isso é de se esperar, pois ambos os parâmetros estão relacionados com a densidade de corrente na região de interface eletrodo-solução, que aumenta com o acréscimo da temperatura, assim como a densidade de corrente total do sistema.

Figura 6.12 – Parâmetro, s , versus temperatura

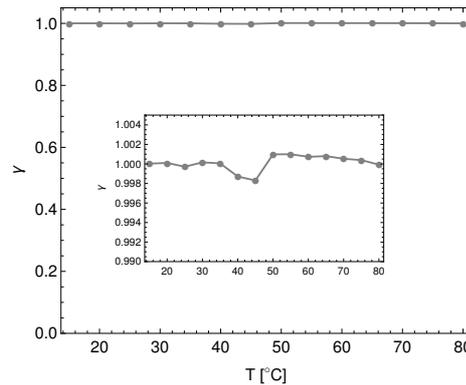


Comportamento do parâmetro s em função da temperatura obtida pelos melhores ajustes da equação (3.56). No centro detalhe em menor escala.

Figura 6.13 – Parâmetro, k , versus temperatura

Comportamento do parâmetro k em função da temperatura obtida pelos melhores ajustes da equação (3.56). No centro detalhe em escala logarítmica.

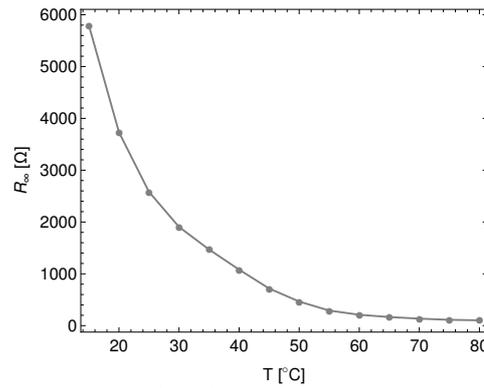
A figura 6.14 mostra o comportamento do parâmetro γ em função da temperatura. Visualiza-se que γ é praticamente independente da temperatura.

Figura 6.14 – Parâmetro, γ , versus temperatura

Comportamento do parâmetro γ em função da temperatura obtida pelos melhores ajustes da equação (3.56). No centro detalhe em menor escala.

A figura 6.15 mostra o comportamento de R_{∞} em função da temperatura. Este termo foi obtido usando os parâmetros encontrados nos melhores ajustes da equação (3.56). Note que esta curva é semelhante a curva obtida para a resistência de volume, R_v , usando o modelo de circuitos elétricos equivalentes. Como o modelo PNP prediz, o termo R_{∞} comprova que a resistência de volume, do modelo de circuitos, possui origem iônica. Com as informações que estão no capítulo 3, encontramos a seguinte expressão para R_{∞}

$$R_{\infty} = \frac{d}{\varepsilon\omega_D S} = \frac{d}{S} \frac{k_B T}{n_0 D q^2}$$

Figura 6.15 – Termo R_∞ da equação (3.56) versus temperatura

Comportamento do termo R_∞ da equação (3.56) em função da temperatura obtido com os parâmetros dos melhores ajustes.

6.2.1.3 MODELO DE OSCILADOR HARMÔNICO

A análise feita nesta seção usa a teoria vista no capítulo 4, que trata da comparação de um modelo de circuito elétrico equivalente com um modelo mecânico de oscilador harmônico amortecido e modificado. Tal comparação serve para se obter um análogo mecânico para o elemento de fase constante. Os ajustes teóricos, aqui realizados, utilizaram a equação (4.32), que é a impedância elétrica do circuito equivalente idealizado proposto na figura 4.4, e a equação (4.33), que é a amortância; a equivalência da resposta elétrica do modelo mecânico foi obtido com o uso do fator de conversão β . Os resultados dos ajustes teóricos deste modelo podem ser vistos nas tabelas 6.2 e 6.3.

Tabela 6.2 – Parâmetros obtidos com os melhores ajustes da equação (4.32)

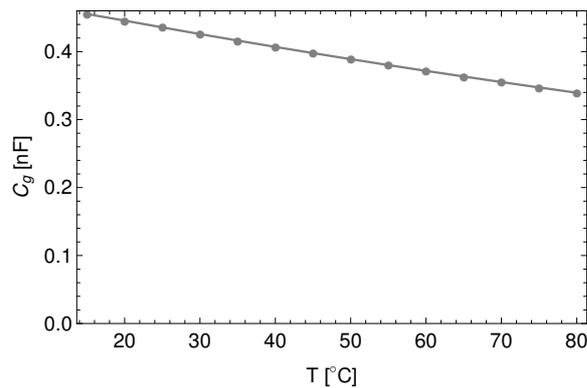
T[°C]	R_s [Ω]	C_s [F]	C_g [F]	A [Sm ⁻² s ^p]
15	6069.75	9.54×10^{-5}	4.55×10^{-10}	7.12×10^{-5}
20	3886.72	1.10×10^{-4}	4.46×10^{-10}	6.50×10^{-5}
25	2631.56	1.09×10^{-4}	4.36×10^{-10}	6.66×10^{-5}
30	1918.74	9.96×10^{-5}	4.26×10^{-10}	7.37×10^{-5}
35	1479.35	9.51×10^{-5}	4.16×10^{-10}	8.23×10^{-5}
40	1097.18	9.66×10^{-5}	4.07×10^{-10}	8.90×10^{-5}
45	727.383	1.01×10^{-4}	3.97×10^{-10}	9.45×10^{-5}
50	476.129	9.67×10^{-5}	3.89×10^{-10}	1.09×10^{-4}
55	305.628	8.94×10^{-5}	3.80×10^{-10}	1.33×10^{-4}
60	227.035	8.61×10^{-5}	3.72×10^{-10}	1.52×10^{-4}
65	184.726	8.49×10^{-5}	3.63×10^{-10}	1.63×10^{-4}
70	163.355	8.50×10^{-5}	3.55×10^{-10}	1.68×10^{-4}
75	143.021	8.32×10^{-5}	3.47×10^{-10}	1.74×10^{-4}
80	129.993	8.57×10^{-5}	3.39×10^{-10}	1.84×10^{-4}

Tabela 6.3 – Parâmetros obtidos com os melhores ajustes da equação (4.33)

T[°C]	c [Kg/s]	k [N/m]	K [N/m]	k_g [N/m]	m [Kg]	n_0 [m ³]	β
15	5.29×10^{-2}	9.13×10^{-2}	1.22×10^{-1}	1.91×10^4	2.82×10^{-26}	3.35×10^{25}	1.15×10^5
20	3.39×10^{-2}	7.91×10^{-2}	1.34×10^{-1}	1.96×10^4	2.82×10^{-26}	3.35×10^{25}	1.15×10^5
25	2.29×10^{-2}	8.02×10^{-2}	1.31×10^{-1}	2.00×10^4	2.82×10^{-26}	3.35×10^{25}	1.15×10^5
30	1.67×10^{-2}	8.75×10^{-2}	1.18×10^{-1}	2.05×10^4	2.82×10^{-26}	3.35×10^{25}	1.15×10^5
35	1.29×10^{-2}	9.17×10^{-2}	1.06×10^{-1}	2.09×10^4	2.82×10^{-26}	3.35×10^{25}	1.15×10^5
40	9.56×10^{-3}	9.02×10^{-2}	9.79×10^{-2}	2.14×10^4	2.82×10^{-26}	3.35×10^{25}	1.15×10^5
45	6.34×10^{-3}	8.62×10^{-2}	9.22×10^{-2}	2.19×10^4	2.82×10^{-26}	3.35×10^{25}	1.15×10^5
50	4.15×10^{-3}	9.00×10^{-2}	8.01×10^{-2}	2.24×10^4	2.81×10^{-26}	3.35×10^{25}	1.15×10^5
55	2.66×10^{-3}	9.75×10^{-2}	6.53×10^{-2}	2.29×10^4	2.82×10^{-26}	3.35×10^{25}	1.15×10^5
60	1.98×10^{-3}	1.01×10^{-1}	5.72×10^{-2}	2.34×10^4	2.82×10^{-26}	3.35×10^{25}	1.15×10^5
65	1.61×10^{-3}	1.03×10^{-1}	5.35×10^{-2}	2.40×10^4	2.82×10^{-26}	3.35×10^{25}	1.15×10^5
70	1.42×10^{-3}	1.03×10^{-1}	5.19×10^{-2}	2.45×10^4	2.82×10^{-26}	3.35×10^{25}	1.15×10^5
75	1.25×10^{-3}	1.05×10^{-1}	5.01×10^{-2}	2.51×10^4	2.82×10^{-26}	3.35×10^{25}	1.15×10^5
80	1.13×10^{-3}	1.02×10^{-1}	4.73×10^{-2}	2.57×10^4	2.82×10^{-26}	3.35×10^{25}	1.15×10^5

Lembrando que o capacitor geométrico, C_g , depende da constante dielétrica do meio, e para realizar os ajustes teóricos com o modelo de circuitos equivalente, necessário para se obter o parâmetro de conversão β , a constante dielétrica foi fixada usando os valores da referência (MALMBERG; MARYOTT, 1956), de acordo com cada temperatura analisada. Assim, o comportamento de C_g em função da temperatura pode ser observado na figura 6.16.

Figura 6.16 – Capacitância C_g versus temperatura

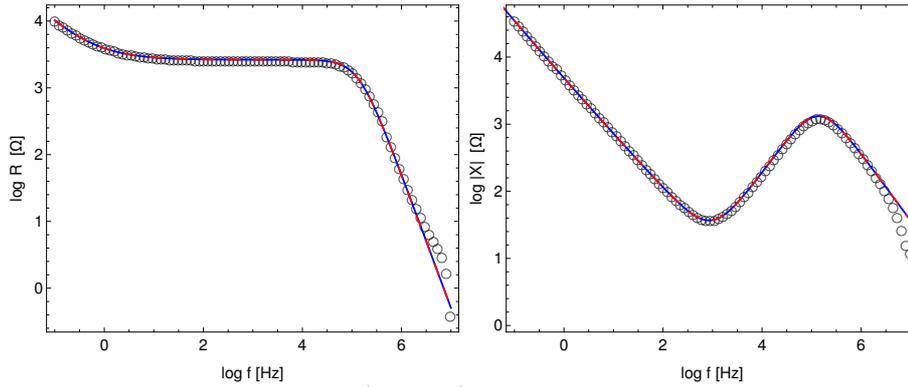


Comportamento da capacitância C_g em função da temperatura obtida pelos melhores ajustes da equação (4.32).

O expoente $p = \alpha$ da impedância de CPE foi fixado em 0,77, valor que mais se ajustou para se encontrar os outros parâmetros. A indutância L_s também ficou fixa e o valor usado foi de $3,23 \times 10^{-21}$ H. O motivo de fixar o valor de L_s no ajuste teórico foi que, nos primeiros testes, os resultados obtidos para esse parâmetro eram negativos, o que fisicamente não existe. Já a escolha do valor de L_s foi pegar o módulo dos valores obtidos nos testes. Após realizar o ajuste com o modelo elétrico utilizando a equação (4.32) e tendo como resposta os parâmetros da tabela 6.2, realizou-se um outro ajuste para se encontrar o fator de conversão β juntamente com equação (4.33). Como β depende da densidade de íons, n_0 , os ajustes feitos com a equação (4.33) teve apenas a densidade de íons como parâmetro livre. Assim, os outros parâmetros do modelo análogo mecânico foram encontrados diretamente dos parâmetros do modelo de circuitos usando o fator de conversão β , e os resultados representados na tabela 6.3.

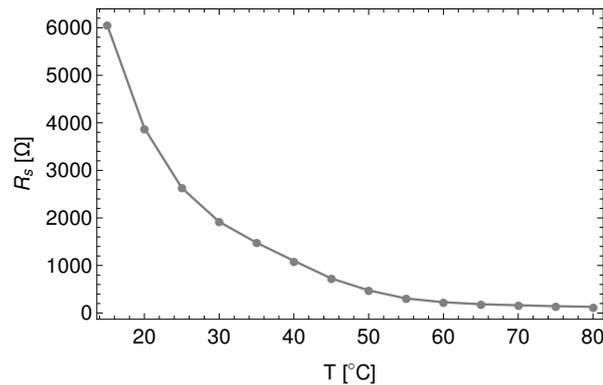
A figura 6.17 é mais um exemplo de comparação entre o ajuste teórico e as medidas experimentais de impedância elétrica. Contudo, nessa figura é possível observar ambas as partes, real e imaginária, da impedância elétrica do circuito equivalente, equação (4.32), juntamente com a resposta elétrica do seu análogo mecânico, equação (4.33), usando o fator de conversão β . Note que as duas curvas teóricas se sobrepõem uma à outra, e ambas possuem uma ótima concordância com os dados experimentais em toda extensão de frequência média.

Figura 6.17 – Ajuste teórico com modelo OHAM em medidas de água



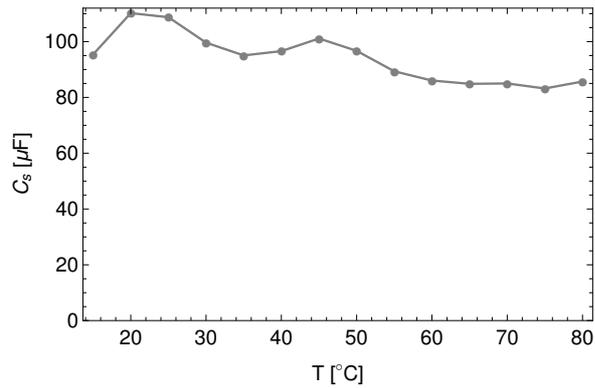
Comparação entre os dados experimentais (círculos) com as curvas teóricas do modelo de circuito equivalente, eq. (4.32) (linha contínua azul), e do modelo de oscilador harmônico eletromecânico eq. (4.33) (linha tracejada vermelha).

A figura 6.18 mostra o comportamento da resistência R_s em função da temperatura, note que essa resistência tem o mesmo perfil que os obtidos anteriormente com outros circuitos analisados. Pode-se observar que o valor de Rv decai com a temperatura. Esse aumento na condutividade pode ser explicado pelo mecanismo de *Hopping* (MITCHELL; NELLIS, 1982; APSLEY; HUGHES, 1974; MOTT, 1969), em que a capacidade de transporte de carga aumenta devido ao acréscimo da agitação térmica das moléculas da água.

Figura 6.18 – Resistência R_s versus temperatura

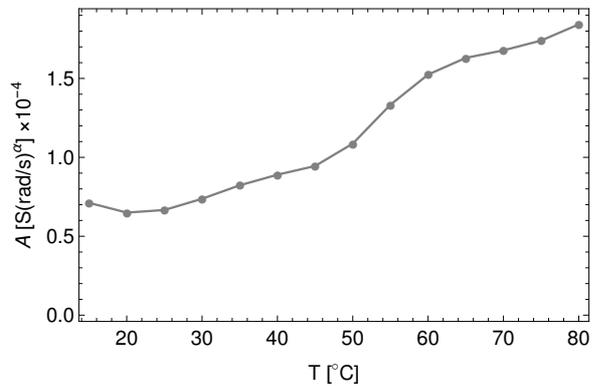
Comportamento da resistência R_s em função da temperatura obtida pelos melhores ajustes da equação (4.32).

O capacitor C_s versus a temperatura pode ser visto na figura 6.19, veja que tal elemento não apresentou muitas variações, apenas um leve decaimento com a temperatura, porém foram obtidos valores relativamente altos de capacitância, da ordem de 100 μF , se comparados com os valores obtidos para o capacitor geométrico, da ordem de 400 pF.

Figura 6.19 – Capacitância C_s versus temperatura

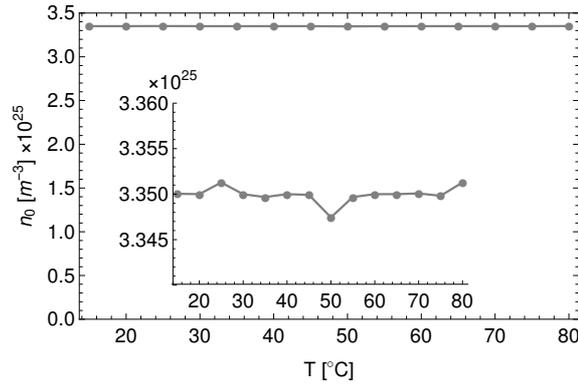
Comportamento da capacitância C_s em função da temperatura obtida pelos melhores ajustes da equação (4.32).

O comportamento de A (um dos parâmetros do elemento de fase constante) em função da temperatura pode ser observado na figura 6.20. O gráfico traz um resultado similar ao dos circuitos anteriormente analisados. Como explicado anteriormente, o acréscimo de A está relacionado com o aumento de transporte de carga na região de interface devido o aumento de temperatura.

Figura 6.20 – Parâmetro A versus temperatura

Comportamento do parâmetro A em função da temperatura obtido pelos melhores ajustes da equação (4.32).

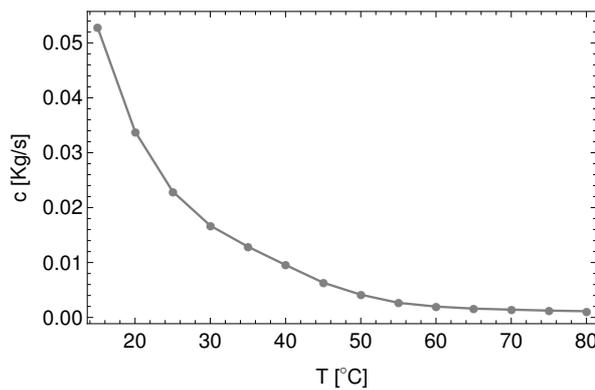
Da tabela 6.3, observa-se que o fator de conversão, $\beta = S^2/(n_0q^2)$, é praticamente constante e o valor médio de β é $1,14774 \times 10^5$ (m/C)². Isso ocorre porque não houve grandes variações na densidade de íons n_0 em função da temperatura, como pode ser visto na figura 6.21. Dessa tabela, pode-se verificar, ainda, que a massa m , obtida do indutor L_s usando o fator β , está praticamente constante, isso ocorre devido a L_s ter sido fixado no ajuste teórico usando a equação (4.32).

Figura 6.21 – Densidade de íons, n_0 , versus temperatura

Comportamento da densidade de íons, n_0 , em função da temperatura obtido pelos melhores ajustes da equação (4.33). No centro, detalhe em escala menor.

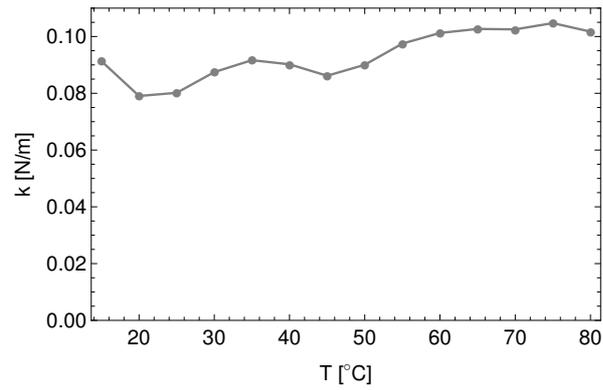
A constante elástica k_g (tabela 6.3) aumenta linearmente com a temperatura e seu comportamento não será mostrado graficamente, pois como foi obtida da capacitância geométrica C_g , cujo os valores foram fixos para cada temperatura, não trás muitas informações.

Na figura 6.22 está o gráfico da viscosidade, c , em função da temperatura, tal curva foi obtida com o fator de conversão β e os valores de R_s em função da temperatura. Como é de se esperar, a viscosidade decai com o aumento da temperatura.

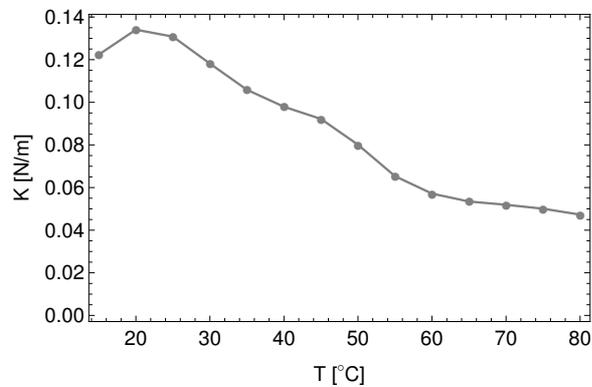
Figura 6.22 – Viscosidade, c , versus temperatura

Comportamento da viscosidade, c , em função da temperatura obtido pelos melhores ajustes da equação (4.33).

A figura 6.23, mostra o comportamento da constante elástica k em função da temperatura, por ser inversamente proporcional a C_s , esta constante apresenta um leve aumento com a temperatura. Já a constante K , obtida do parâmetro A utilizando o fator β , pode ser observada na figura 6.24. Note que esta constante decai com a temperatura, e como o parâmetro A está relacionado com as interações na interface eletrodo-líquido, isso nos leva a pensar que a força na região de interface diminui com a temperatura.

Figura 6.23 – Constante elástica, k , versus temperatura

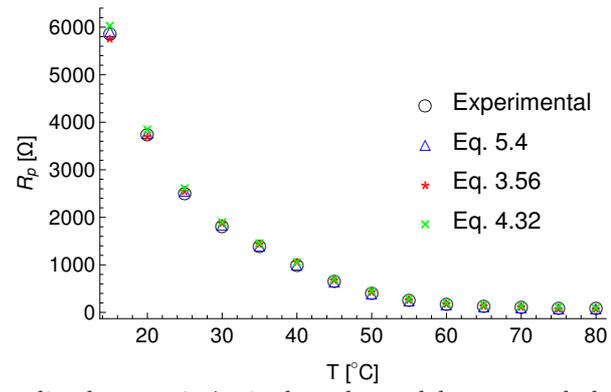
Comportamento da constante elástica, k , em função da temperatura obtido pelos melhores ajustes da equação (4.33).

Figura 6.24 – Constante elástica, K , versus temperatura

Comportamento da constante elástica, K , em função da temperatura obtido pelos melhores ajustes da equação (4.33).

Apenas para comparação, vamos observar como os valores dos parâmetros ligados a resistência de cada modelo em função da temperatura. Para isso, usaremos a resistência R_v , obtida dos melhores ajustes da equação (5.4), o termo de resistência R_∞ da equação (3.56), a resistência em série R_s da equação (4.32) e a média da resistência de platô obtida da parte real dos dados experimentais. Note que todos esses valores se sobrepõem praticamente, mostrando uma equivalência entre os modelos aqui analisados.

Figura 6.25 – Termos resistivos versus temperatura



Comportamento dos termos ligados a resistência de cada modelo com os dados experimentais em função da temperatura.

6.3 ANÁLISE EM MEDIDAS DE SBF

MEDIDAS EM SBF

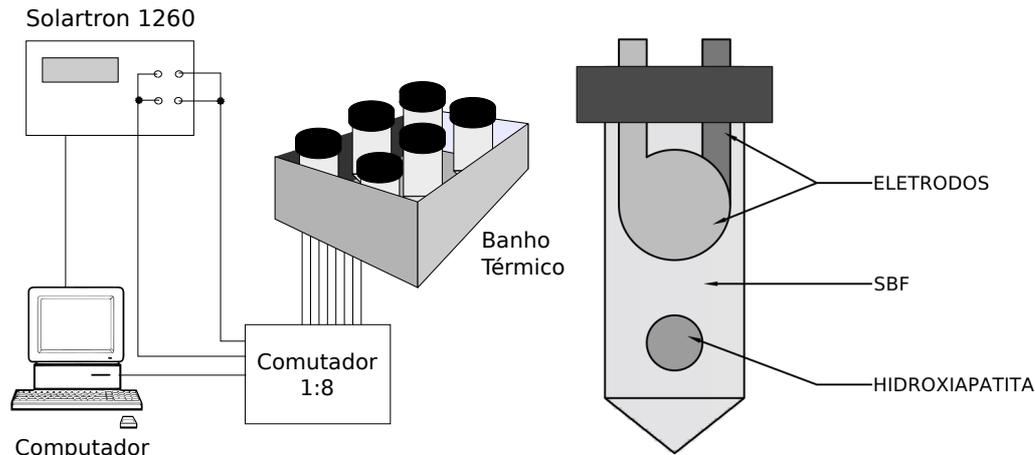
O SBF utilizado nas análises deste trabalho foi preparado nas dependências dos laboratórios experimentais do Departamento de Física, na Universidade Estadual de Maringá. Apesar de existirem vários procedimentos de preparo do SBF, usou-se a "receita", publicada por Kokubo e Takadama (2006). A solução usada nesse trabalho apresenta as seguintes concentrações em mM: $\text{Na}^+ \rightarrow 142,0$; $\text{K}^+ \rightarrow 5,0$; $\text{Mg}^{2+} \rightarrow 1,5$; $\text{Ca}^{2+} \rightarrow 2,5$; $\text{Cl}^- \rightarrow 147,8$; $\text{HCO}_3^- \rightarrow 4,2$; $\text{HPO}_4^{2-} \rightarrow 1,0$ e $\text{SO}_4^- \rightarrow 0,5$. Com exceção dos íons Cl^- e HCO_3^- , as concentrações iônicas do SBF são muito próximas à do plasma sanguíneo (KOKUBO; TAKADAMA, 2006).

As medidas do SBF foram feitas utilizando-se um banho de imersão com controlador de temperatura marca Novus[®], modelo N-321, ligado a uma resistência para aquecer a água de um recipiente, usado especificamente para isso. A temperatura nas medidas do SBF foi fixada em $36,5^\circ\text{C}$, que é a temperatura média do corpo humano. Em algumas das análises a medida de impedância foi realizada apenas no fluido, e em outras, foi inserida uma pastilha cerâmica de hidroxiapatita no fluido. Tal pastilha foi preparada pelo grupo de materiais do departamento de Física da UEM, sob orientação do professor Wilson Ricardo Weinand.

Nessa parte do trabalho, para uma maior agilidade, foi construído um dispositivo comutador, para aumentar em até oito o número de amostras a serem analisadas simultaneamente. Tal dispositivo consiste em uma associação de relés, controlados por uma placa de prototipagem eletrônica de *hardware* livre do tipo ARDUINO. Esse comutador está ligado ao mesmo computador que o analisador de impedância, e via *software* é feito o controle da amostra a ser analisada.

Para a realização das medidas experimentais de espectroscopia de impedância em SBF foi necessário modificar os tubos de ensaios plásticos (tubo *falcon*), de modo a fixar os eletrodos de aço inoxidável nas tampas dos tubos, para que ficassem alinhados e com espaçamento correto entre eles. Essa modificação consistiu em fazer uma base rígida, e o material utilizado para isso foi uma resina acrílica, a mesma que se utiliza na produção de próteses dentárias. Após o tempo da resina endurecer, os cabos elétricos foram soldados nos eletrodos para fazer as conexões com o comutador descrito acima e, conseqüentemente, ao aparelho de medida. O espaçamento entre os eletrodos foi de 0,5 mm em algumas amostras e outras com 1,0 mm, sendo que todos os eletrodos possuem 2,0 cm de diâmetro. O material utilizado nos eletrodos foi o aço inoxidável. A figura 6.26 mostra uma representação do esquema de ligação do todo aparato experimental que foi usado para medir a impedância do SBF.

Figura 6.26 – Representação do aparato experimental utilizado nas medidas em SBF.



À esquerda está a representação do esquema de ligação entre o equipamento de medida, o comutador, os porta amostras, o banho térmico e o computador. Esse porta amostras é composto por um tubo de ensaio plástico, onde é inserido o fluido. Na tampa do tubo foram fixados dois eletrodos, confeccionados em aço inoxidável, para que os eletrodos fossem inertes para a amostra, como pode ser observado na imagem da direita.

A higienização foi feita de duas formas diferentes, uma para o tubo de ensaio plástico e outra para os eletrodos. A limpeza dos tubos de ensaio foi realizada da seguinte maneira: lavagem dos tubos com água e detergente neutro; enxágue com água corrente, de modo a retirar todo o resíduo de detergente; enxágue com água destilada; enxágue com uma solução de hipoclorito de sódio; outro enxágue com água destilada; enxágue com uma solução de ácido clorídrico; mais um enxágue com água destilada, e por fim, enxágue com água. Nesse último enxágue, foi utilizada a mesma água do preparo do SBF, assim não é necessário esperar os tubos secarem em uma estufa para colocar o SBF. Porém, para os eletrodos, a limpeza é feita usando um béquer, onde se prepara uma solução de água e detergente, no qual são colocados os eletrodos e levados a um aparelho de ultrassom por cerca de 5 minutos. Em seguida é feito um enxágue em água corrente e depois com água destilada; em outro béquer com álcool etílico os eletrodos são mergulhados e levados ao ultrassom novamente por mais 5 minutos; depois são retirados do béquer com álcool e levados à uma estufa, regulada em aproximadamente 50°C, para secarem.

Com a higienização dos tubos e dos eletrodos feita, então pode-se inserir o SBF nos tubos. Neste estudo foram analisadas várias amostras de SBF, mas os melhores resultados foram obtidos em lote de medidas, composto por um tubo contendo apenas SBF e dois tubos com o mesmo fluido e uma cerâmica de hidróxiapatita, sendo que uma dessas amostras que continha hidróxiapatita, teve o seu fluido renovados a cada quatro dias (aproximadamente 96 horas entre as trocas). Após o preparo dos tubos, ver figura 6.26, são colocadas as tampas com os eletrodos e, para vedar, foi utilizado fita de teflon. Na sequência os tubos são colocados em uma banho de imersão, com temperatura controlada em 36,5°C. Depois os cabos são ligados ao dispositivo comutador que, por sua

vez, está conectado ao analisador de impedância. Após alguns minutos de espera, para que as amostras fiquem com a mesma temperatura do banho, são iniciadas as medidas de impedância, que foram realizadas de forma automática com intervalos de uma hora entre uma medida e outra, num período de 28 dias consecutivos. Este completo procedimento foi o terceiro de uma série, que resultou na configuração mais precisa e confiável.

RESULTADOS DAS MEDIDAS DE SBF

Para verificar se o SBF foi preparado corretamente é necessário submergir materiais bioativos, ou também conhecidos por biomateriais, no SBF e após algum tempo, que depende de cada tipo de biomaterial submerso, observa-se a formação ou não de apatita, que é um grupo de minerais formado basicamente por cálcio e fósforo e está presente no osso humano (BONADIO, 2014; DAMA, 1974). O material bioativo utilizado neste trabalho foi uma cerâmica de hidroxiapatita (HA), sendo sua fórmula química dada por $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, sintetizada a partir de ossos de peixes de rios brasileiros, preparada nos laboratórios de materiais do departamento de física da Universidade Estadual de Maringá (UEM), com a supervisão do professor Dr. Wilson Ricardo Weinand (COELHO et al., 2006). As dimensões das peças cerâmicas eram discos com aproximadamente 10 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura.

Na seção anterior, foi descrito como as amostras foram preparadas. Nesta parte do trabalho os resultados obtidos da análise das medidas em SBF serão apresentados. Para a realização deste trabalho várias amostras foram analisadas, mas apenas três delas deram resultados mais precisos. A amostra número 1 continha apenas SBF e será chamada de CH0. A segunda continha SBF e uma cerâmica de hidroxiapatita submersa, mas não houve renovação do fluido, e será nomeada CH1. A última amostra também continha SBF com hidroxiapatita imersa; no entanto, o fluido era renovado a cada quatro dias e sua nomenclatura é CH2.

Após 28 dias de imersão no SBF, tanto as peças cerâmicas de HA quanto os eletrodos de aço inoxidável usados nas medidas de espectroscopia de impedância foram levadas ao Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP), situado nas dependências da UEM, para serem analisadas em um microscópio eletrônico de varredura e verificar a formação de apatita. Nas amostras cerâmicas foram confirmadas as formações de apatita via técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), um exemplo de escaneamento é mostrado na figura 6.27. Já os eletrodos de aço inoxidável não apresentaram formação de apatita, como pode ser visto na figura 6.28. Na sequência pode se observar os resultados obtidos da análise do SBF, via técnica de espectroscopia de impedância.

Figura 6.27 – Imagem obtida com a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) na amostra de HA

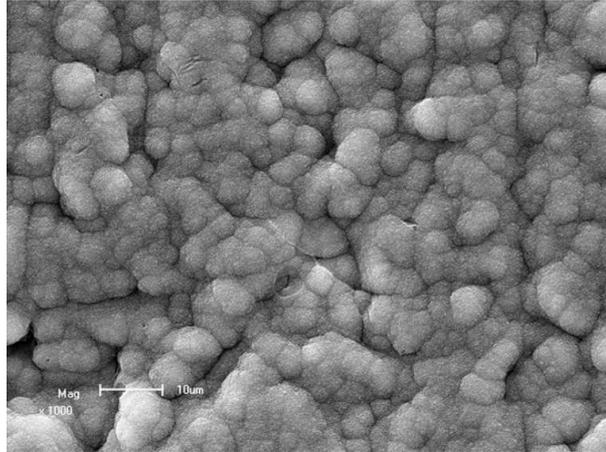


Imagem de uma região da amostra de HA analisada em um microscópio eletrônico de varredura.

Figura 6.28 – Imagem obtida com a técnica de microscopia eletrônica de varredura no eletrodo de aço inoxidável

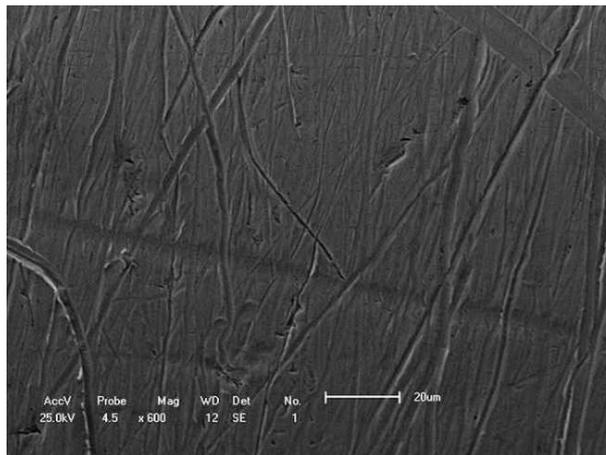


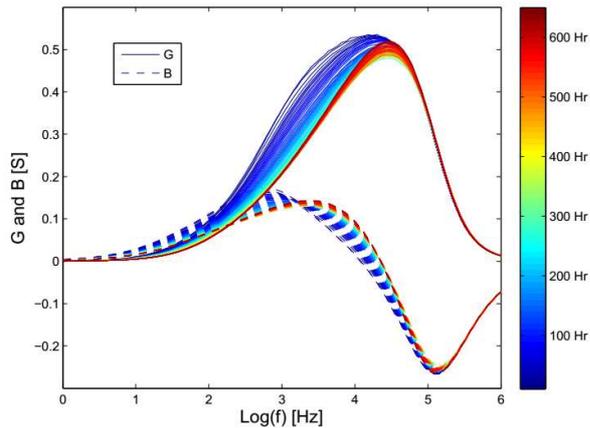
Imagem de uma região do eletrodo de aço inoxidável analisado em um microscópio eletrônico de varredura.

MEDIDAS DE SBF EM FUNÇÃO DO TEMPO

As propriedades dielétricas do SBF foram determinadas via técnica de espectroscopia de impedância (EI) usando um analisador de impedância da marca Solartron, modelo 1260. As amostras de SBF foram submetidas a uma tensão periódica externa, e a admitância $Y = 1/Z$ foi medida. A pequena amplitude de tensão aplicada ao SBF foi de $V_0 = 25$ mV, isso é feito para que a célula de medida tenha um comportamento de um sistema linear, e a admitância elétrica da célula, Y , seja independente de V_0 (BARBERO; ALEXE-IONESCU; LELIDIS, 2005). A extensão de frequência usada foi de 1 Hz à 1 MHz. Os dados experimentais foram adquiridos através de um software modificado pelo autor deste trabalho.

O comportamento do espectro de condutividade dado por meio de $G = \text{Re}(Y)$ e $B = \text{Im}(Y)$, que está representado na figura 6.29, são, respectivamente, a condutância e a susceptância. Esta figura indica a presença de mais de uma região sensível (em torno de 1 KHz). A figura 6.29 mostra o montante de 28 dias de medidas, as cores das curvas variam do azul até o vermelho, referente a amostra CH0.

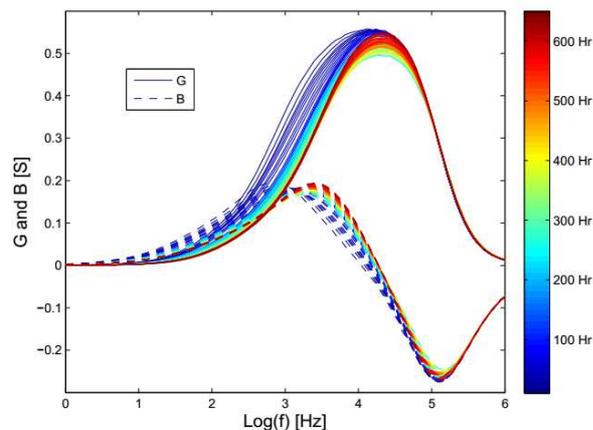
Figura 6.29 – Medidas experimentais de SBF em função do tempo, amostra 1



Gráficos com as partes, real (G) e imaginária (B), respectivamente, do espectro de admitância para medidas com a amostra que contém apenas SBF (CH0).

Mutuamente, a figura 6.30 exibe a quantidade de medidas feitas em 28 dias, sendo que as cores das curvas também variam do azul até o vermelho, para a amostra CH1. Neste porta amostras havia SBF mais HA, porém não houve renovação do fluido.

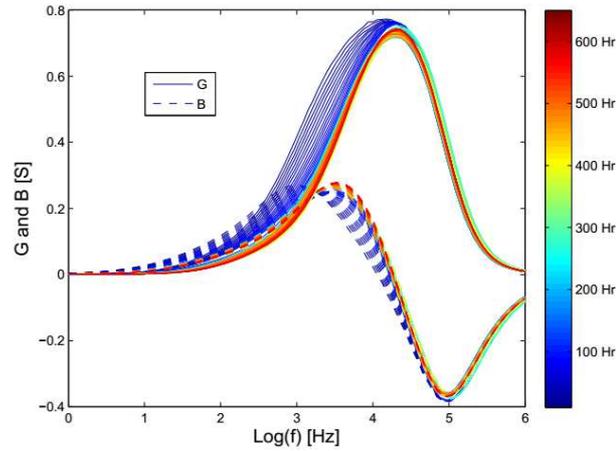
Figura 6.30 – Medidas experimentais de SBF em função do tempo, amostra 2



Gráficos com as partes, real (G) e imaginária (B), respectivamente, do espectro de admitância para medidas com a amostra que contém SBF e hidroxiapatita (CH1), sem renovação do fluido.

E finalmente, na figura 6.31, pode-se notar o comportamento da admitância do SBF mais hidroxiapatita, com SBF sendo renovado a cada 4 dias (CH2).

Figura 6.31 – Medidas experimentais de SBF em função do tempo, amostra 3



Gráficos com as partes, real (G) e imaginária (B), respectivamente, do espectro de admitância para medidas com a amostra que contém SBF e hidroxiapatita (CH2), com renovação do fluido a cada quatro dias.

COMPARAÇÃO COM CIRCUITOS EQUIVALENTES

Aqui é feita uma comparação de uma medida experimental do SBF com um circuito RLC simples e, também, com um circuito RLC mais CPE.

CIRCUITO RLC SIMPLES

Das partes, real (G) e imaginária (B), da admitância $Y = 1/Z$, versus a frequência da tensão aplicada, $f = \omega/(2\pi)$, é possível determinar o comportamento dielétrico usando um circuito equivalente composto por componentes RLC. O primeiro modelo proposto é um circuito equivalente composto por: um circuito paralelo representando a interação de volume (R_b e C_b), que forma a impedância Z_b ; em série com um resistor R_s , um capacitor C_s e um indutor L_s , R_s e C_s representam a interação na região da superfície do eletrodo em contato com a amostra. A impedância é tal que

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{Y} = Z_b + \frac{1}{i\omega C_s} + R_s + i\omega L_s \\ &= \frac{R_b}{1 + i\omega R_b C_b} + \frac{1}{i\omega C_s} + R_s + i\omega L_s. \end{aligned} \quad (6.4)$$

CIRCUITO RLC COM ELEMENTO DE FASE CONSTANTE

De acordo com Alexe-Ionescu et al. (2010), a dependência da frequência na impedância, para soluções iônicas na região de baixa frequência, é bem demonstrada admitindo

que os eletrodos são responsáveis por uma impedância descrita por

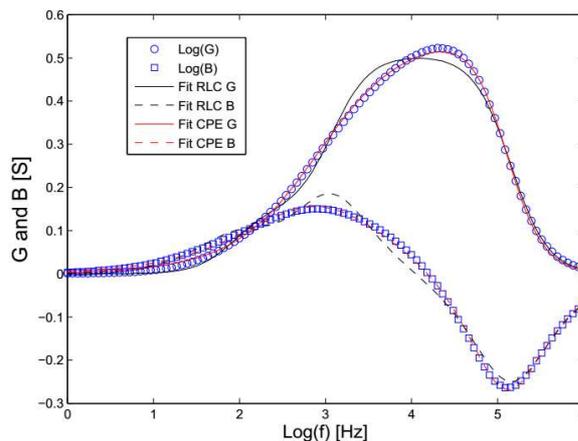
$$Z_{int} = \frac{1}{A(\omega)^p} \quad (6.5)$$

onde A e p são constantes e Z_{int} é conhecido como a impedância do elemento de fase constante (*Constant Phase Element – CPE*), introduzida por Cole e Cole (1941). Neste caso, a impedância elétrica total, $Z = 1/Y$, é a soma da contribuição da impedância elétrica de volume, Z_b , com a impedância Z_{int} e o indutor L_s , que corresponde a uma indutância parasita dos cabos de ligação do aparelho, como é descrito por Sanabria e Miller (2006). Neste caso a impedância total é dada por

$$\begin{aligned} Z &= Z_b + Z_{int} + \omega L_s \\ &= \frac{R_b}{1 + \omega R_b C_b} + \frac{1}{A(\omega)^p} + \omega L_s. \end{aligned} \quad (6.6)$$

Os ajustes teóricos dos dados experimentais foram feitos utilizando um programa chamado de Algoritmo Genético. Maiores detalhes sobre esse algoritmo genético podem ser encontrados no trabalho de Delsanto et al. (1998). Os modelos teóricos usados nestes ajustes, anteriormente mencionados, são as equações (6.4) e (6.6). Na figura 6.32, pode-se observar um exemplo de ajuste teórico utilizando os modelos com circuito equivalente com componente RLC, e o modelo de circuito com componentes RLC mais CPE. Está claro que o modelo RLC mais CPE se ajusta muito melhor que o outro modelo.

Figura 6.32 – Ajustes teóricos em medidas experimentais de SBF

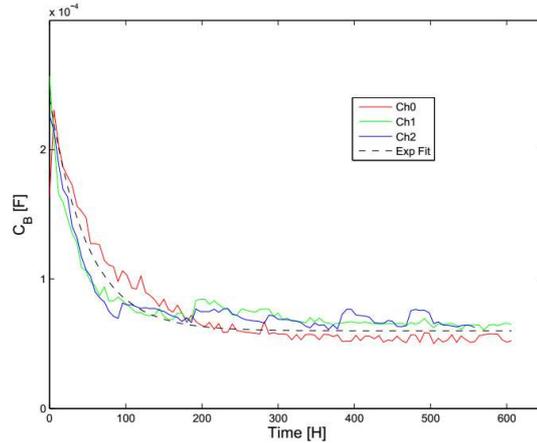


Comparação entre os modelos de circuito RLC e RLC mais CPE com as medidas experimentais da amostra 1.

Usando o modelo descrito pela (6.4), foi possível obter os parâmetros que podem ser observados na tabela 6.4. Os outros parâmetros apresentaram um comportamento levemente exponencial e podem ser vistos na figura 6.33.

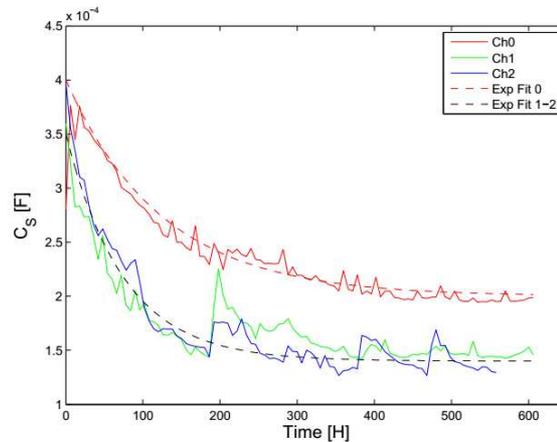
Tabela 6.4 – Valores obtidos para os parâmetros significantes do modelo RLC - Eq. (6.4).

Parâmetro	Simbolo	CH0	CH1	CH2
Resistência de volume [Ω]	R_b	4.0	4.5	4.5
Resistência em série [Ω]	R_s	2.1	2.0	1.5
Indutância em série [μH]	L_s	2.3	2.3	2.3

Figura 6.33 – Dependência temporal da capacitância de volume C_b 

Decaimento exponencial da capacitância de volume C_b para: CH0 em vermelho, CH1 em verde, CH2 em azul e o ajuste exponencial com linha tracejada.

É possível ver que a contribuição de volume (C_b e R_b), apesar da capacitância possuir um decaimento exponencial, é praticamente o mesmo para todas as amostras, sendo que as diferenças principais estão na contribuição de superfície, como na capacitância de superfície C_s , que pode ser vista na figura 6.34.

Figura 6.34 – Dependência temporal da capacitância de superfície C_s 

Decaimento exponencial da capacitância de superfície C_s para: CH0 em vermelho, CH1 em verde, CH2 em azul, o ajuste exponencial com linha tracejada vermelha para CH0, e o ajuste exponencial com linha tracejada preta para CH1 e CH2.

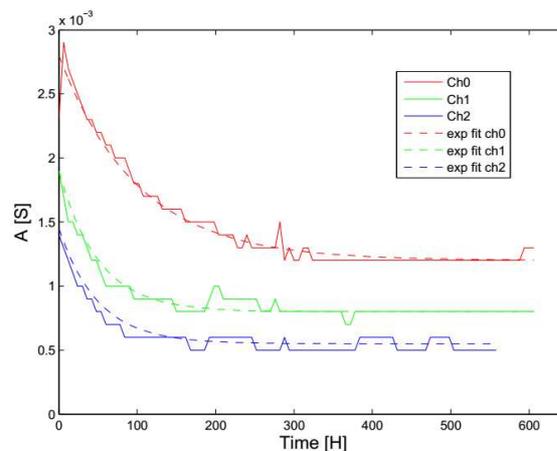
Por outro lado, usando o modelo RLC-CPE, descrito pela equação (6.6), foi obtido,

Tabela 6.5 – Valores obtidos para os parâmetros significantes do modelo RLC + CPE - Eq. (6.6).

Parâmetro	Símbolo	CH0	CH1	CH2
Resistência de volume [Ω]	R_m	1.82	1.78	1.25
Capacitância de volume [nF]	C_m	0.16	0.18	0.16
Indutância em série [μ H]	L_s	2.3	2.3	2.3
Potência do CPE	p	0.65	0.70	0.74

para os três casos, os seguintes parâmetros constantes, que podem ser vistos na tabela 6.5. Os valores de L_s podem ser identificados como uma indutância parasita dos cabos. O outro parâmetro apresentou um comportamento exponencial diferente. A figura 6.35 mostra um decaimento exponencial para o parâmetro A do modelo RLC-CPE. Neste caso, pode-se propor um decaimento exponencial em função do tempo do tipo: $f(t) = ae^{-t/b} + c$. Para o CPE, pode-se reescrever o parâmetro A como

$$A(t) = ae^{-t/b} + c \quad (6.7)$$

Figura 6.35 – Dependência temporal do parâmetro A do CPE

Decaimento exponencial do parâmetro A do CPE para: CH0 em vermelho, CH1 em verde, CH2 em azul e os ajustes exponenciais descritas pelas linhas tracejadas.

Na tabela 6.6 é possível visualizar que o tempo de decaimento b para o SBF puro (CH0) é mais lento do que nas amostras com SBF mais HA (CH1 e CH2) em ambos os ajustes.

A constante de tempo, em ambos os modelos, é duas vezes mais lenta do que quando a HA é imersa no SBF, sugerindo que há interações entre os íons para a nucleação de apatita na pastilha de HA. Ainda pode ser visto, também na tabela 6.6, que, no primeiro modelo, a constante de tempo para a capacitância de superfície é mais devagar para a amostra com SBF puro, do que para as amostras que continham SBF e HA. A constante de tempo para a contribuição de volume é a mesma para os três casos, propondo que os elementos de superfície governam os efeitos da contribuição iônica.

Tabela 6.6 – Valores obtidos para os parâmetros significantes do modelo que envolvem a exponencial que decai com o tempo.

Parâmetros	a [mS]	b [horas]	c [mS]
C_b (todas amostras)	18.0	50	6.0
C_s (CH0)	20.0	125	20.0
C_s (CH1-CH2)	20.0	75	14.0
A (CH0)	1.60	100	1.20
A (CH1)	1.10	50	0.80
A (CH2)	0.90	50	0.55

No trabalho de Sanabria e Miller (2006), eles mostram que a "dimensão fractal" p é diferente para íons distintos usados em uma solução, isso quer dizer que, neste caso, quando houve crescimento de apatita na superfície da hidroxiapatita, diferentes concentrações iônicas ocorreram para cada caso analisado. O valor de p para CH0 está muito próximo aos valores de CH1 e CH2. É de se esperar que o comportamento de A seja similar ao da condutividade σ , multiplicado por um fator geométrico d/S , onde d é o espaçamento entre os eletrodos e S a área superficial de cada eletrodo. Esses resultados são mostrados na figura 6.35. A concentração dos íons de cálcio e fósforo decaem no SBF quando a apatita é formada.

Segundo Miyazaki et al. (2002), a variação da concentração dos elementos do SBF é uma função do tempo de imersão do metal tântalo tratado com Plasma Indutivamente Acoplado (Inductively Coupled Plasma – ICP). Neste trabalho os autores mostram que, no SBF, há um incremento abrupto na concentração de sódio (Na), e um grande decréscimo nas concentrações dos íons de cálcio (Ca) e fósforo (P) em função do tempo, o que explica as trocas de concentrações devido à nucleação de apatita.

Na mesma linha de pensamento, Barbero e Alexe-Ionescu (2005) mostram que as condutividades equivalentes de KCl e NaCl são diretamente proporcionais às concentrações iônicas. Ou seja, se a condutividade é proporcional a contração de íons, o resultado mostra que, com o crescimento de apatita, a condutividade diminui com o tempo.

Por outro lado, temos a cinética química, que é o estudo quantitativo de sistemas químicos que estão mudando com o tempo. Habitualmente, as reações ao longo do tempo são proporcionais às mudanças nas concentrações dos reagentes e dos produtos, isso quer dizer que a razão k é proporcional à derivada temporal da concentração. Supondo que essa reação obedeça uma lei de velocidade de primeira ordem, de tal forma que essa lei de velocidade possa ser escrita por

$$k [C] = -\frac{d[C]}{dt} \quad (6.8)$$

onde $[C]$ é a concentração de um reagente ou de um produto. Integrando a expressão

acima, obtém-se a lei de velocidade integral, ou seja,

$$[C] = [C]_0 e^{-kt} \quad (6.9)$$

que relaciona a concentração com o tempo (YOUNIS et al., 2014; CONNORS, 1990). Qualitativamente, pode-se comparar o comportamento exponencial da capacitância de volume (C_b), a capacitância de superfície (C_s) e o parâmetro A do CPE com a lei de velocidade integral citada acima. Assim, pode-se concluir que a razão k , comparando com os resultados obtidos, varia de 0,008 à 0,02 hora⁻¹, e da tabela 6.6 é possível observar que $b \approx 1/k$. Esta razão traz uma descrição do quão rápido a reação está ocorrendo, e a meia-vida fornece uma medida aproximada da velocidade da reação. E neste caso, a meia-vida é $t_{1/2} = \ln(2)/k$, que vai de 35 a 90 horas aproximadamente.

7 CONCLUSÕES

Estudar a resposta elétrica, em função da temperatura, de uma célula preenchida com alguns tipos de soluções, foi o intuito deste trabalho. Tal abordagem ocorreu de forma teórica e experimental, e as conclusões seguirão abaixo de forma particionada para melhor compreensão.

Inicialmente, os espectros das partes real e imaginária, da impedância elétrica da célula, foram ajustados utilizando-se três circuitos elétricos equivalentes, todos contendo um CPE e uma indutância “parasita” devido aos cabos de ligação entre a célula e o aparelho de medida. Dos ajustes teóricos dos dados experimentais realizados nesse trabalho, deduziu-se a dependência do expoente α e do parâmetro A do CPE, para cada circuito. De acordo com os resultados aqui obtidos, o expoente α é praticamente independente da temperatura e da concentração para todos os circuitos analisados. Por isso, nos ajustes aqui apresentados, esse expoente ficou fixo em 0,79, enquanto que o parâmetro A apresentou um acréscimo em função da temperatura. Sanabria e Miller reportaram sobre a resposta elétrica de algumas soluções salinas em um intervalo de frequência de 1Hz à 1MHz (SANABRIA; MILLER, 2006). Eles observaram um comportamento tipo a relaxação de Debye que muda com a concentração iônica. Eles ajustaram os seus dados experimentais por meio de um elemento de fase constante, e encontraram que o expoente não depende do tipo de íon ou da concentração, enquanto que o parâmetro A dependia da quantidade de íons. A análise, aqui apresentada, indica que é possível obter ajustes coerentes com os dados experimentais utilizando os três circuitos equivalentes propostos. Dessas análises segue ainda que um "bom" modelo circuitual represente bem a resposta de uma célula eletrolítica devido a uma tensão periódica externa, ele é formado por uma associação de capacitores de volume, resistências de origem iônica e um CPE, este último “está” encarregado de simular os efeitos de interface eletrodo-eletrólito. Do ponto de vista matemático, isso é equivalente a assumir que os parâmetros fenomenológicos que descrevem propriedades não ideais de eletrodos bloqueantes, tais como nos modelos de Ghang-Jaffé, Ôhmico e Langmuir, são dependentes da frequência.

Já no modelo PNP foi considerada a resposta elétrica de uma célula eletrolítica limitada por eletrodos não bloqueantes, excitada por uma tensão elétrica externa de pequena amplitude. Supondo que a corrente de condução através dos eletrodos era limitada por barreiras de energia, as quais determinavam a energia de ativação das correspondentes reações eletroquímicas, responsáveis pelos processos de transferências de cargas entre a solução e o circuito externo, desta hipótese, seguiu-se que a característica não bloqueante dos eletrodos é, num limite linear, uma combinação de condições de contorno usadas

nos modelos de Chang-Jaffé e Ôhmico. Neste quadro geral, foi obtida uma impedância elétrica generalizada para a célula. Essa expressão contém os casos particulares da impedância propostos pelos modelos citados acima, além de um parâmetro introduzido na relação de Einstein-Smoluchowski, para verificar alterações na lei de Stokes, usada na mobilidade iônica. Da análise dos ajustes teóricos feitos neste trabalho, observou-se que a curva teórica não tem uma boa concordância com os dados experimentais na região de baixa frequência. Isso se deve ao fato de que os parâmetros κ e s , dos modelos de Chang-Jaffé e Ôhmico, usados neste trabalho, foram números reais e independentes da frequência. O grupo de pesquisa continua investigando o que acontece ao se usar esses parâmetros como sendo formados por números complexos e/ou dependentes da frequência. Os resultados mostram-se promissores, mas sua análise não fará parte deste trabalho. O parâmetro γ , que foi introduzido para verificar alterações na lei de Stokes, usado na relação de Einstein-Smoluchowski, permaneceu muito próximo de ser unitário, ou seja, não teve muitas variações com a temperatura. Assim, a lei de Stokes permanece inalterada na relação de Einstein-Smoluchowski. Mesmo não tendo uma boa convergência entre a curva teórica e os dados experimentais, principalmente no domínio de baixa frequência, como ocorre para o modelo de circuitos elétricos equivalentes, os resultados aqui obtidos com este modelo são bem interessantes, já que foi possível deduzir o comportamento da difusão iônica e dos parâmetros κ e s em função da temperatura, que de certa forma é novidade na literatura.

Olhando por uma outra perspectiva, apresentamos um modelo eletromecânico, usado para interpretar dados de espectroscopia de impedância, que é um sistema de oscilador harmônico que foi modificado para incluir uma nova interpretação, àquela de um íon na região de interface com o eletrodo. Esta interação adicional é representada por uma mola em paralelo à do modelo original, a fim de explicar um efeito interfacial adicional. Tais efeitos estão conectados com a polarização de superfície e/ou a não-homogeneidade das superfícies dos eletrodos, visando uma perspectiva fenomenológica. Foi demonstrado que o modelo mecânico modificado pode ser colocado em correspondência com o modelo de circuito elétrico equivalente de tal forma que, ao se obter um bom ajuste para os dados experimentais usando o circuito elétrico equivalente, o mesmo ajuste pode ser imediatamente obtido por meio do modelo mecânico, ligação feita pela constante β . Assim, se for utilizado um circuito elétrico equivalente para ajustar os dados, a partir dos parâmetros de melhor ajuste obtidos, consegue-se também a informação sobre as propriedades mecânicas da amostra. Este procedimento geral pode ser aplicado a qualquer tipo de circuito elétrico, em série ou paralelo, modificando ou estendendo o modelo mecânico correspondente, com a inclusão de mais componentes de massa ou de superfície. Em poucas palavras, qualquer solução para circuitos elétricos deve ter um análogo mecânico, como foi demonstrado. Espera-se que este tipo de abordagem possa aumentar a capacidade de análise de dados experimentais complicados, incluindo efeitos

de superfície, principalmente no domínio de baixa frequência. Da comparação das curvas teóricas com os dados experimentais da espectroscopia de impedância, obteve-se uma ótima concordância entre um e outro. Isso é de se esperar, pois com a escolha adequada de um circuito elétrico equivalente, sempre se obtém ótimos ajustes, e conseqüentemente, para o análogo mecânico, será obtido os mesmos resultados encontrando-se o fator correto de conversão β .

Medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas em amostras de SBF com diferentes atividades, uma amostra com apenas SBF, uma amostra com SBF e hidroxiapatita, mas o fluido nesta não foi renovado, e uma amostra contendo SBF e hidroxiapatita, porém o SBF era renovado após um tempo de aproximadamente 100 horas (equivalente a quatro dias). As medidas foram realizadas em um tempo total de aproximadamente 600 horas e sem interrupções, em que uma curva de admitância era coletada a todo momento para cada uma das três configurações. Dois modelos correspondentes de circuitos elétricos equivalentes foram usados para quantificar a interface eletrodo-eletrólito e separar as contribuições de volume e de superfície da amostra. O comportamento temporal da admitância foi apresentado e, usando a lei de taxa integrada, de modo qualitativo, encontramos um tempo de vida média. Um outro aspecto importante é que, apesar do comportamento exponencial, as variações na condutividade dos fluidos foram pequenas, mostrando a estabilidade (qualidade) dos fluidos analisados neste trabalho. Esse controle é muito importante para que, logo após a síntese do SBF, possamos verificar com a técnica de espectroscopia de impedância, que haverá crescimento de apatita em amostras de ossos ou similares, isto é, o SBF está bom para o uso. Por enquanto, a comprovação é feita somente após vários dias, quando se nota ou não a formação de apatita. Devido a grande variedade de íons no SBF, só foi possível analisar as medidas experimentais de admitância apenas com o modelo de circuitos elétricos equivalente, isso porque tal modelo dá um comportamento global da corrente que passa pela amostra e o equipamento de medida, dando um perfil generalizado das interações iônicas da amostra. Assim, esse trabalho abre uma linha de pesquisa para investigar outros modelos teóricos que possam se ajustar aos dados experimentais de admitância do SBF levando em conta a grande variedade de íons desse fluido.

De modo geral, este trabalho analisou três modelos teóricos usados em espectroscopia de impedância, sendo: o modelo de circuitos elétricos equivalentes; o modelo de Poisson-Nernst-Planck com uma condição de contorno geral, definida da combinação linear das condições de contorno do modelo de interação iônica de Chang-Jaffé e o modelo Ôhmico e, por último, o modelo de oscilador harmônico mecânico amortecido modificado. O modelo PNP não apresentou um ajuste perfeito, se comparado com os outros modelos, principalmente na região da baixa frequência. Contudo os resultados obtidos são importantes, pois foi possível estimar, do ponto de vista fenomenológico, o comportamento

principalmente da difusão iônica e do número de íons por metro cúbico de uma amostra em função da temperatura. Com o modelo mecânico também foi possível estimar o número de íons por metro cúbico, além de estimar outros parâmetros como as constantes elásticas da amostra, o coeficiente de amortecimento e a massa dos íons em uma solução.

REFERÊNCIAS

- ALEXANDER, C.; SAIDIKU, M. *Fundamentos de Circuitos Elétricos*. 5th. MCGRAW HILL - ARTMED, 2013. ISBN 9788580551723. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=AsLbmgEACAAJ>>.
- ALEXE-IONESCU, A. L. et al. Effect of composition on the dielectric properties of hydrogels for biomedical applications. *Physiological Measurement*, v. 31, n. 10, p. S169, 2010. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0967-3334/31/i=10/a=S02>>.
- ALMEIDA, R. R. de et al. Electrical current profile of a confined isotropic liquid sample: Biological systems and liquid crystals applications. *Chemical Physics Letters*, v. 588, p. 87 – 90, 2013. ISSN 0009-2614. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009261413012591>>.
- ANDRADE, T. de et al. Insight on the surface polarisation for non-blocking electrodes. *J. Appl. Phys.*, v. 119, n. 9, p. 095305, 2016. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/119/9/10.1063/1.4943171>>.
- ANDRADE, T. de et al. Interface description of milli-q water cells: Temperature dependence of the {CPE} parameters. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 777, p. 19 – 25, 2016. ISSN 1572-6657. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572665716303241>>.
- APSLEY, N.; HUGHES, H. P. Temperature-and field-dependence of hopping conduction in disordered systems. *Philosophical Magazine*, v. 30, n. 5, p. 963–972, 1974. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/14786437408207250>>.
- ATKINS, P.; PAULA, J. de; WALTERS, V. *Physical Chemistry*. Macmillan Higher Education, 2006. ISBN 9780716774334. Disponível em: <<https://books.google.ca/books?id=cWk6PQAACAAJ>>.
- BARBERO, G.; ALEXE-IONESCU. Role of the diffuse layer of the ionic charge on the impedance spectroscopy of a cell of liquid. *Liquid Crystals*, v. 32, n. 7, p. 943–949, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/02678290500228105>>.
- BARBERO, G.; ALEXE-IONESCU, A. L.; LELIDIS, I. Significance of small voltage in impedance spectroscopy measurements on electrolytic cells. *Journal of Applied Physics*, v. 98, n. 11, p. 113703, 2005. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/98/11/10.1063/1.2137444>>.
- BARBERO, G.; BATALIOTO, F.; NETO, A. M. F. Impedance spectroscopy of an electrolytic cell limited by ohmic electrodes. *Journal of Applied Physics*, v. 101, n. 5, p. 054102, 2007. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.2709531>>.
- BARBERO, G.; EVANGELISTA, L. R. Adsorption phenomenon of neutral particles and a kinetic equation at the interface. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 70, p. 031605, Sep 2004. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.70.031605>>.

BARBERO, G.; EVANGELISTA, L. R. *Adsorption Phenomena and Anchoring Energy in Nematic Liquid Crystals*. 1. ed. [S.l.]: CRC Press, 2005.

BARBERO, G.; LELIDIS, I. Debye's relaxation frequency: A poor man's approach. *Physics Letters A*, v. 372, n. 12, p. 2079 – 2085, 2008. ISSN 0375-9601. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375960107015770>>.

BARBERO, G. et al. Frequency dependence of the electrical impedance of electrolytic cells: The role of the ionic adsorption/desorption phenomena and the stern layer. *Physics Letters A*, v. 360, n. 1, p. 179 – 182, 2006. ISSN 0375-9601. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0375960106012205>>.

BARBERO, G.; SCALERANDI, M. Similarities and differences among the models proposed for real electrodes in the poisson-nernst-planck theory. *The Journal of Chemical Physics*, v. 136, n. 8, p. 084705, 2012. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/136/8/10.1063/1.3686767>>.

BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2005.

BOHNER, M.; LEMAITRE, J. Can bioactivity be tested in vitro with {SBF} solution? *Biomaterials*, v. 30, n. 12, p. 2175 – 2179, 2009. ISSN 0142-9612. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961209000167>>.

BONADIO, T. G. M. *Biocompósitos de pentóxido de nióbio, hidroxiapatita e β -fosfato tricálcico: produção, caracterização e estudos in vivo como suportes ósseos denso e poroso*. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Maringá, 2014. Disponível em: <http://www.pfi.uem.br/wp-content/uploads/2015/11/taiana_gabriela_moretti_bonadio_2014.pdf>.

BRUG, G. et al. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 176, n. 1, p. 275 – 295, 1984. ISSN 0022-0728. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072884803241>>.

BUCZKOWSKA, M.; DERFEL, G. Backflow in flexoelectric nematic layers deformed by electric field. *Liquid Crystals*, v. 41, n. 2, p. 169–175, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/02678292.2013.846423>>.

CHANG, H.; JAFFÉ, G. Polarization in electrolytic solutions. part i. theory. *The Journal of Chemical Physics*, v. 20, n. 7, p. 1071–1077, 1952. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/20/7/10.1063/1.1700669>>.

CHINAGLIA, D. et al. Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, scielo, v. 30, p. 4504.1 – 4504.9, 12 2008. ISSN 1806-1117. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1806-11172008000400013&nrm=iso>.

COELHO, T. M. et al. Characterization of natural nanostructured hydroxyapatite obtained from the bones of brazilian river fish. *J. Appl. Phys.*, v. 100, n. 9, p. 094312, 2006. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/100/9/10.1063/1.2369647>>.

COLE, K. S.; COLE, R. H. Dispersion and absorption in dielectrics i. alternating current characteristics. *The Journal of Chemical Physics*, v. 9, n. 4, p. 341–351, 1941. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/9/4/10.1063/1.1750906>>.

CONNORS, K. A. *Chemical kinetics: the study of reaction rates in solution*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1990.

CRANK, J. *The Mathematics of Diffusion*. second. Oxford University Press, 1975. ISBN 0198533446. Disponível em: <http://www-eng.lbl.gov/~shuman/NEXT/MATERIALS&COMPONENTS/Xe_damage/Crank-The-Mathematics-of-Diffusion.pdf>.

DAMA, J. D. *Manual de Mineralogia*. first edition. [S.l.]: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1974. v. 1 and 2.

DAVIDSON, D. W.; COLE, R. H. Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and n-propanol. *The Journal of Chemical Physics*, v. 19, n. 12, p. 1484–1490, 1951. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/19/12/10.1063/1.1748105>>.

DELSANTO, P. P. et al. Application of genetic algorithms to ultrasonic tomography. *The Journal of the Acoustical Society of America*, v. 104, n. 3, p. 1374–1381, 1998. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/asa/journal/jasa/104/3/10.1121/1.424346>>.

DERFEL, G. Numerical study of ionic current in dielectric liquid layer subjected to ac voltage. *Journal of Molecular Liquids*, v. 144, n. 1–2, p. 59 – 64, 2009. ISSN 0167-7322. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732208002183>>.

DYRE, J. C.; SCHRÖDER, T. B. Effective one-dimensionality of universal ac hopping conduction in the extreme disorder limit. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 54, p. 14884–14887, Dec 1996. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.54.14884>>.

EINSTEIN, A. Zur elektrodynamik bewegter körper. *Annalen der Physik*, WILEY-VCH Verlag, v. 322, n. 10, p. 891–921, 1905. ISSN 1521-3889. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/andp.19053221004>>.

EVANGELISTA, L. R. et al. Anomalous diffusion and memory effects on the impedance spectroscopy for finite-length situations. *J. Phys.: Condens. Matter*, v. 23, n. 48, p. 485005, 2011. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/23/i=48/a=485005>>.

FICK, A. Ueber diffusion. *Annalen der Physik*, WILEY-VCH Verlag, v. 170, n. 1, p. 59–86, 1855. ISSN 1521-3889. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/andp.18551700105>>.

FREIRE, F.; ANDRADE, T. Surface-like over-damped oscillator model to interpret impedance spectroscopy data. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 778, p. 74 – 79, 2016. ISSN 1572-6657. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S157266571630409X>>.

FREIRE, F. C. M. *Dinâmica de Íons em Células Eletrolíticas*. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Maringá, 2008. Disponível em: <http://www.pfi.uem.br/wp-content/uploads/2015/09/fernando_carlos_messias_freire_2008.pdf>.

FRICKE, H. Xxxiii. the theory of electrolytic polarization. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, v. 14, n. 90, p. 310–318, 1932. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/14786443209462064>>.

GRASSO, F.; MUSUMECI, F.; TRIGLIA, A. Impedance spectroscopy of pure water in the 0.01 hz to 100 khz range. *Il Nuovo Cimento D*, v. 12, n. 8, p. 1117–1130, 1990. ISSN 0392-6737. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF02451954>>.

HAVRILIAK, S.; NEGAMI, S. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. *Polymer*, v. 8, p. 161 – 210, 1967. ISSN 0032-3861. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0032386167900213>>.

HSU, C. H.; MANSFELD, F. Technical note: Concerning the conversion of the constant phase element parameter y_0 into a capacitance. *CORROSION*, v. 57, n. 9, p. 747–748, 2001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5006/1.3280607>>.

JACKSON, J. D. *Classical electrodynamics*. New York: Wiley, 1999.

JORCIN, J.-B. et al. {CPE} analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, v. 51, n. 8–9, p. 1473 – 1479, 2006. ISSN 0013-4686. Electrochemical Impedance Spectroscopy Selection of papers from the 6th International Symposium (EIS 2004) 16-21 May 2004, Cocoa Beach, FL, {USA}. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468605008285>>.

KOKUBO, T. et al. Solutions able to reproduce in vivo surface-structure changes in bioactive glass-ceramic a-w3. *J. Biomed. Mater. Res.*, John Wiley & Sons, Inc., v. 24, n. 6, p. 721–734, 1990. ISSN 1097-4636. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/jbm.820240607>>.

KOKUBO, T.; TAKADAMA, H. How useful is {SBF} in predicting in vivo bone bioactivity? *Biomaterials*, v. 27, n. 15, p. 2907 – 2915, 2006. ISSN 0142-9612. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961206000457>>.

KRYNICKI, K.; GREEN, C. D.; SAWYER, D. W. Pressure and temperature dependence of self-diffusion in water. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, The Royal Society of Chemistry, v. 66, p. 199–208, 1978. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/DC9786600199>>.

LASIA, A. Electrochemical impedance spectroscopy and its applications. In: _____. *Modern Aspects of Electrochemistry*. Boston, MA: Springer US, 2002. p. 143–248. ISBN 978-0-306-46916-9. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/0-306-46916-2_2>.

LENZI, E. K. et al. Anomalous diffusion and electrical response of ionic solutions. *Int. J. Electrochem. Sci.*, v. 8, p. 2849 – 2862, 2013. Disponível em: <<http://www.electrochemsci.org/papers/vol8/80202849.pdf>>.

LVOVICH, V. F. *Impedance spectroscopy: applications to electrochemical and dielectric phenomena*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2012.

MACDONALD, J. R. Theory of ac space-charge polarization effects in photoconductors, semiconductors, and electrolytes. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 92, p. 4–17, Oct 1953. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.92.4>>.

MACDONALD, J. R. The impedance of a galvanic cell with two plane-parallel electrodes at a short distance. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 32, n. 3, p. 317 – 328, 1971. ISSN 0022-0728. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072871801365>>.

MACDONALD, J. R. Utility of continuum diffusion models for analyzing mobile-ion immittance data: electrode polarization, bulk, and generation–recombination effects. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 22, n. 49, p. 495101, 2010. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/22/i=49/a=495101>>.

MACDONALD, J. R.; FRANCESCHETTI, D. R. Theory of small-signal ac response of solids and liquids with recombining mobile charge. *The Journal of Chemical Physics*, v. 68, n. 4, p. 1614–1637, 1978. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.435929>>.

MACHADO, K. D. *Teoria do eletromagnetismo*. [S.l.]: Editora UEPG, 2006. v. 3. ISBN 8586941778.

MALMBERG, C. G.; MARYOTT, A. A. Dielectric constant of water from 0° to 100° c. *J. Re. Natl. Stand.*, v. 56, n. 1, p. 2641–2648, January 1956. Disponível em: <http://nvlpubs.nist.gov/nistpubs/jres/56/jresv56n1p1_a1b.pdf>.

MITCHELL, A. C.; NELLIS, W. J. Equation of state and electrical conductivity of water and ammonia shocked to the 100 gpa (1 mbar) pressure range. *The Journal of Chemical Physics*, v. 76, n. 12, p. 6273–6281, 1982. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/76/12/10.1063/1.443030>>.

MIYAZAKI, T. et al. Mechanism of bonelike apatite formation on bioactive tantalum metal in a simulated body fluid. *Biomaterials*, v. 23, n. 3, p. 827 – 832, 2002. ISSN 0142-9612. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142961201001880>>.

MOTT, N. F. Conduction in non-crystalline materials. *Philosophical Magazine*, v. 19, n. 160, p. 835–852, 1969. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/14786436908216338>>.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. *Electrochemical impedance spectroscopy*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2008.

PATIL, D. S. et al. Evaluation of impedance spectra of ionic-transport materials by a random-walk approach considering electrode and bulk response. *Journal of Applied Physics*, v. 113, n. 14, p. 143705, 2013. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4800085>>.

PATIL, D. S. et al. Quantitative impedance analysis of solid ionic conductors: Effects of electrode polarization. *Journal of Applied Physics*, v. 115, n. 14, p. 143707, 2014. Disponível em: <<http://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.4871286>>.

PETRUCCI, T. *Medidas de Impedância Elétrica em Água Milli-Q e Difusão Anômala*. Dissertação (Mestrado) — Programa de Pós-Graduação em Física UEM, 2013. Disponível em: <http://www.pfi.uem.br/wp-content/uploads/2015/09/thiago_petrucci_rodrigues_2013.pdf>.

SANABRIA, H.; MILLER, J. H. Relaxation processes due to the electrode-electrolyte interface in ionic solutions. *Phys. Rev. E*, American Physical Society, v. 74, p. 051505, Nov 2006. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.74.051505>>.

SCALERANDI, M.; BARBERO, G.; ALEXE-IONESCU, A. L. Evidence for frequency dependent diffusion in hydrogel. *Journal of Applied Physics*, v. 116, n. 9, p. 094104, 2014. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jap/116/9/10.1063/1.4892092>>.

SCHRØDER, T. B.; DYRE, J. C. Scaling and universality of ac conduction in disordered solids. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 84, p. 310–313, Jan 2000. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.84.310>>.

SERGHEI, A. et al. Electrode polarization and charge transport at solid interfaces. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 80, p. 184301, Nov 2009. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.184301>>.

SOLARTRON GROUP LTD. *1260 Impedance/Gain-Phase Analyzer: Operating Manual*. [S.l.], 1996. Disponível em: <http://mm.ece.ubc.ca/mediawiki/images/8/8b/1260_manual.pdf>.

TAS, A. C. X-ray-amorphous calcium phosphate (acp) synthesis in a simple biomineralization medium. *J. Mater. Chem. B*, The Royal Society of Chemistry, v. 1, p. 4511–4520, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C3TB20854K>>.

UEMURA, S. Ionic contribution to the complex dielectric constant of a polymer under dc bias. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, John Wiley & Sons, Inc., v. 10, n. 11, p. 2155–2166, 1972. ISSN 1542-9385. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/pol.1972.180101104>>.

VALKENBURGH, V. *Eletricidade Básica*. [S.l.]: Livraria Freitas Bastos S.A., 1960.

YOUNIS, S. A. et al. Application of response surface methodology to enhance phenol removal from refinery wastewater by microwave process. *International Journal of Microwave Science and Technology*, v. 2014, p. 12, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1155/2014/639457>>.

ZOLTOWSKI, P. On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behaviour. *J. Electroanal. Chem.*, v. 443, n. 1, p. 149 – 154, 1998. ISSN 1572-6657. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072897004907>>.