Universidade Estadual de Maringá

Pós Graduação Em Física

Construção, Análise e Aplicação de um Modelo Eletromecânico na interpretação da Espectroscopia de Impedância

Adriel Jardim de Santana

Orientador: Prof. Dr. Fernando Carlos Messias Freire

2019

Pós Graduação Em Física

Construção, Análise e Aplicação de um Modelo Eletromecânico na Interpretação da Espectroscopia de Impedância

Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, sob orientação do professor Dr. Fernando Carlos Messias Freire, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Adriel Jardim de Santana

Orientador: Prof. Dr. Fernando Carlos Messias Freire

Maringá, 2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Santana, Adriel Jardim de
S232c Construção, análise e aplicação de um modelo eletromecânico na interpretação da espectroscopia de impedância / Adriel Jardim de Santana. -- Maringá, 2019.
97 f. : il. (alguma color.)

Orientador (a): Prof. Dr. Fernando Carlos Messias Freire.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Física, 2019.

1. Espectroscopia de impedância. 2. Cloreto de potássio - Viscosidade - Temperatura. I. Freire, Fernando Carlos Messias, orient. II. Universidade Estadual de Maringá, Departamento de Física. III. Título.

CDD 21.ed. 537.52

Marinalva Aparecida Spolon Almeida – CRB 9/1094

ADRIEL JARDIM DE SANTANA

CONSTRUÇÃO, ANÁLISE E APLICAÇÃO DE UM MODELO ELETROMECÂNICO NA INTERPRETAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre.

Aprovado em: Maringá, 03 de abril de 2019.

BANCA EXAMINADORA

_____

Prof. Dr. Fernando Carlos Messias Freire
Universidade Estadual de Maringá - UEM

_____

Prof.ª Dr.ª Roberta Rarumy Ribeiro de Almeida
Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR/Apucarana

_____

Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista
Universidade Estadual de Maringá - UEM

Resumo

Na literatura existem diversos modelos usados na interpretação dos dados experimentais de espectroscopia de impedância. Um deles é o modelo do oscilador harmônico amortecido e forçado com viscosidade complexa. Este modelo eletromecânico contém elementos que buscam descrever o comportamento de uma partícula em um fluido iônico oscilando próximo à superfície do eletrodo, como a massa da partícula, a constante elástica de superfície, a constante elástica de interação com o volume, o coeficiente de amortecimento complexo. Este último pode ser decomposto em um coeficiente de amortecimento linear somado a um coeficiente de amortecimento não-linear. A partir de uma análise dos parâmetros do modelo, aplicados à solução de cloreto de potássio, foi verificado que para descrever o regime do espectro de impedância experimental a baixas frequências é essencial a contribuição da componente de amortecimento não-linear ao modelo, enquanto, por outo lado, a constante elástica de interação com o volume descreve o regime a altas frequências. Do ponto de vista da variação da concentração, foi constatada uma certa proporcionalidade de alguns parâmetros. Quando investigada a impedância variando-se a temperatura da solução, verificou-se que somente os parâmetros relacionados ao coeficiente de amortecimento se alteram. Devido à dependência deste parâmetro com a temperatura é possível estabelecer uma relação da viscosidade do sistema com aquela proposta por Reynalds, possibilitando, assim, modificar e aperfeiçoar o modelo com a dependência explicita na temperatura.

Palavras chave: Espectroscopia de impedância, cloreto de potássio, viscosidade, temperatura.

Abstract

In the literature there are several models used in the interpretation of the experimental data of impedance spectroscopy. One of them is the damped and forced harmonic oscillator model with complex viscosity. This electro-mechanical model contains elements that seek to describe the behavior of a particle in an ionic fluid, oscillating near the surface of the electrode, such as particle mass, surface elastic constant, volume interaction elastic constant, complex cushioning coefficient. The latter can be decomposed into a linear damping coefficient added to a non-linear damping coefficient. From an analysis of the model parameters applied to the potassium chloride solution, it was verified that the contribution of the non-linear damping component to the model is essential to describe the low frequency spectrum impedance regime. On the other hand, the elastic interaction constant with volume describes the regime at high frequencies. From the point of view of the varied concentration, a certain proportionality of some parameters was verified. When investigating the impedance by varying the temperature of the solution, it was found that only the parameters related to the damping coefficient change as the temperature changes. Due to the temperature dependence of this parameter, it is possible to establish a relation of the viscosity of the system with that proposed by Reynald's, thus, allowing a modification and an improvement of the model due to the explicit temperature term.

Key words: Impedance spectroscopy, potassium chloride, viscosity, temperature.

Agradecimentos

É difícil realizar agradecimentos, porque pode ocorrer de não especificar pessoas que foram importante. Desta forma, agradeço a todos que contribuíram, de maneira direta e indireta, para à realização deste trabalho.

Começo agradecendo a Deus, por estar presente em todos os momentos da minha vida e, permitir alcançar as conquistas que tive até hoje.

Aos meus pais, José e Mariana, por estar sempre ao meu lado sendo um alicerce que me incentiva à crescer, e à minha irmã, Beatriz, agradeço pelo apoio, confiança, carinho, amor... em toda a minha caminhada pessoal e profissional, constantemente encorajando-me a conquistar meus sonhos. Também agradeço à minha namorada, Tamara, pelo apoio, carinho e confiança.

Agradeço também os amigos da pós graduação, principalmente aos que frequentam a salinha 9, pelas mais variadas conversas enquanto tomamos um café (na verdade dois (três (...))).

Ao professor Dr. Fernando Carlos Messias Freire, que me orientou na realização deste trabalho, agradeço pela paciência, auxílio e, principalmente, pela confiança.

Agradeço a Universidade Estadual de Maringá, ao programa de Pós-graduação em Física-PFI, todos os professores da pós graduação. À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro ao longo de todo este período.

Sumário

Resumo **i**

Abstract **ii**

Agradecimentos **iii**

Introdução **1**

1 Impedância Elétrica **3**

1.1 Impedância de Elementos Passivos 4

1.2 Impedância da Associação de Elementos Passivos 11

1.3 Elemento de Fase Constante 16

2 Modelos Para Interpretação de Espectroscopia de Impedância **22**

2.1 Circuito Equivalente 23

2.2 Oscilador Harmônico 24

2.3 Oscilador Harmônico Modificado 27

2.4 Oscilador Harmônico com Viscosidade Complexa 30

3 Algoritmo Genético **36**

3.1 Princípios de um Algoritmo Genético 37

3.2 População Inicial 39

3.3 Critério de Avaliação 40

3.4 Cruzamento 42

3.5 Mutação 43

3.6 Algorítimo Genético aplicado à Impedância 44

4 Procedimentos e Propriedades **46**

4.1 Descrição Experimental 46

4.2 Propriedades Eletroquímicas da Amostra 49

4.2.1 Solvatação 49

4.2.2 Mobilidade Iônica 53

4.3 Solução de Cloreto de Potássio 56

5 Análise das Componentes do Modelo **58**

5.1 Modelo Simplificado 59

5.2 Adição da Constante Elástica k_p 61

5.3 Adição da Viscosidade Complexa 62

5.4 Comparando os Parâmetros dos Modelos 63

5.4.1 Quantidade de Íons 64

5.4.2 Efeitos de Superfície 66

5.4.3 Interação com o Volume 67

6 Análise da Impedância em Diferentes Temperaturas **68**

6.1 Ajuste Teórico, Z_a 70

6.2 Ajuste Teórico, Z_b 75

6.3 Comportamento de c_1 e c_2 76

6.4 Viscosidade Complexa 78

6.5 A Impedância em Função da Temperatura 82

Conclusões **89**

Referências Bibliográficas **91**

Lista de Figuras

1.1 Diagrama de impedância no plano complexo. 4
1.2 Tensão e corrente do circuito com um resistor. 5
1.3 Tensão e corrente do circuito com um capacitor. 7
1.4 Tensão e corrente do circuito com um indutor. 9
1.5 Espectro de impedância do circuito com um resistor. 10
1.6 Espectro de impedância do circuito com um capacitor. 10
1.7 Espectro de impedância do circuito com um indutor. 11
1.8 Espectro de impedância do circuito RC em série. 12
1.9 Espectro de impedância do circuito RL em série. 13
1.10 Espectro de impedância do circuito RLC em série. 13
1.11 Espectro de impedância do circuito RC em paralelo. 14
1.12 Espectro de impedância do circuito RL em paralelo. 15
1.13 Espectro de impedância do circuito RLC em paralelo. 16
1.14 Espectro de impedância do CPE. 19
1.15 Representação da dupla camada. 20
1.16 Representação do circuito de Randles. 21

2.1 Modelo circuital RLC. 23
2.2 Modelo circuital RLC mais CPE. 24
2.3 Representação de um íon oscilando na superfície do eletrodo. 24
2.4 Representação interação de um íon oscilante com a superfície do eletrodo. . 27
2.5 Representação da oscilação de um íon na superfície do eletrodo. 33
2.6 Modelo circuital correspondente ao modelo eletro-mecânico 34

3.1 Fluxograma do algoritmo genético simples. 38
3.2 Material genético codificado de um indivíduo da população. 39

3.3 População inicial de indivíduos. 40
3.4 Decodificação do material genético. 40
3.5 Processo de cruzamento de material genético. 42
3.6 Mutação do material genético. 43

4.1 Ilustração do porta amostra. 47
4.2 Espectro de impedância experimental das amostras de KCl. 48
4.3 Dipolo elétrico de uma molécula de água. 50
4.4 Hidratação do cloreto de potássio. 51

5.1 Espectro de impedância com o ajuste teórico alcançado com o modelo Z_c. . 60
5.2 Ajuste teórico obtido com o modelo Z_b para o espectro de impedância. . . 61
5.3 Impedância experimental em companhia do ajuste teórico alcançado com o modelo Z_a. 62
5.4 Espectro de impedância com os ajustes teóricos obtido com os modelos Z_a, Z_b e Z_c. 63

6.1 Espectro de impedância da solução salina de KCl com concentração de 1mM em função da temperatura. 71
6.2 Espectro de impedância da solução salina de KCl com concentração de 100μM em função da temperatura. 72
6.3 Espectro de impedância da solução salina de KCl com concentração de 10μM em função da temperatura. 73
6.4 Parte real (a) e parte imaginária (b) do espectro de impedância da solução de KCl com concentração de 1mM com o ajuste teórico obtido por Z_b. . . . 75
6.5 Parte real (a) e parte imaginária (b) do espectro de impedância da solução de KCl com concentração de 100μM com o ajuste teórico obtido por Z_b. . . 76
6.6 Parte real (a) e parte imaginária (b) do espectro de impedância da solução de KCl com concentração de 10μM com o ajuste teórico obtido por Z_b. . . 76
6.7 Constante de amortecimento anômalo (c_1) em função da temperatura. . . . 77
6.8 Constante de amortecimento não anômalo (c_2) em função da temperatura. 78
6.9 Viscosidade η_b em função da temperatura oriunda do modelo Z_b. 79
6.10 Viscosidade η_a em função da temperatura oriunda do modelo Z_a. 80
6.11 Comportamento da viscosidade η_a em função da frequência. 82

6.12 Espectro de impedância da solução de concentração 1mM obtida com o modelo Z_T. 85
6.13 Espectro de impedância da solução de concentração 100μM obtida com o modelo Z_T. 86
6.14 Espectro de impedância da solução de concentração 10μM obtida com o modelo Z_T. 87
6.15 Viscosidade η^o obtida com o modeloZ_T para as soluções de KCl analisadas. 88

Lista de Tabelas

2.1 Correspondência entre o modelo do oscilador harmônico modificado e o modelo circuital. 29

2.2 Correspondência entre o modelo eletro-mecânico e o circuito equivalente. . 35

4.1 Número de moléculas de água solvatadas por cada íon. 52

4.2 Valores das massas dos íons, dos íons hidratados e do raio dos íons hidratados. 52

4.3 Valores da mobilidade iônica. 54

4.4 Valores da constante de amortecimento não anômalo. 55

5.1 Parâmetros dos modelos Z_a, Z_b e Z_c para as soluções de KCl analisadas. . 64

5.2 Valores experimentais e teóricos da concentração e quantidade de moléculas. 65

6.1 Parâmetros obtidos no ajuste com o modelo Z_a para soluções na temperatura próximas a 25°C. 69

6.2 Parâmetros c_1 e c_2 para solução de concentração 1mM em função da temperatura. 71

6.3 Parâmetros c_1 e c_2 para solução de concentração 100μM em função da temperatura. 73

6.4 Parâmetros c_1 e c_2 para solução de concentração 10μM em função da temperatura. 74

6.5 Parâmetros do modelo Z_T para as soluções de KCl analisadas. 86

Introdução

A técnica de espectroscopia de impedância (EI) é uma poderosa ferramenta e de ampla utilidade para varias áreas da ciência que necessitam caracterizar as propriedades elétricas de materiais sólidos e líquidos, como semicondutores ou dielétricos, além de explorar as reações que ocorrem na interface eletrodo-amostra. Condutividade, mobilidade das partículas condutoras, constante dielétrica e taxa de geração/recombinação de cargas são exemplos das propriedades elétricas que podem ser obtidas no estudo destes materiais. Já a capacitância da região interfacial, reação de adsorção e coeficiente de difusão são propriedades que podem ser extraídas relacionando-as com a interface eletrodo-amostra [1, 2].

A técnica de espectroscopia de impedância também permite adquirir informações sobre sistemas de alta complexidade sem destruir a amostra, sendo uma aliada nas caracterização de amostras biológicas como fluido corporal simulado (SBF) ou tecidos, por exemplo [3,4]. A técnica também é utilizada na caracterização elétrica de outras amostras como cristais líquidos, eletrólitos sólidos e líquidos, sais fundidos, vidros e polímeros [4].

A técnica utilizada neste trabalho consiste em confinar a amostra entre dois eletrodos[1] nos quais é aplicado um estímulo elétrico externo, obtendo-se, assim, a resposta do sistema. A diferença de potencial aplicada nos eletrodos pode ter varias formas, porém, a mais comum é uma tensão alternada na forma senoidal. O equipamento comercial, responsável pela medida, aplica nos eletrodos uma tensão alternada que percorre automaticamente o intervalo de frequência entre 10μHz a 32MHz, fornecendo o espectro de impedância do conjunto eletrodo-amostra [1].

Para a interpretação dos dados obtidos de EI existem diversos modelos teóricos que buscam explica-los, levando-se em consideração as propriedades macroscópicas [6–8], os

[1]Embora haja outras maneiras de fazer as medidas de EI, como, por exemplo, o método das quatro pontas em que dois eletrodos aplicam um sinal externo enquanto os outros dois restaram a resposta do sistema [5].

atributos comportamentais microscópicos que transcorrem no interior e na interface da amostra [9–11], a dinâmica das cargas na interface dos eletrodos, modelos de difusão iônica [12], circuitos elétricos equivalentes, compostos por elementos passivos [5, 13–15], as características eletromecânicas da amostra [5, 14, 15], entre outros.

A partir da apresentação da evolução dos modelos de impedância, que consideram as características eletromecânicas da amostra propostos na literatura, em destaque, o modelo apresentado recentemente por Silva e colaboradores [14], modelo do oscilador harmônico super-amortecido com viscosidade complexa, o objetivo deste trabalho é fazer uma análise dos elementos que o compõe e apresentar a importância de cada um, no intuito de se obter uma boa concordância com os dados experimentais de EI. Ademais, analisar as componentes do modelo aplicado à soluções de diferentes concentrações iônicas e diferentes temperatura. Estas análises corroboram uma reescrita deste modelo para a interpretação de EI, culminando em um modelo que dependa explicitamente da temperatura.

Assim sendo, no capítulo 1, será feito uma breve revisão dos conceitos de impedância elétrica, apresentando os elementos que podem compor um circuito elétrico equivalente a de uma célula eletrolítica. O capítulo 2 é destinado a apresentar alguns modelos teóricos utilizados para a interpretação dos dados de espectroscopia de impedância (EI). O capítulo 3, mostrará o método utilizado para obter os valores dos parâmetros do modelo eletromecânico que melhor descreve os dados experimentais via algoritmo genético. As soluções utilizadas nos dados experimentais serão mostradas no capítulo 4, além de algumas propriedades das soluções utilizadas. O capítulo 5 mostrará detalhadamente o papel de alguns parâmetros do modelo eletromecânico. Já no capítulo 6, será analisado o EI em função da temperatura com o modelo eletromecânico e relacionado uma nova expressão para o modelo de espectroscopia de impedância em função da temperatura.

Capítulo 1

Impedância Elétrica

Quando se tem um circuito elétrico alimentado por tensão de corrente contínua (cc) a oposição à passagem da corrente elétrica é chamada de resistência. Na perspectiva dos modelos relacionados ao circuitos equivalentes, a tensão aplicada ao circuito é alternada (ca). Deste modo à oposição a passagem da corrente elétrica é denominada impedância, identificada por Z, e tem a forma complexa, ou seja, uma parte real e uma parte imaginária, representadas por $Re[Z]$ e $Im[Z]$, respectivamente [16]. Os circuitos elétricos podem conter resistores (R), cuja contribuição à impedância é dada principalmente na parte real. Capacitores e indutores contribuem principalmente na parte imaginária da impedância na forma de reatância capacitiva e indutiva, expressa por χ_C e χ_L, respectivamente. No sistema internacional (SI), a unidade de medida da impedância e das reatâncias é a mesma da resistência, i.e., Ohm [Ω]. Do ponto de vista da energia, em um resistor a energia elétrica é dissipada em forma de calor, por Efeito Joule; já no capacitor, a energia é armazenada na forma de campos elétricos e, por fim, no indutor é armazenada na forma de campos magnéticos.

Na década de 1880, Oliver Heaviside introduziu a ideia de impedância elétrica e, anos depois, Arthur Kennelly e Charles Steinmetz produziram uma representação para este conceito em termos do diagrama vetorial em números complexos. A representação no diagrama vetorial no plano complexo, conhecido como diagrama de Argand (ou de Wessel), é mostrado na figura 1.1, onde a projeção do vetor impedância no eixo da abscissa retorna a parte real da impedância isto é, o valor da resistência, e a parte imaginaria é dada pela projeção no eixo da ordenada, encontrando o valor da reatância [17] .

Os resistores oferecem resistência real, R, e as reatâncias uma resistência imaginária,

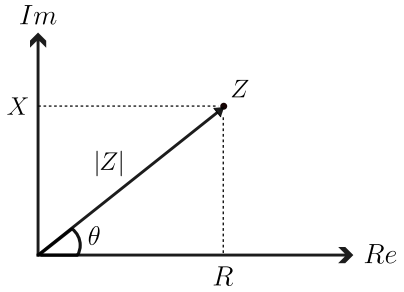


Figura 1.1: Diagrama da impedância Z no plano complexo.

X, como mostrado na figura 1.1, onde as duas contribuem para a impedância na forma retangular como $Z = R + iX$, sendo $i = \sqrt{-1}$. Também é possível representar a impedância na forma exponencial como $Z = |Z|e^{i\theta}$, onde o modulo da impedância é $|Z| = \sqrt{R^2 + X^2}$, e o ângulo $\theta = \tan^{-1}(X/R)$. Usando a fórmula de Euler $e^{\pm i\theta} = \cos(\theta) \pm i\,\mathrm{sen}(\theta)$ obtemos a relação entre a forma retangular e a exponencial

$$Z = |Z|e^{i\theta} = |Z|\cos(\theta) + i|Z|\,\mathrm{sen}(\theta). \tag{1.1}$$

A impedância está relacionada à resistência que o circuito oferece à passagem da corrente elétrica, entretanto, tem-se também a medida da facilidade da passagem de corrente elétrica, que é chamada admitância, Y, e é escrita como o inverso da impedância $Y = 1/Z$; sua unidade de medida é o siemens [S= $1/\Omega$]. Assim como a impedância, a admitância é uma grandeza complexa expressa por $Y = G + iB$, onde G é chamada de condutância e B de susceptância do sistema [2].

1.1 Impedância de Elementos Passivos

Os circuitos que serão apresentados a seguir utilizarão uma ddp externa fornecida por uma fonte de corrente alternada, descrita por

$$v(t) = v_0 \cos(\omega t), \tag{1.2}$$

sendo v_0 a amplitude da tensão aplicada, ω a frequência angular [rad/s] que pode ser relacionada à frequência linear $\omega = 2\pi f$, onde f é dado em hertz [Hz].

O circuito mais simples é formado por um resistor ligado a uma fonte, como mostra a figura 1.2a. A corrente do circuito é encontrada através da primeira lei de Ohm:

$$
\begin{aligned}
v(t) &= RI_R(t), \\
I_R(t) &= \frac{v(t)}{R}, \\
&= \frac{v_0}{R}\cos(\omega t), \\
&= I_{0_R}\cos(\omega t). \qquad (1.3)
\end{aligned}
$$

A equação (1.3) mostra que a corrente está em fase com a tensão, equação (1.2), ou seja, os picos e os vales de corrente são atingidos simultaneamente com os da tensão, como mostra a figura 1.2b. Essas grandezas também podem ser representadas por vetores de módulo constante, que giram em torno de um ponto fixo na origem ao passar do tempo, e a projeção desse vetor no eixo das abscissas retorna o valor da grandeza no tempo t. Esta representação é conhecida como diagrama de fasores [1] [18]. Para as grandezas analisadas, Eq. 1.2 e Eq. 1.3, a representação fasorial é feita na figura 1.2c.

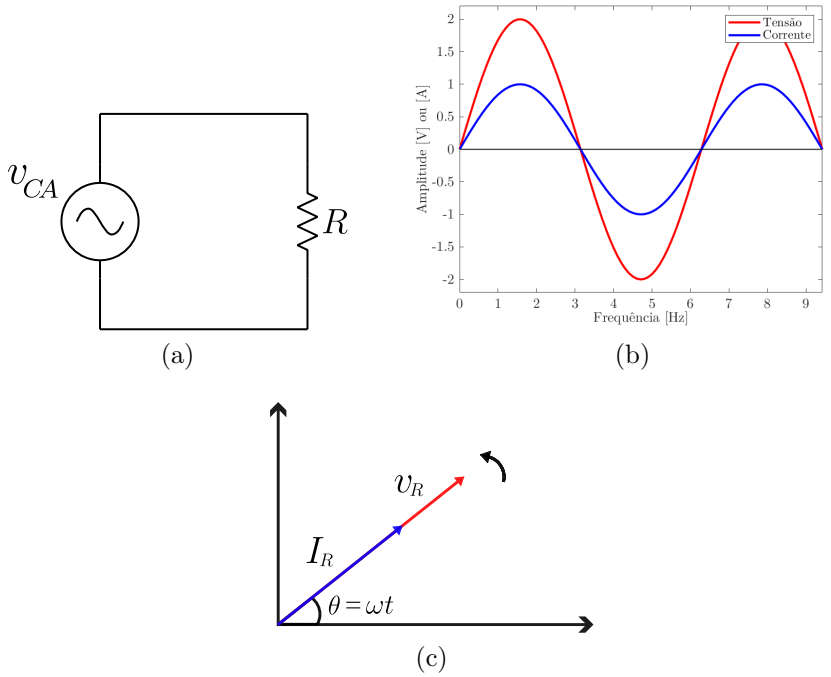


Figura 1.2: Representação do circuito alimentado por uma fonte ca e um resistor (a), juntamente com os diagramas que mostram a defasagem entre a tensão e corrente na forma senoidal (b) e na forma fasorial (c).

[1] Fasores são vetores que giram com uma certa velocidade radial em um plano complexo, e não são interpretados como vetores comuns, com módulo, direção e sentido. Eles representam na verdade, uma grandeza escalar que varia no tempo, e sua projeção no eixo é a grandeza física representada.

Se o circuito for puramente capacitivo, como o da figura 1.3a, a corrente que passa pelo capacitor de capacitância C é dada por

$$\begin{aligned} Q(t) &= \int I_C(t)dt, \\ I_C(t) &= \frac{dQ(t)}{dt}, \end{aligned} \tag{1.4}$$

onde Q é a carga armazenada no capacitor. Por outro lado, a segunda lei de Kirchhoff, a lei das malhas, diz que a soma das diferenças de potenciais (ddp) nos terminais dos elementos do circuito fechado é igual a zero, portanto

$$v(t) - \frac{Q(t)}{C} = 0. \tag{1.5}$$

Isolando $Q(t)$ na equação (1.5) e substituindo na equação (1.4), a corrente que passa no capacitor é, então,

$$\begin{aligned} I_C(t) &= \frac{d}{dt}v(t)C, \\ &= v_0 C\frac{d}{dt}\cos(\omega t), \\ &= -v_0\omega C\,\mathrm{sen}(\omega t). \end{aligned} \tag{1.6}$$

Utilizando a propriedade trigonométrica

$$\begin{aligned} \cos\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right) &= \cos(\omega t)\cos\left(\frac{\pi}{2}\right) - \mathrm{sen}(\omega t)\,\mathrm{sen}\left(\frac{\pi}{2}\right), \\ &= -\mathrm{sen}(\omega t), \end{aligned} \tag{1.7}$$

para reescrever a equação (1.6), vem:

$$\begin{aligned} I_C(t) &= v_0\omega C\cos\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right), \\ &= I_{0_C}\cos\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right), \end{aligned} \tag{1.8}$$

onde $I_{0_C} = v_0\omega C$. A corrente no capacitor está adiantada em 90° ($\pi/2$) em relação à tensão, isto é, quando a corrente está em seu valor máximo a tensão ainda tem o valor nulo, no momento em que a tensão atinge o valor máximo a corrente é igual a zero e vai começar a inverter de sentido, como mostra a figura 1.3b. O diagrama de fasores para este

circuito está representado na figura 1.3c. Observando o sentido de rotação dos fasores, a corrente (fasor na cor azul) está adiantada em relação à tensão (fasor vermelho), ou seja, a corrente atinge os valores de máximos, nulos e mínimos antes da tensão.

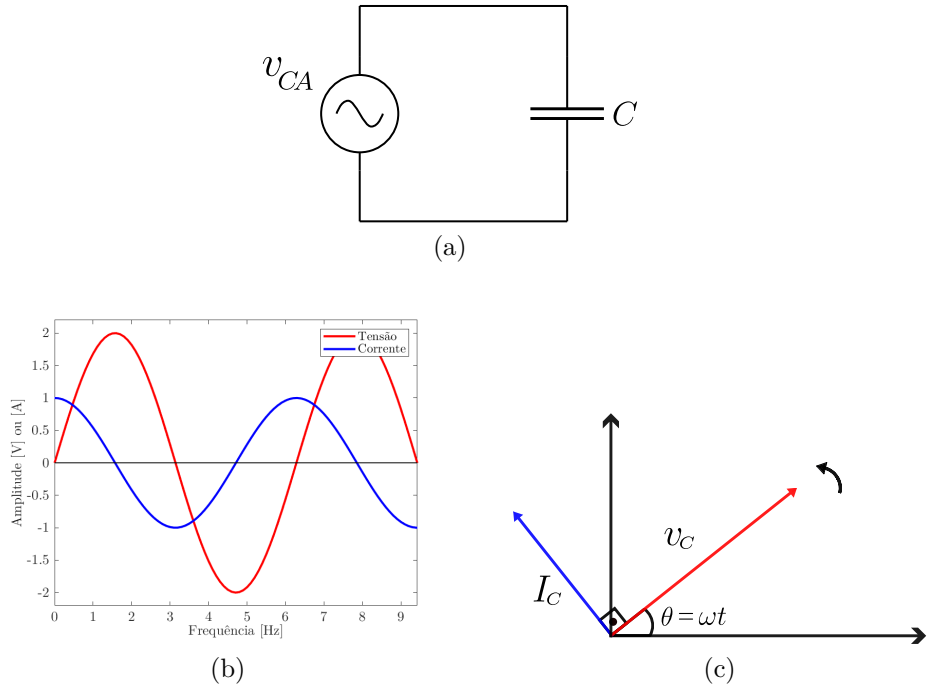


Figura 1.3: Representação do circuito alimentado por uma fonte ca e um capacitor (a), juntamente com os diagramas que mostram a defasagem entre a tensão e corrente na forma senoidal (b) e na forma fasorial (c).

A grandeza denominada de reatância capacitiva, χ_C, é definida pela razão entre os valores de amplitude da tensão, v_0, e da corrente, I_0, da primeira lei de Ohm, ou seja:

$$\begin{aligned} \chi_C &= \frac{v_0}{I_{0_C}}, \\ &= \frac{v_0}{v_0 \omega C}, \\ &= \frac{1}{\omega C}. \end{aligned} \tag{1.9}$$

A reatância capacitiva depende inversamente da frequência de oscilação da tensão aplicada, fazendo com que $\chi_C \to 0$ quando a frequência é muito alta ($\omega \to \infty$), e a frequências baixas ($\omega \to 0$) a reatância capacitiva tende ser muito grande.

Para um circuito composto por uma fonte de ca e um indutor de indutância L, como mostra a figura 1.4a, a lei das malhas pode ser escrita como:

$$v(t) - L\frac{dI_L(t)}{dt} = 0. \tag{1.10}$$

Substituindo a equação (1.2) na equação (1.10) e isolando $I_L(t)$, tem-se

$$\begin{aligned} \frac{dI_L(t)}{dt} &= \frac{v(t)}{L}, \\ I_L(t) &= \int \frac{v_0}{L}\cos(\omega t), \\ &= \frac{v_0}{\omega L}\operatorname{sen}(\omega t). \end{aligned} \tag{1.11}$$

A equação (1.11) pode ser reescrita utilizando a relação

$$\cos\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right) = \cos(\omega t)\cos\left(\frac{\pi}{2}\right) + \operatorname{sen}(\omega t)\operatorname{sen}\left(\frac{\pi}{2}\right) = \operatorname{sen}(\omega t), \tag{1.12}$$

ficando da seguinte forma:

$$I_L(t) = \frac{v_0}{\omega L}\cos\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right). \tag{1.13}$$

Admitindo-se que $I_{0_L} = v_0/\omega L$, a equação (1.13) se torna:

$$I_L(t) = I_{0_L}\cos\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right). \tag{1.14}$$

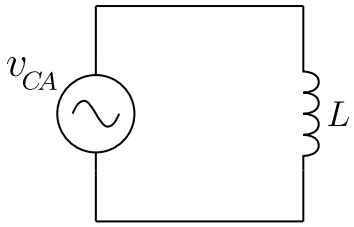
Ao contrário do capacitor, a corrente em um indutor está atrasada em 90° $(-\pi/2)$, como mostra a figura 1.4b. Neste caso, a tensão atinge os valores de pico, vale e nulo antes da corrente. O diagrama de fasor para este circuito é mostrado na figura 1.4c.

Aplicando a primeira lei de ohm aos valores de amplitude de tensão e corrente do indutor, obtém-se a reatância indutiva, χ_L, do circuito

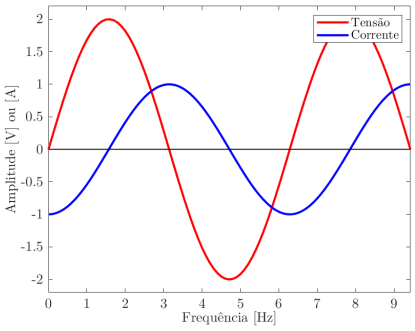
$$\begin{aligned} \chi_L &= \frac{v_0}{I_{0_L}}, \\ &= \frac{v_0 \omega L}{v_0}, \\ &= \omega L. \end{aligned} \tag{1.15}$$

A dependência da reatância indutiva com a frequência é proporção direta, em que a reatância indutiva aumenta, com o aumento da frequência, ou seja, se $\omega \to \infty$, então $\chi_L \to \infty$ ou se $\omega \to 0$, então $\chi_L \to 0$.

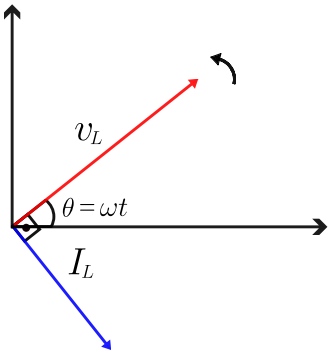
As reatâncias capacitiva, χ_C, e indutiva, χ_L, oferecem uma resistência à passagem da corrente no circuito, porém não dissipam energia, mas armazenam-na em forma de campo



(a)



(b)



(c)

Figura 1.4: Representação do circuito alimentado por uma fonte ca e um indutor (a), juntamente com os diagramas que mostram a defasagem entre a tensão e corrente na forma senoidal (b) e na forma fasorial (c).

elétrico e magnético, respectivamente. Devido a estas características, as reatâncias são chamadas resistências "imaginárias". A ação conjunta de resistência real, devida ao resistor, e reatâncias, correspondentes ao capacitor e ao indutor, é denominada impedância, Z, do circuito, e expressa por

$$Z = R + iX. \tag{1.16}$$

Para o circuito puramente resistivo, com resistor de resistência R, figura 1.2a, a impedância Z_R do circuito é

$$\begin{aligned} Z_R &= R + i0, \\ &= R, \end{aligned} \tag{1.17}$$

pois a contribuição da parte imaginária X é nula. A figura 1.5 mostra o espectro de impedância do circuito.

Em um circuito exclusivamente capacitivo, com reatância $\chi_C = 1/\omega C$, conforme a figura 1.3a, a impedância Z_C é obtida escrevendo a contribuição da reatância X em

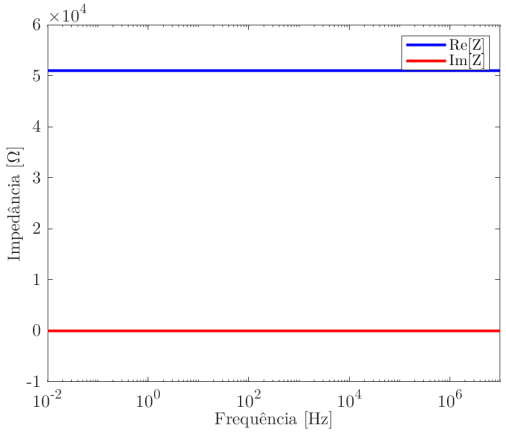


Figura 1.5: Espectro de impedância de um circuito composto por apenas um resistor com valor $R = 51\text{k}\Omega$.

termos de χ_C na forma imaginária trocando ω por $i\omega$, assim

$$\begin{aligned} Z_C &= R + iX, \\ &= 0 + \frac{1}{i\omega C}, \\ &= -\frac{i}{\omega C}. \end{aligned} \tag{1.18}$$

O sinal negativo na equação (1.18) é devido à defasagem de 90° que a corrente está adiantada em relação à tensão. O comportamento da impedância em função da frequência de um capacitor é mostrado na figura 1.6.

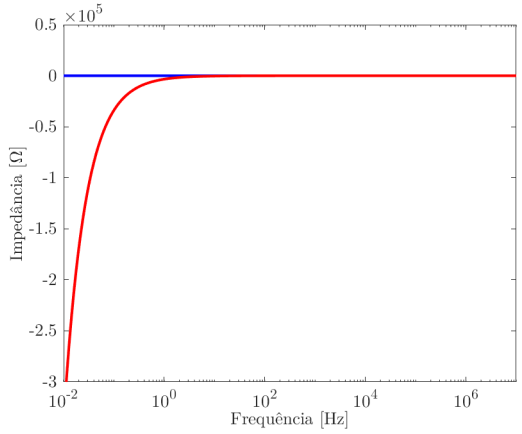


Figura 1.6: Espectro de impedância de um circuito composto por apenas um capacitor com valor $C = 47\mu\text{F}$.

No circuito elétrico que tem uma fonte de ca e um indutor de indutância L, figura

1.4a, a reatância indutiva é escrita como $\chi_L = \omega L$, e a impedância Z_L encontrada é

$$\begin{aligned} Z_L &= R + iX, \\ &= 0 + i\omega L, \\ &= i\omega L. \end{aligned} \tag{1.19}$$

A figura 1.7 mostra o comportamento da impedância de um indutor em função da frequência.

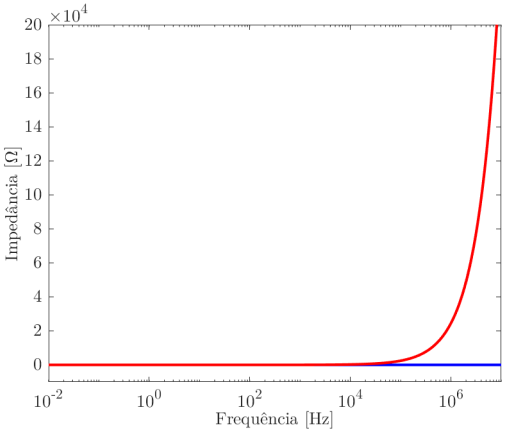


Figura 1.7: Espectro de impedância de um circuito composto por apenas um indutor com valor $L = 3,9\text{mH}$.

1.2 Impedância da Associação de Elementos Passivos

O cálculo da impedância equivalente de uma associação de elementos é feita da mesma maneira que uma associação de resistores, porém, se o elemento for um indutor ou um capacitor, o valor a ser usado é a reatância de cada um deles.

Para um circuito em série alimentado por uma fonte de ca, como mostra a figura 1.8a, a impedância do circuito Z_{RC} é a soma da impedância de cada elemento, ou seja

$$Z_{RC} = R - \frac{i}{\omega C}. \tag{1.20}$$

A equação (1.20) mostra uma parte real, que não depende da frequência, e uma parte imaginária, dependente da frequência. A figura 1.8b mostra o comportamento da impedância do circuito RC, onde se observa que a parte real é constante, igual ao comporta-

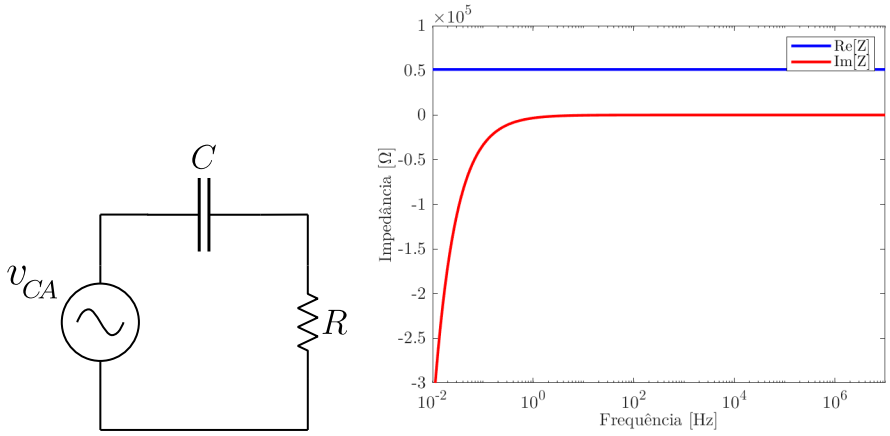


Figura 1.8: Circuito RC em série (a) e seu espectro de impedância (b). Os valores dos componentes são: resistência $R = 51\text{k}\Omega$ e capacitância $C = 47\mu\text{F}$.

mento do resistor, e parte imaginária é igual ao comportamento do capacitor mostrado na seção anterior.

Se o circuito for composto por um indutor e um resistor (circuito RL) como mostra a figura 1.9a, a impedância do circuito Z_{RL} é a soma da contribuição da resistência e da reatância indutiva, resultando em

$$Z_{RL} = R + i\omega L. \tag{1.21}$$

A parte real da impedância do circuito RL apresenta características semelhantes às do circuito RC, pois não depende da frequência. Já a parte imaginária da impedância aumenta com o aumento da frequência, como mostra a figura 1.9b.

Adicionando os três elementos em série no circuito temos um circuito RLC mostrado na figura 1.10a, a contribuição na parte imaginária da impedância do circuito Z_{RLC} tem duas partes, isto é, reatância capacitiva e indutiva, já a parte real contém apenas a contribuição do resistor, na forma:

$$Z_{RLC} = R + i\omega L - \frac{i}{\omega C}. \tag{1.22}$$

A figura 1.10b mostra o espectro de impedância do circuito RLC. A parte real da impedância é constante, uma vez que somente o resistor contribui; já a parte imaginária tem a contribuição das reatâncias capacitivas e indutivas, de modo que seja a sobreposição

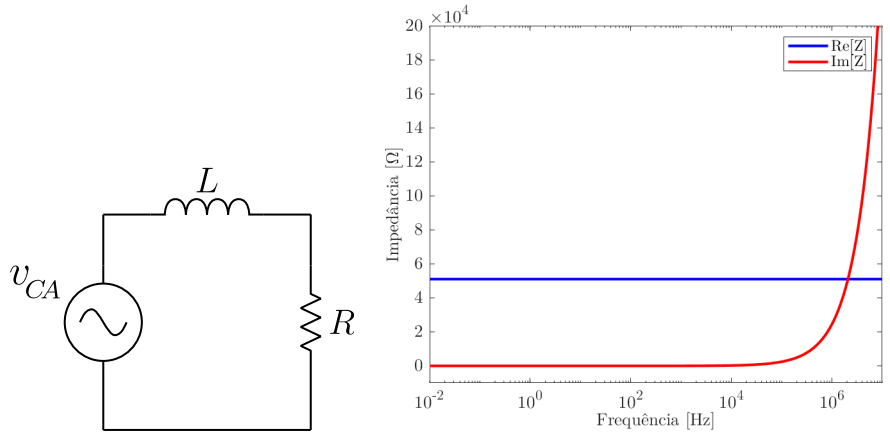


Figura 1.9: Circuito RL em série (a) e seu espectro de impedância (b). Os valores dos componentes são: resistência $R = 51\text{k}\Omega$ e indutância $L = 3,9\text{mH}$.

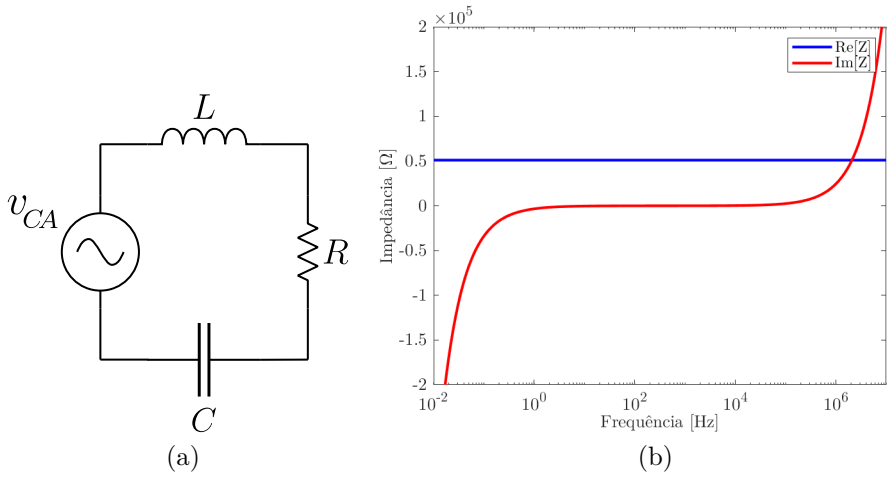


Figura 1.10: Circuito RLC em série (a) e seu espectro de impedância (b). Os valores dos componentes são: resistência $R = 51\text{k}\Omega$, capacitância $C = 47\mu\text{F}$ e indutância $L = 3,9\text{mH}$.

do comportamento das duas reatâncias em que a frequências mais baixas o comportamento predominante é o do capacitor; quando a frequência é maior, a reatância do indutor prevalece no sistema.

Até aqui foram descritos os circuitos em série, nos quais a impedância é calculada somando-se as contribuições de cada elemento. Nos circuitos em que os componentes estão associados em paralelo, a corrente tem uma facilidade maior para ir de um polo ao outro da fonte, pois tem mais de um caminho para percorrer o circuito. Devido a esse comportamento dos circuitos em paralelo, é mais fácil descrevê-los em termos da admitância $Y = 1/Z$. Isto é, se o circuito contiver dois elementos, um resistor e um capacitor (circuito RC), conforme a figura 1.11a, serão então somadas as contribuições da

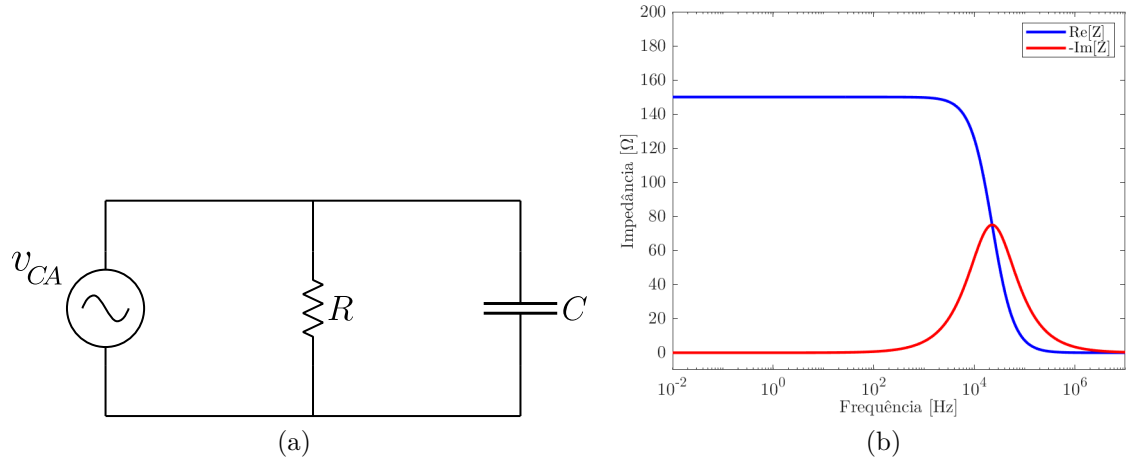
condutância do resistor, que é o inverso da resistência $G = 1/R$, com a da susceptância do capacitor, o inverso da reatância capacitiva $B = 1/\chi_C$, para se encontrar a admitância do circuito Y_{RC}, como abaixo:

$$\begin{aligned} Y_{RC} &= G + iB, \\ &= \frac{1}{R} - \frac{\omega C}{i}, \\ &= \frac{1}{R} + i\omega C. \end{aligned} \tag{1.23}$$

A impedância do circuito Z_{RC} é encontrada fazendo o inverso da admitância

$$\begin{aligned} Z_{RC} &= \frac{1}{Y_{RC}}, \\ &= \frac{1}{\frac{1}{R} + i\omega C}, \\ &= \frac{R}{1 + (\omega CR)^2} - i\frac{\omega CR^2}{1 + (\omega CR)^2}. \end{aligned} \tag{1.24}$$

A parte real e a imaginária da impedância do circuito RC em paralelo são funções da frequência ω, como mostra a equação (1.24). A representação gráfica dessa impedância é feita na figura 1.11b, onde é possível perceber um ponto de mínimo na parte imaginária que se dá em $\omega = 1/RC$, lembrando que a parte imaginária está multiplicada por -1.



(a) (b)

Figura 1.11: Circuito RC em paralelo (a) e seu espectro de impedância (b). Os valores dos componentes são: resistência $R = 150\Omega$ e capacitância $C = 47$nF.

Para o circuito com um resistor e um indutor em paralelo, circuito RL (Fig. 1.12a), a admitância do circuito é a contribuição da condutância do resistor e da susceptância

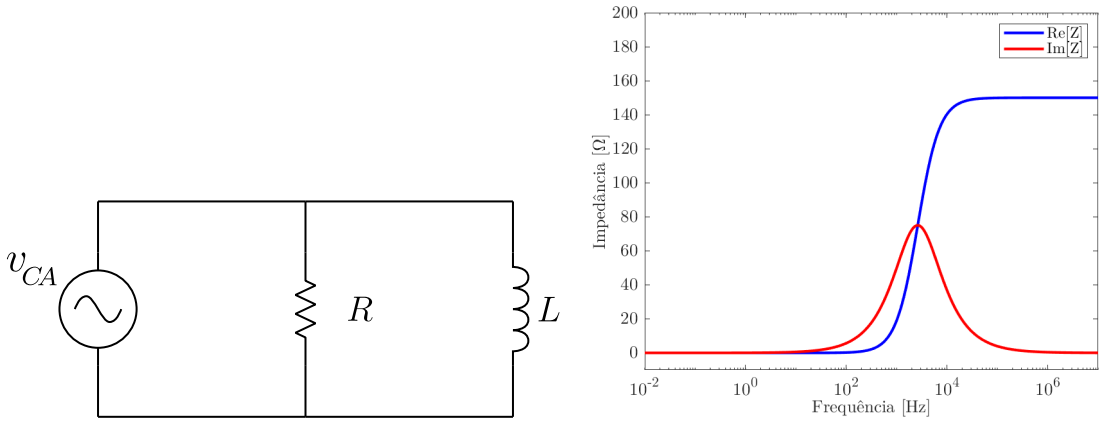
devida ao indutor $B = 1/\chi_L$, na forma:

$$\begin{aligned} Y_{RL} &= G + iB, \\ &= \frac{1}{R} + \frac{1}{i\omega L}, \\ &= \frac{1}{R} - \frac{i}{\omega L}. \end{aligned} \tag{1.25}$$

Deste modo, a impedância do circuito torna-se

$$\begin{aligned} Z_{RL} &= \frac{1}{Y_{RL}}, \\ &= \frac{1}{\frac{1}{R} - \frac{i}{\omega L}}, \\ &= \frac{R(\omega L)^2}{(\omega L)^2 + R^2} + i\frac{R^2 \omega L}{(\omega L)^2 + R^2}. \end{aligned} \tag{1.26}$$

O gráfico da impedância Z_{RL} em função da frequência, figura 1.12b, mostra que tanto a parte real como a parte imaginária da impedância dependem da frequência, e a parte imaginária apresenta um ponto de máximo quando $\omega = R/L$.



(a) (b)

Figura 1.12: Circuito RL em paralelo (a) e seu espectro de impedância (b). Os valores dos componentes são: resistência $R = 150\Omega$ e indutância $L = 9,1\text{mH}$.

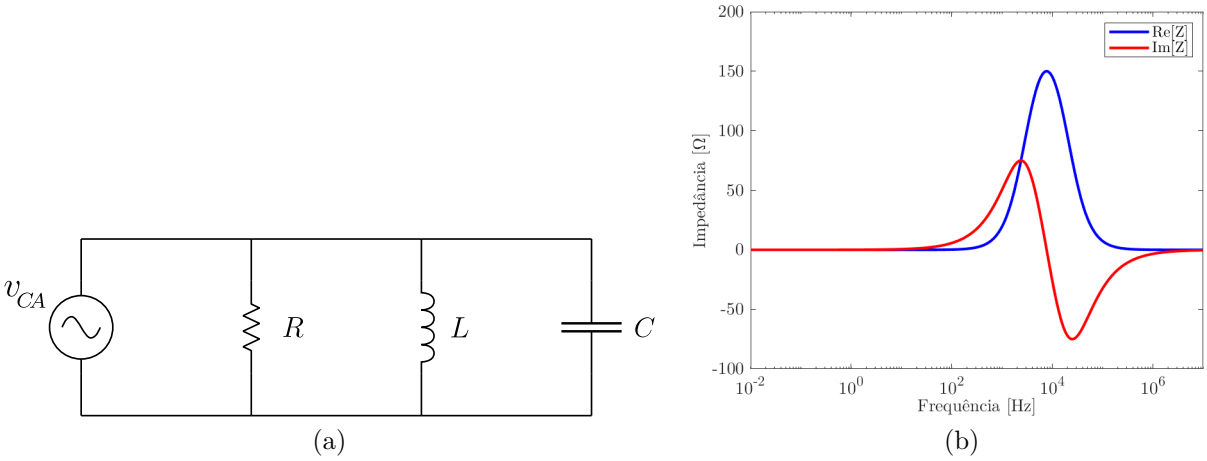
Se, agora, o circuito paralelo for composto pelos três elementos, chamado circuito RLC em paralelo (Fig. 1.13a), a admitância do circuito Y_{RLC} será dada por

$$Y_{RLC} = \frac{1}{R} + i\omega C - \frac{i}{\omega L}. \tag{1.27}$$

A impedância desse circuito será

$$\begin{aligned} Z_{RLC} &= \frac{1}{Y_{RLC}}, \\ &= \frac{1}{(\omega L)^2 + (\omega^2 RLC)^2}\left[RL^2\omega^2 + i\left(\omega R^2 L - \omega^3 R^2 L^2 C\right)\right]. \end{aligned} \tag{1.28}$$

Do mesmo modo que os circuitos paralelos anteriores, a impedância depende da frequência na parte real e imaginária, como mostra a figura 1.13b, e é possível verificar também no gráfico que há um pico na parte real da impedância, cujo valor máximo é atingido quando $\omega = 1/\sqrt{LC}$, denominada frequência de ressonância do circuito. Nesta frequência, o capacitor e o indutor entram em ressonância fazendo com que a descarga do indutor carregue o capacitor, e a descarga do capacitor carregue o indutor. Dessa maneira, as reatâncias não contribuem para impedâncias do sistema, isto é, as reatância capacitiva e indutiva se anulam, $Im[Z] = 0$, sobrando então só a contribuição da resistência. Na parte imaginária, há dois pontos críticos, um máximo e um mínimo, quando a frequência atinge os valores $\omega = \pm\dfrac{L + \sqrt{L^2 + 4R^2LC}}{2RLC}$.



(a) (b)

Figura 1.13: Circuito RLC em paralelo (a) e seu espectro de impedância (b). Os valores dos componentes são: resistência $R = 150\Omega$, capacitância $C = 47\text{nF}$ e indutância $L = 9,1\text{mH}$.

1.3 Elemento de Fase Constante

Até agora abordou-se os elementos passivos comumente utilizados em circuitos elétricos, porém existe um dispositivo empírico utilizado para ajustar e interpretar os dados

de EI, chamado de elemento de fase constante abreviado por CPE (do inglês *Constant Phase Element*). O CPE desempenha uma tentativa de explicar as reações eletroquímicas que ocorrem na interface eletrodo-eletrolito, irregularidades da superfície da placa condutora, porosidade dos eletrodos, reações de adsorção lentas, potenciais não uniformes e distribuições de corrente e potencial [19, 20].

Hugo Fricke, em 1932, publicou o primeiro trabalho dedicado ao estudo do CPE relatando que a mudança na capacitância em função da frequência provoca uma mudança na distribuição do tempo [21]. Utilizando a capacitância como o parâmetro de observação, os irmãos Cole e Cole, em 1941, estudaram a dispersão e a absorção em dielétricos [6]. Os trabalhos feitos posteriormente consideram que o CPE está associado a uma distribuição de capacitâncias. Portanto para corresponder às respectivas análises experimentais, o modelo de eletrodo utilizado é o de um idealmente polarizável, no qual não se observa corrente elétrica faradaica, isto é, não há transferência de carga na interface do eletrodo-eletrólito relacionada a reações eletroquímicas na superfície do eletrodo; em outras palavras, a interface eletrodo-eletrólito se comporta como um capacitor [19].

Desde então, foram incorporadas à literatura várias equações que descrevem a impedância do elemento de fase constante, Z_{CPE}. Lasia, em 2002 [22], propôs a equação para impedância Z_{CPE} do tipo

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T(i\omega)^{\phi}}, \tag{1.29}$$

em que a constante T tem sua unidade [F cm^{-2} s$^{\phi-1}$] e ϕ está relacionado com o ângulo de rotação de uma linha puramente capacitiva no plano complexo [19].

Em 1984 uma nova equação para a impedância foi proposta por Burg e companheiros [23], sendo descrita por

$$Z_{CPE} = \frac{Q}{(i\omega)^{1-\alpha}}, \tag{1.30}$$

em que Q é uma constante com dimensões de [Ω cm^2 s$^{\alpha-1}$], sendo que $1-\alpha$ recebe a mesma interpretação dada para ϕ.

Outra definição para a impedância do CPE foi apontada por Zoltowski [24], desta vez

em duas equações:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q_a(i\omega)^{\alpha}} \tag{1.31}$$

e

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(Q_b i\omega)^{\alpha}}. \tag{1.32}$$

As unidades de medidas das constantes Q_a e Q_b são respectivamente [Ω^{-1} m^{-2} s$^{\alpha}$] e [$(\Omega$ m$^2)^{-\frac{1}{\alpha}}$ s$^{\alpha}$] [19].

Tomando a impedância do elemento de fase constante descrita pela equação (1.31), o expoente pode assumir o valor entre $-1 \leq \alpha \leq 1$. Para alguns valores de α, a impedância Z_{CPE} assume valores de impedância conhecidas, relativas aos elementos passivos mostrados anteriormente como resistor, capacitor e indutor. Por exemplo, quando $\alpha = 0$, a equação (1.31) torna-se igual à da impedância fornecida por um resistor,

$$\begin{aligned} Z_{CPE} &= \frac{1}{Q_a(i\omega)^0}, \\ &= \frac{1}{Q_a}, \\ Z_R &= R, \end{aligned} \tag{1.33}$$

com $R = Q_a^{-1}$. Já quando o expoente assume o valor $\alpha = -1$, a impedância do CPE torna-se igual à de um indutor,

$$\begin{aligned} Z_{CPE} &= \frac{1}{Q_a(i\omega)^{-1}} \\ &= \frac{i\omega}{Q_a} \\ Z_L &= i\omega L, \end{aligned} \tag{1.34}$$

considerando $L = Q_a^{-1}$.

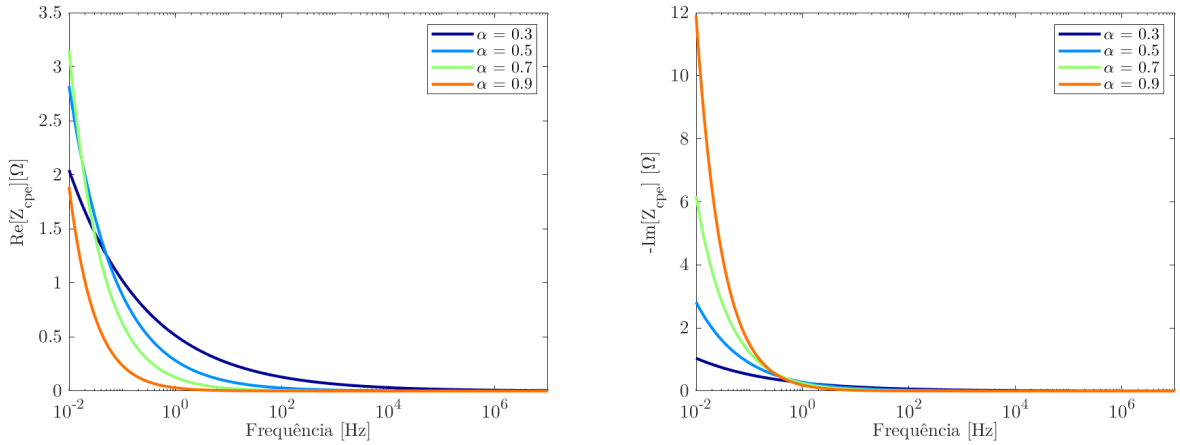
A impedância Z_{CPE} adquire a mesma forma da impedância de um capacitor quando

o expoente assume o valor $\alpha = 1$, isto é,

$$\begin{aligned} Z_{CPE} &= \frac{1}{Q_a(i\omega)} \\ Z_C &= \frac{1}{i\omega C}, \end{aligned} \tag{1.35}$$

sendo $C = Q_a$.

Para outros valores de α a impedância, parte real e imaginária de Z_{CPE} (Eq. 1.31), é mostrada nas figuras 1.14a e 1.14b, respectivamente. Os valores utilizados para α são $0,3$, $0,5$, $0,7$ e $0,9$, e a constante $Q_a = 1$.



(a) (b)

Figura 1.14: Espectro de impedância do elemento de fase constante (CPE) para $Q_a = 1$, sendo (a) parte real e (b) parte imaginária multiplicado por -1.

Foi feito até aqui um resumo dos principais circuitos utilizados na interpretação da EI. A partir desta teoria apresentada, é possível construir diferentes combinações de circuitos para interpretar determinados efeitos que podem ocorrer na EI.

Circuito de Randles

Um dos circuitos que é bastante difundido na literatura e busca descrever alguns efeitos que ocorrem em uma célula eletrolítica, utilizando uma combinação de alguns elementos apresentados neste capitulo, é o circuito de Randles.

Quando a célula eletrolítica é submetido a uma tensão externa, algumas reações físico-químicas ocorrem no interior do porta amostra, envolvendo os eletrodos e o eletrólito. Essas ocorrências microscópicas influenciam diretamente na impedância medida do sis-

tema [25].

Um efeito importante é causado em virtude da ação da diferença de potencial aplicada nos eletrodos, que atraem as partículas de carga oposta para sua superfície, como mostra a figura 1.15. Esse efeito é denominado dupla camada e foi descrito a princípio por Helmholtz (1879), seguido por Gouy-Chapman (1910-1913) que realizaram alguns aprimoramentos, depois por Stern (1924) e Grahame (1947) [17, 25, 26].

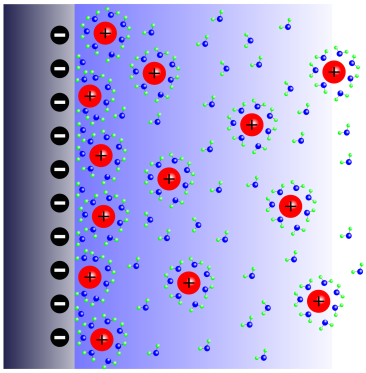


Figura 1.15: Representação da dupla camada formada na superfície entre o eletrodo e o eletrólito.

Os efeitos devem ser incluídos nos modelos que descrevem a impedância do sistema, por exemplo, uma maneira de adicionar esses fatores no modelo elétrico é representar a dupla camada por um capacitor de capacitância C_{dp}, o transporte de carga por uma resistência R_{tc} e o transporte de massa por difusão por uma elemento Z_w, chamada impedância de Warburg, escrita como

$$Z_w = \frac{A_w}{(i\omega)^{0,5}} \tag{1.36}$$

em que A_w é o coeficiente de Warburg. Nota-se que o essa impedância é um caso particular do CPE, com $\alpha = 0,5$.

Esses elementos representam as interações que ocorrem na superfície, mas é preciso considerar também a resistência da solução R_s, assim o circuito que representa a impedância da solução está representado na figura 1.16. Este circuito é conhecido como circuito de Randles.

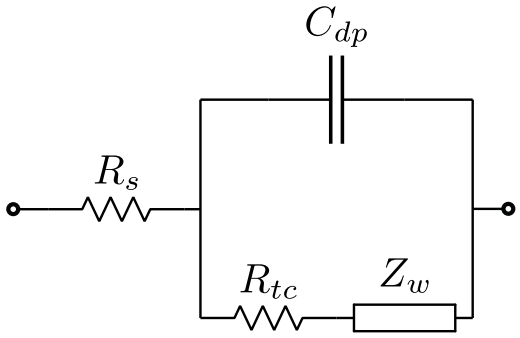


Figura 1.16: Representação esquemática do circuito de Randles.

Capítulo 2

Modelos Para Interpretação de Espectroscopia de Impedância

Ao submeter uma solução entre as placas de um porta amostra e aplicar uma diferença de potencial nos eletrodos para realizar uma medida de impedância, ocorrem reações que influenciam na medida, em especial na superfície entre o eletrodo e o eletrólito, como, por exemplo, o efeito de polarização dos eletrodos. Sendo assim, é necessário incluir esses efeitos nos modelos que buscam descrever a impedância elétrica da amostra, assim a impedância descrita pelo modelo teórico é a do sistema composto por solução, eletrodo e cabeamento do porta amostra.

A associação de componentes elétricos combinados fornece uma impedância e, portanto, pode ser utilizada para explicar o comportamento do sistema analisado. É nesse aspecto que os modelos circuitais são construídos. A partir de uma análise de um modelo de circuito elétrico equivalente, Hugo Sanabria e John Miller, em 2006 [5], propuseram-se a descrever a impedância elétrica por meio de um modelo mecânico, utilizando o oscilador harmônico amortecido e forçado para descrever o movimento do íon no interior de uma solução. Desde então, houve outros trabalhos relacionados aos modelos eletro-mecânicos para a interpretação da EI. Em 2016, F. Freire e T. Andrade propuseram um modelo de oscilador harmônico modificado para explicar a interação de superfície eletrodo-eletrólito [15]. Em 2017, A. Silva e colaboradores apresentaram um modelo eletro-mecânico considerando uma viscosidade adicional e complexa para o modelo do oscilador harmônico [14]. Estes modelos para a interpretação dos dados experimentais de EI serão apresentados neste capítulo.

2.1 Circuito Equivalente

Um modelo de circuito equivalente contendo três elementos associados em série, um capacitor C, um indutor L e um resistor R (Fig.2.1) pode ser utilizado para tentar explicar os dados de EI.

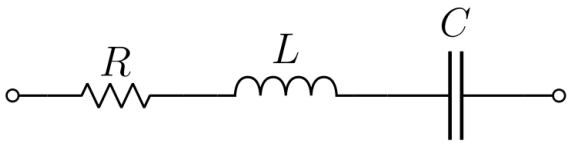


Figura 2.1: Representação do circuito composto por um resistor R, um capacitor C e um indutor L.

Cada elemento é adicionado ao sistema na tentativa de explicar a impedância total; por exemplo, o indutor L é incluído no modelo para representar a impedância do cabeamento utilizado nas medidas experimentais [5]. A impedância desse circuito é descrita pela equação

$$Z(\omega) = \frac{1}{i\omega C} + i\omega L + R. \tag{2.1}$$

Este modelo contém elementos essenciais, porém é bem simples e não leva em consideração, por exemplo, os efeitos que ocorrem na superfície do eletrodo, incluindo o efeito de polarização superficial [5, 15].

Para tentar explicar o efeito de polarização a baixas frequências, é adicionado mais um elemento em série com o circuito anterior, de forma que o circuito será composto por quatro elementos, sendo um capacitor C, um indutor L, um resistor R e um elemento de fase constante (CPE). A impedância descrita por este novo circuito tem a forma

$$Z(\omega) = \frac{1}{i\omega C} + i\omega L + R + \frac{1}{A(i\omega)^{\alpha}}. \tag{2.2}$$

O circuito que apresenta esta impedância é representado na figura 2.2. A impedância deste modelo também é apresentada de forma simplificada em alguns trabalhos [3, 15, 20], na forma de uma capacitância equivalente C_{eq}, isto é,

$$C_{eq} = \frac{1}{C} + \frac{1}{A(i\omega)^{\alpha-1}}. \tag{2.3}$$

Reescrevendo a equação 2.2,

$$Z(\omega) = \frac{1}{i\omega C_{eq}} + i\omega L + R. \tag{2.4}$$

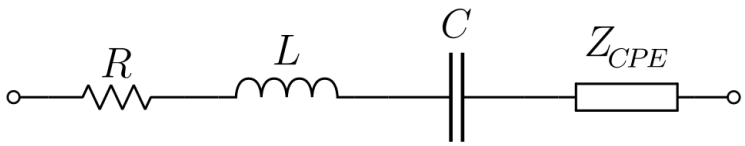


Figura 2.2: Representação do circuito composto por um resistor R, um capacitor C, um indutor L e um CPE.

Este modelo que foi introduzido, e a ideia de sua composição, será recuperado mais adiante.

2.2 Oscilador Harmônico

O movimento oscilatório de um íon de massa m e carga Q no interior de um fluido pode estar sujeito a forças dissipativas, como a força de arraste, e a colisões com outros íons. Submetendo o íon analisado à ação de uma força externa, seu movimento pode ser descrito pela equação diferencial do oscilador harmônico amortecido e forçado

$$m\frac{d^2x}{dt^2} + c\frac{dx}{dt} + kx = F(t), \tag{2.5}$$

onde x é o deslocamento do íon, o termo $c\ dx/dt$ está relacionado às forças dissipativas e a força externa é dada por $F(t)$. A figura 2.3 mostra uma representação esquemática de um íon oscilando próximo à superfície do eletrodo.

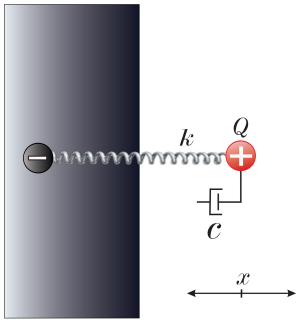


Figura 2.3: Representação esquemática de um íon oscilando na superfície do eletrodo.

A força externa é originada pela aplicação de um campo elétrico $E(t) = E_0 e^{i\omega t}$, e tem

a forma $F(t) = QE(t)$, e a equação de movimento do íon toma a forma [5, 27]:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma\frac{dx}{dt} + \frac{k}{m}x = \frac{Q}{m}E(t). \tag{2.6}$$

A frequência de ressonância pode ser escrita como $\omega_0 = \sqrt{k/m}$ e k representa a constante elástica de superfície. O termo $\gamma = c/m$ refere-se às forças dissipativas que amortecem o movimento da partícula. Considerando a função horária $x(t) = x_0 e^{i\omega t}$ aplicada à equação do movimento obtém-se

$$\begin{aligned} x_0\frac{d^2e^{i\omega t}}{dt^2} + x_0\gamma\frac{de^{i\omega t}}{dt} + x_0\frac{k}{m}e^{i\omega t} &= \frac{Q}{m}E_0e^{i\omega t}, \\ \left(-\omega^2 + \gamma i\omega + \frac{k}{m}\right)x_0 &= \frac{Q}{m}E_0, \end{aligned} \tag{2.7}$$

em que a amplitude de deslocamento é dada por

$$x_0 = \frac{QE_0}{-\omega^2 m + i\omega c + k}. \tag{2.8}$$

Em um porta amostra cujos eletrodos têm área S e estão distanciados de d, o volume de solução confinada é $V = dS$, contendo N íons em seu meio. A densidade de corrente elétrica é escrita como

$$J(t) = \frac{NQ}{V}\frac{dx(t)}{dt}. \tag{2.9}$$

A equação acima também pode ser escrita como $J(t) = J_0e^{i\omega t}$. Substituindo $x(t)$ na densidade de corrente obtém-se J_0 como

$$\begin{aligned} J_0 &= \frac{NQ^2}{V}\frac{i\omega}{-\omega^2 m + i\omega c + k}E_0, \\ &= \sigma_m\frac{1}{i\omega m + c + \frac{k}{i\omega}}E_0, \end{aligned} \tag{2.10}$$

onde $\sigma_m = NQ^2/V$.

A condutividade σ pode ser obtida da lei de Ohm, $\bar{J} = \sigma\bar{E}$. Neste caso, a condutivi-

dade é uma grandeza complexa e é escrita como

$$\begin{aligned} \sigma^*(\omega) &= \frac{J_0}{E_0}, \\ &= \frac{d}{S}Y, \end{aligned} \tag{2.11}$$

utilizando as equações (2.10) e (2.11), tem-se a condutividade complexa na forma

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_m \frac{1}{i\omega m + c + \frac{k}{i\omega}}. \tag{2.12}$$

A condutividade é uma grandeza complexa tendo uma parte real (σ') e uma parte imaginária (σ''), ou seja, $\sigma* = \sigma' + i\sigma''$. Fazendo uma separação adequada obtém-se:

$$\sigma' = \frac{\sigma_m}{m} \frac{\gamma\omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) + \gamma^2\omega^2}, \tag{2.13}$$

$$\sigma'' = \frac{\sigma_m}{m} \frac{\omega(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2) + \gamma^2\omega^2}. \tag{2.14}$$

O espectro de condutividade está relacionado com a admitância complexa pelo fator S/d, como mostra a equação (2.11). Assim, a condutância $G = Re(Y)$ está relacionada a $\sigma' = Re(\sigma*)$, ou seja:

$$G(\omega) = \frac{S}{d}\frac{\sigma_m}{m} \frac{\gamma\omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2) + \gamma^2\omega^2}, \tag{2.15}$$

e a susceptância $B = Im(Y)$ está relacionada a $\sigma'' = Im(\sigma*)$:

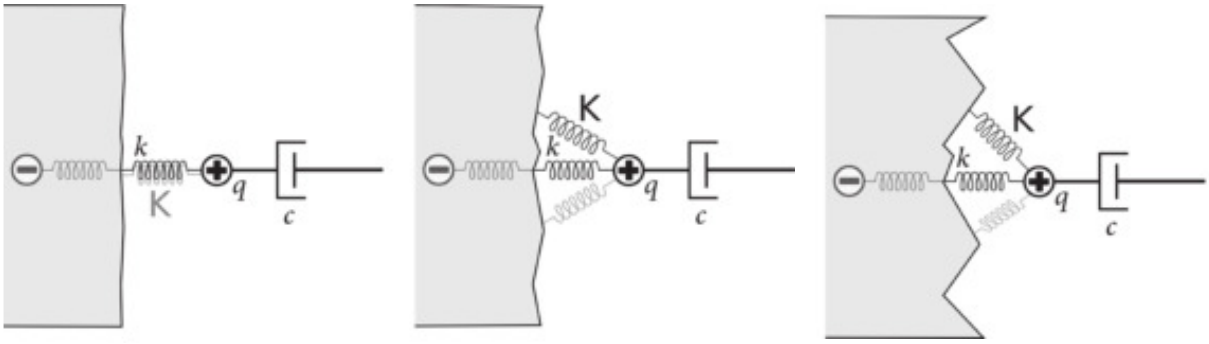
$$B(\omega) = \frac{S}{d}\frac{\sigma_m}{m} \frac{\omega(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2) + \gamma^2\omega^2}. \tag{2.16}$$

Para se obter uma expressão para a impedância Z, basta utilizar a (2.11) e (2.12), lembrando que a admitância Y é o inverso da impedância,

$$\begin{aligned} \frac{d}{S}\frac{1}{Z(\omega)} &= \sigma_m \frac{1}{i\omega m + c + \frac{k}{i\omega}}, \\ Z(\omega) &= \frac{d}{S}\frac{V}{NQ^2}\left(i\omega m + c + \frac{k}{i\omega}\right). \end{aligned} \tag{2.17}$$

2.3 Oscilador Harmônico Modificado

A partir da proposta de descrever o comportamento oscilatório de um íon por uma equação diferencial de um oscilador harmônico, F. Freire e T. Andrade, em 2016, propuseram uma modificação para explicar as interações entre a amostra analisada e a superfície do eletrodo do porta amostra [15], acrescentando um novo elemento oscilante em paralelo com o modelo do oscilador amortecido usual apresentado na seção anterior. A figura 2.4a mostra uma representação esquemática desse novo modelo para uma superfície sem rugosidade. Já na figura 2.4b, a representação esquemática leva em conta a nova constante elástica interagindo com uma superfície rugosa, e a figura 2.4c mostra uma rugosidade maior na superfície do eletrodo.



(a) (b) (c)

Figura 2.4: Ilustração da interação de um íon oscilante com a superfície do eletrodo (a) segundo o novo modelo do oscilador harmônico modificado para uma superfície sem rugosidade, (b) conforme o modelo do oscilador harmônico amortecido modificado na superfície de um eletrodo com rugosidade, (c) maior rugosidade da superfície do eletrodo [15].

Desta forma a constante elástica k terá duas componentes, e passara a ser $k + K'$ e ω_0^2 terá a forma $\omega_0^2 + \omega_k^2$, em que $\omega_0 = \sqrt{k/m}$ e $\omega_k = \sqrt{K'/m}$. Supondo que K' é escrito como $K/(i\omega)^{\alpha-1}$, a frequência $\omega_k^2 = \omega_s/(i\omega)^{\alpha-1}$ e $\omega_s = K/m$. Desse modo, a equação diferencial que rege o oscilador é

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma\frac{dx}{dt} + \left(\frac{k}{m} + \frac{K'}{m}\right)x \;=\; \frac{Q}{m}E(t). \tag{2.18}$$

A equação (2.18) é semelhante à equação (2.6) da seção anterior, a menos do elemento acrescentado neste modelo. Seguindo o mesmo raciocínio feito na seção anterior,

a condutividade é reescrita como

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_m \frac{1}{i\omega m + c + \frac{k}{i\omega} + \frac{K}{(i\omega)^\alpha}}. \tag{2.19}$$

Escrevendo a admitância complexa em termos da condutividade descrita na equação (2.19), vem

$$\begin{aligned} Y_{osc}(\omega) &= \frac{S}{d}\sigma^*(\omega), \\ &= \frac{S}{d}\sigma_m \frac{1}{i\omega m + c + \frac{k}{i\omega} + \frac{K}{(i\omega)^\alpha}}. \end{aligned} \tag{2.20}$$

Fazendo

$$\begin{aligned} \beta &= \frac{S}{d\sigma_m}, \\ &= \frac{SV}{dNQ^2} = \frac{1}{N}\frac{1}{\sigma_L^2}, \end{aligned} \tag{2.21}$$

onde a densidade superficial de carga é σ_L, a equação (2.20) é reescrita como

$$Y_{osc}(\omega) = \frac{1}{\beta O(\omega)}, \tag{2.22}$$

e, portanto, a impedância é dada por

$$Z_{osc}(\omega) = \beta O(\omega). \tag{2.23}$$

Nesse momento, os autores introduziram uma nova nomenclatura representando o análogo mecânico da impedância por $O(\omega)$, chamada "amortância", que pode ser convertida em impedância elétrica por um fator multiplicativo β. A amortância deste sistema tem a forma

$$O(\omega) = i\omega m + c + \frac{k}{i\omega} + \frac{K}{(i\omega)^\alpha}. \tag{2.24}$$

Ao comparar as equações que descrevem este modelo (Eq. 2.23) e a equação que

descreve o modelo circuital (Eq. 2.2) da seção 2.1,

$$Z(\omega) = i\omega L + R + \frac{1}{i\omega C} + \frac{1}{A(i\omega)^{\alpha}},$$

é possível fazer uma correspondência imediata entre os modelos através do fator de conversão β. Em outras palavras, uma vez obtido os parâmetros deste modelo que ajustam os dados experimentais, é possível obter também os parâmetros do modelo circuital e vice-versa. A tabela 2.1 mostra a correspondência do modelo desta seção com o modelo de circuito equivalente.

Tabela 2.1: Correspondência entre os parâmetros do modelo do oscilador harmônico amortecido e forçado modificado e o modelo circuital.

Parâmetro Mecânico	Correspondente Circuital
Massa do íon	$L_s = \beta m$
Coeficiente de viscosidade	$R_s = \beta c$
Constante elástica de volume	$C_s = (\beta k)^{-1}$
Constante elástica de superfície	$A = (\beta K)^{-1}$
Expoente	$\alpha = \alpha$

Outra análise feita por Freire e Andrade leva em conta a corrente de deslocamento que não tinha sido considerada no cálculo da densidade de corrente na equação (2.9) deste modelo. Ao se admitir a corrente de deslocamento, a densidade de corrente será reescrita como

$$J = \frac{NQ}{V}\frac{dx}{dt} + \epsilon\frac{dE}{dt}, \tag{2.25}$$

em que ϵ é a permissividade absoluta, isto é, a multiplicação da permissividade relativa ϵ_r pela permissividade do vácuo, $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{12}\mathrm{F/m}$, ou seja $\epsilon = \epsilon_r\epsilon_0$.

Esta premissa provoca uma alteração nas expressão da admitância (Eq. 2.20) que passa a ter a presença de um termo dependente da frequência $i\omega\epsilon$. Assim, a admitância que considera a corrente de deslocamento será:

$$Y(\omega) = \frac{S}{d}\sigma_m \frac{1}{i\omega m + c + \frac{k}{i\omega} + \frac{K}{(i\omega)^{\alpha}}} + i\omega\epsilon, \tag{2.26}$$

ou, simplificando,

$$Y(\omega) = \frac{1}{Z_{osc}} + i\omega\epsilon. \tag{2.27}$$

O objetivo do trabalho de Freire e Andrade trata da investigação de sistemas no regime das baixas frequências, onde os termos de superfície são essenciais ao modelo. Por outro lado a corrente de deslocamento é predominante a altas frequências. Assim, os autores justificam não considerarem a corrente de deslocamento. Do ponto de vista físico, a adição da contribuição da corrente de deslocamento na densidade de corrente total é primordial para estimar com precisão a resposta elétrica da amostra [15], mas sua presença não altera o modelo mecânico descrito nesta seção.

2.4 Oscilador Harmônico com Viscosidade Complexa

Outro modelo derivado do oscilador harmônico proposto Sanabria e Miler foi apresentado por Silva e colaboradores em 2017 [5, 14]. Este modelo considera agora que o fluido seja não Newtoniano, assumindo então uma viscosidade complexa que varia com a frequência.

Os autores levam em conta dois regimes difusivos, e partiram da equação da continuidade para estabelecer a variação da densidade iônica em função da corrente de deslocamento. A equação da continuidade no caso unidimensional é escrita como

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial z} = -\frac{\partial J_i}{\partial z}, \tag{2.28}$$

no qual $\rho_i = N_i - N_0$ é a variação do número de íons da amostra, onde N_0 é a densidade iônica no equilíbrio antes de aplicar o potencial externo, e N_i é a densidade iônica dos íons positivos e negativos definida pelo subíndice $i = p, n$, respectivamente. A densidade de corrente total J_i, tem a contribuição de dois termos relacionados ao fenômeno da difusão e do potencial externo aplicado, sendo então

$$J_i(z,t) = -D_i \frac{\partial \rho_i}{\partial z} \pm N_0 \mu_i \frac{\partial V}{\partial z}, \tag{2.29}$$

em que D_i é o coeficiente de difusão e μ_i é a mobilidade iônica dos íons i, e V está

relacionado ao potencial aplicado na célula.

Admitindo que existe dois processos difusivos, uma difusão normal e outra anômala que se caracteriza pelo coeficiente fractal γ. Esta difusão dupla foi proposta inicialmente por Evangelista e colaboradores, em 2011, e é descrita matematicamente por derivadas fracionárias [28]. Deste modo, a equação da continuidade (Eq. 2.28) é reescrita alterando o termo relacionado ao fenômeno da difusão, isto é

$$A\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + B\frac{\partial^\gamma \rho_i}{\partial t^\gamma} = -\frac{\partial J_i}{\partial z}. \tag{2.30}$$

Considerando o limite do regime linear, onde a corrente alternada é pequena, é possível escrever $\rho_i = \eta_i e^{i\omega t}$ e $V(z,t) = \phi_i e^{i\omega t}$. Utilizar a relação de Einstein-Smoluchoski,

$$\frac{\mu_i}{D_i} = \frac{q}{k_B T}, \tag{2.31}$$

para reescrever a mobilidade iônica na equação (2.29), e então substituir na equação (2.30), e depois fazer a derivada em ambos os lados, possibilita obter a expressão

$$[A(i\omega) + B(i\omega)^\gamma]\eta_p(z) = D\left[\eta_p''(z) + \frac{N_0 q}{k_B T}\phi''(z)\right]. \tag{2.32}$$

Pode-se considerar, por simplicidade, somente a contribuição dos íons positivos, isto é, $i = p$, fazendo o mesmo para o coeficiente de difusão $D_i = D$. Da equação (2.32) é possível extrair o coeficiente de difusão efetivo da forma

$$D_a = \frac{D_\infty}{A + B(i\omega)^{\gamma-1}}, \tag{2.33}$$

em que o coeficiente de difusão D_∞ retrata o processo difusivo quando ω tende a $+\infty$, e as constantes A, B são reais.

Substituindo a equação (2.33) no coeficiente de difusão D da relação de Einstein-Smoluchoski (Eq. 2.31) e reescrevendo a mobilidade iônica como $\mu = q/c$, onde $c = 6\pi r\eta$ é o termo de amortecimento de Stokes, r o raio de cada íon, obtém-se, então, a viscosidade:

$$\eta^*(\omega) \;=\; \eta_1(i\omega)^{\gamma-1} + \eta_2, \tag{2.34}$$

em que as contantes η_1 e η_2 são

$$\eta_1 = \frac{k_B T}{6\pi r D_\infty} B \quad \text{e} \quad \eta_2 = \frac{k_B T}{6\pi r D_\infty} A. \tag{2.35}$$

Reescrevendo o termo de amortecimento de Stokes a partir da viscosidade (Eq. 2.34), tem-se

$$c^*(\omega) = c_1 (i\omega)^{\gamma - 1} + c_2, \tag{2.36}$$

em que

$$c_1 = 6\pi r \eta_1 \quad \text{e} \quad c_2 = 6\pi r \eta_2, \tag{2.37}$$

são os coeficientes de amortecimento anômalo e não anômalo, respectivamente.

Partindo da equação diferencial do oscilador harmônico amortecido e forçado e seguindo o mesmo caminho descrito na sessão 2.2, chega-se à condutividade complexa do sistema. O termo de amortecimento, devido ao atrito viscoso do íon oscilante com o restante do fluido, será descrito pela equação (2.36), isto é, o coeficiente de amortecimento passará a depender da frequência $c = c^*(\omega)$. Assim, a condutividade terá a forma:

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_m \frac{1}{i\omega m + c^*(\omega) + \frac{k}{i\omega}}. \tag{2.38}$$

Lembrando que $\sigma_m = NQ^2/V$, e a impedância é obtida da condutividade, sendo $Z(\omega) = d/(S\sigma^*(\omega))$, pode-se escreve-la como:

$$Z(\omega) = \frac{d}{S} \frac{V}{NQ^2} \left[i\omega m + c_1 (i\omega)^{\gamma - 1} + c_2 + \frac{k}{i\omega} \right]. \tag{2.39}$$

De forma compacta, como já foi visto, a impedância é escrita como

$$Z(\omega) = \varphi_N O, \tag{2.40}$$

em que $\varphi_N = d^2/(NQ^2)$ e a chamada amortância O é dada por:

$$O = i\omega m + c_1 (i\omega)^{\gamma - 1} + c_2 + \frac{k}{i\omega}. \tag{2.41}$$

A figura 2.5a mostra uma representação esquemática do modelo descrito na equação (2.40) para a oscilação de uma partícula positiva próximo à superfície do eletrodo negativo.

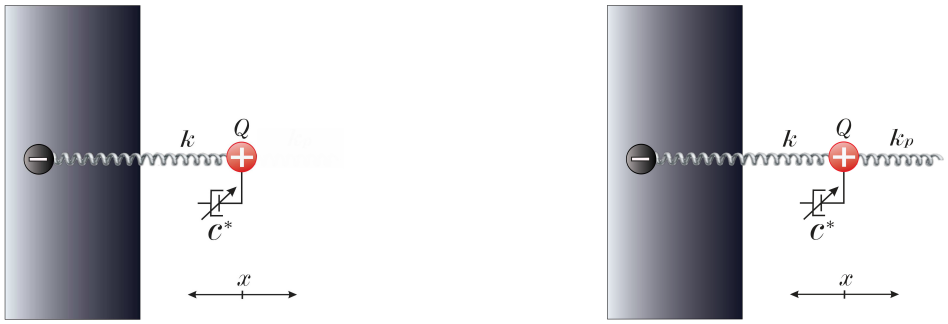


Figura 2.5: Representação esquemática da oscilação de um íon na superfície do eletrodo (a) e considerando a interação com as demais partículas da amostra (b).

A equação (2.40) tem a mesma forma estrutural da impedância modelo do circuito elétrico equivalente com CPE encontrada na seção 2.1, que é descrita pela equação

$$Z(\omega) = i\omega L + \frac{1}{A(i\omega)^{\alpha}} + R + \frac{1}{i\omega C}, \tag{2.42}$$

sendo $\alpha = 1 - \gamma$ em que $0 \leq \gamma \leq 1$.

O ajuste dos dados experimentais de EI feito com esse modelo tem um bom resultado para amostras condutivas, com grande quantidade de íons, como a solução salina de cloreto de sódio ou cloreto de potássio, por exemplo [14]. Entretanto, para amostras pouco condutivas, como água Milli-Q, o ajuste dos dados experimentais não oferece um bom acordo a altas frequências. À vista disso, os autores sugeriram uma adição de um elemento oscilante com constante elástica k_p ao modelo, para levar em conta os fenômenos que ocorrem a alta frequência. A representação do modelo com este novo elemento é mostrada na figura 2.5b.

O elemento adicionado tem o propósito de representar a interação do íon oscilante com o restante dos íons do volume da amostra. Admitindo este novo elemento, a equação da impedância é reescrita como

$$\begin{aligned} P_p(\omega) &= \frac{1}{O} + \frac{i\omega}{k_p}, \\ Z(\omega) &= \varphi_N \frac{1}{P_p(\omega)}. \end{aligned} \tag{2.43}$$

A admitância $Y(\omega)$ é equivalente a $P_p(\omega)$ assim como a impedância $Z(\omega)$ é equivalente à amortância $O(\omega)$. Da mesma maneira que foi feito anteriormente, pode-se relacionar a expressão da impedância do modelo eletro-mecânico, agora com a contribuição das altas frequências, equação (2.43), com o modelo circuital,

$$\begin{aligned} Z_0(\omega) &= i\omega L + \frac{1}{A(i\omega)^\alpha} + R + \frac{1}{i\omega C}, \\ Y_p(\omega) &= \frac{1}{Z_0(\omega)} + i\omega C_p, \\ Z(\omega) &= \frac{1}{Y_p(\omega)}. \end{aligned} \tag{2.44}$$

A representação gráfica do circuito elétrico cuja a impedância é mostrada na equação (2.44) é feita na figura 2.6. O capacitor C_p, que está em paralelo com os demais elementos do modelo circuital, fornece um bom ajuste dos dados experimentais de EI à alta frequência para amostras condutoras e pouco condutoras. Desse modo, o modelo abrange todo o espectro de frequência com um bom ajuste nos dados experimentais independentemente de a amostra conter muitos ou poucos íons.

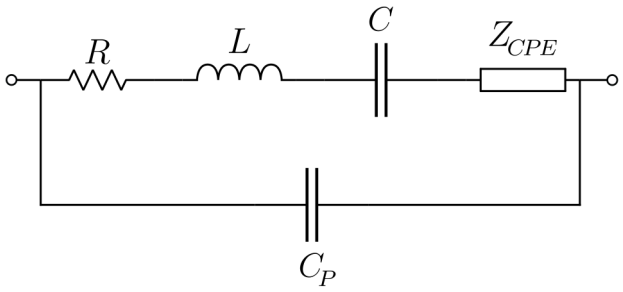


Figura 2.6: Representação do modelo circuital que corresponde ao modelo eletromecânico.

Comparando as equações de impedância do modelo proposto nesta seção (Eq. 2.43) com seu análogo circuital (Eq. 2.44) é possível fazer uma correlação do modelo eletromecânico para o circuito elétrico equivalente, que é apresentada na tabela 2.1. O modelo do oscilador harmônico com a contribuição da viscosidade complexa será analisado mais detalhadamente nos capítulos 5 e 6.

Tabela 2.2: Correspondência do modelo eletro-mecânico com o modelo do circuito equivalente.

Parâmetros	Correspondente Circuital
Massa do Íon	$L = \varphi_N m$
Coeficiente de Viscosidade	$R = \varphi_N c_2$
Coeficiente de Viscosidade Complexa	$A = (\varphi_N c_1)^{-1}$
Const. Elástica de Superfície	$C = (\varphi_N k)^{-1}$
Const. Elástica do Meio	$C_p = (\varphi_N k_p)^{-1}$
Expoente Fractal	$\alpha = 1 - \gamma$

Capítulo 3

Algoritmo Genético

Os modelos apresentados contêm vários parâmetros que devem ser encontrados para cada medida experimental. Uma maneira de encontrar os valores que melhor descrevem os dados experimentais será apresentada neste capítulo.

Para explicar ou entender um determinado processo, às vezes é necessário considerar uma série de fatores que exercem influência sobre o sistema. Deve-se então selecionar quais desses fatores, e em quais proporções eles irão resultar em uma melhor resposta baseado em algum parâmetro pré-estabelecido. Para isso é necessário fazer uma otimização numérica do sistema com o intuito de obter as condições que proporcionam a melhor resposta pretendida baseando nos dados quantificáveis [29]. Em outras palavras, é preciso uma ferramenta para encontrar os melhores valores dos parâmetros envolvidos para explicar um determinado processo.

Uma forma de se obter esses valores é a utilização de métodos de inteligência artificial. Desses, uma categoria que busca a otimização e é bastante utilizada ultimamente são os Algoritmos Evolutivos. Mais precisamente, neste trabalho será utilizada uma classe desses algoritmos evolutivos: o algoritmo genético (do inglês *Genetic Algorithm* - GA). Este algoritmo busca a otimização baseando-se nos processos biológicos e na evolução das espécies, simulando matematicamente a teoria de Darwin [29].

No ano de 1858, Charles R. Darwin expôs pela primeira vez a teoria da seleção natural. No ano seguinte publicou um livo chamado *"On the Origin of Species by Means of Natural Selection"* em que principiou a teoria da evolução das espécies. No mecanismo de seleção natural, segundo Darwin, os seres menos adaptados têm uma probabilidade de sobrevivência menor que os indivíduos mais adaptados, acarretando que os seres mais

adaptados produzam uma quantidade maior de herdeiros, provocando na geração seguinte uma quantidade maior que os seres não adaptados. Os indivíduos que se mantêm durante as gerações passaram por adaptações, consequentemente, houve uma evolução biológica que provoca modificações nas propriedades da população de indivíduos que transcendem o tempo de vida de um único ser. As mudanças em uma população, que são herdadas via material genético de uma geração para a outra, são denominadas mudanças evolutivas [29].

Um pesquisador da Universidade de Michigan, John H. Holland [30, 31], introduziu com premissas na teoria evolutiva das espécies um algoritmo matemático com intuito de otimização em sistemas complexos, sendo denominado de Algoritmo Genético, e que recebeu um grande impulso em diversas áreas de aplicação científica devido, principalmente, à versatilidade e aos excelentes resultados apresentados [29].

3.1 Princípios de um Algoritmo Genético

A otimização é uma busca da melhor solução para um dado problema, o GA consiste em tentar várias soluções e utilizar a informação obtida neste processo de forma a encontrar soluções cada vez melhores [30]. O problema a ser resolvido será achar os melhores parâmetros de uma função que busca descrever teoricamente os dados experimentais obtidos. Para tal solução são necessárias duas informações importantes: a primeira é a função que deve descrever os dados experimentais; a segunda é informar uma espécie de espaço de busca, ou seja, definir um intervalo de busca para cada parâmetro da função, na qual será procurado o valor melhor para cada um dos parâmetros da função.

Sejam, então, os dados experimentais obtidos no intervalo de $x = -60$ até $x = 20$, que podem ser descritos pela função teste

$$f(x) \quad = \quad ax + bx^2 + cx^3, \tag{3.1}$$

e os intervalos de busca para cada variável, para o parâmetro a, de $a_{min} = 0,5$ a $a_{max} = 3,5$, de $b_{min} = 3$ a $b_{max} = 8$ para o parâmetro b e de $c_{min} = 0,0$ a $c_{max} = 1,0$ para o parâmetro c. A precisão será de $a_{prec} = b_{prec} = 0,5$ para os parâmetros a e b, isto é, os valores possíveis de a para o algoritmo são: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; e 3,5; já para o parâmetro c será de $c_{prec} = 0,1$.

Definida a função que ajusta os dados experimentais e os intervalos dos parâmetros,

o algorítimo genético criará uma população inicial de P_i indivíduos que irão passar por várias etapas em um processo evolutivo, ou seja, várias gerações. Primeiramente, esses indivíduos passam por um critério de avaliação de aptidão, isto é, o quão cada indivíduo é bom para o problema. Logo após, os indivíduos são submetidos a um cruzamento, gerando uma nova população. Na sequência, esse indivíduos novos são submetidos ao processo de mutação. A população é novamente submetida ao critério de avaliação de aptidão, fechando aqui uma geração de indivíduos, podendo então iniciar outra geração, ou terminar o processo evolutivo por ter decorrido o número de gerações definidas, ou por ter um indivíduo apto o suficiente que satisfaz às condições do problema proposto.

Este processo fica mais claro no fluxograma mostrado na figura 3.1. Cada uma dessas etapas da evolução será apresentada de forma mais detalhada a seguir.

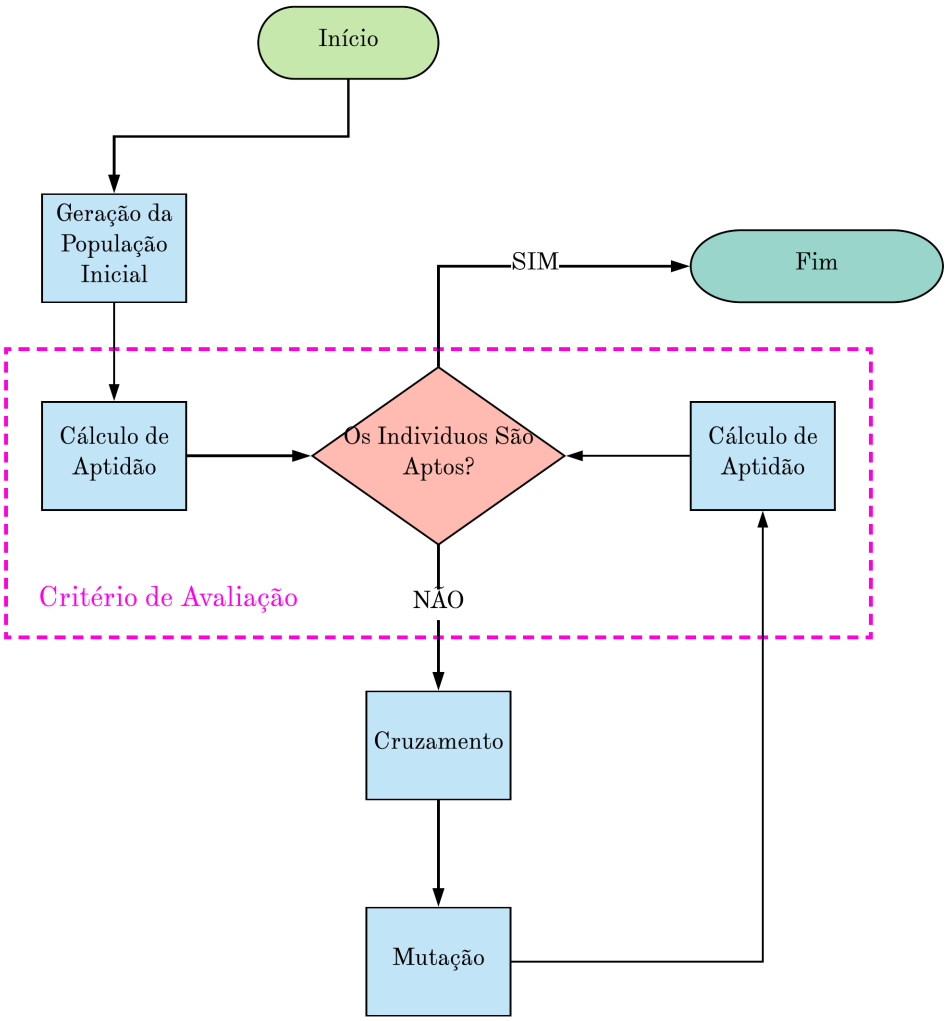


Figura 3.1: Fluxograma que descreve o algoritmo genético simples.

3.2 População Inicial

As características de um indivíduo como cor dos olhos, cor da pele, altura, entre outras, estão codificadas nos genes que compõem o cromossomo biológico. Em outras palavras, cada característica de um ser está contida em uma porção do cromossomo biológico [29]. A correspondência com o GA é feita ao considerar que cada parâmetro da função analisada é uma característica do indivíduo, um gene, e estas características são contidas em um cromossomo artificial que representa este ser.

Cada gene, ou parâmetro, é codificado em uma sequência de números binários. Assim, o indivíduo terá várias sequências de números binários para representar todos os seus parâmetros. A quantidade de números, ou bits, que cada variável tem para descrever suas características no indivíduo é tanto maior quanto maior for a precisão deste fator. Uma maneira de obter a quantidade de bits N_{bits}, que representa o parâmetro a da função (3.1), é por exemplo,

$$N_{bits} \geq \log_2 \left(\frac{a_{max} - a_{min}}{a_{prec}} + 1 \right). \tag{3.2}$$

O parâmetro a que varia entre $a_{min} = 0,5$ a $a_{max} = 3,5$ com precisão de $a_{prec} = 0,5$ poderá ter sete valores possíveis; logo, será necessária uma quantidade de três bits para representar essa variável no conjunto binário do indivíduo, que representa oito possibilidades ($2^3 = 8$). Dessa forma, o parâmetro b terá quatro bits e o parâmetro c também quatro bits.

O indivíduo será representado então por onze posições no seu cromossomo artificial, sendo que cada conjunto de bits representa uma variável, como mostra a figura 3.2.

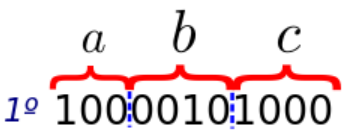


Figura 3.2: Representação do material genético codificado do primeiro indivíduo da população inicial. A codificação feita nos três primeiros bits, representa a característica do parâmetro a, nos quatro bits do meio, a do parâmetro b, e nos quatro últimos bits, a do c.

A população inicial irá conter uma quantidade P_i de indivíduos com características diferentes, pois é gerado aleatoriamente o valor de cada posição de seu cromossomo. Para uma população inicial de $P_i = 7$ elementos, uma possível configuração de características

dos indivíduos é mostrada na figura 3.3.

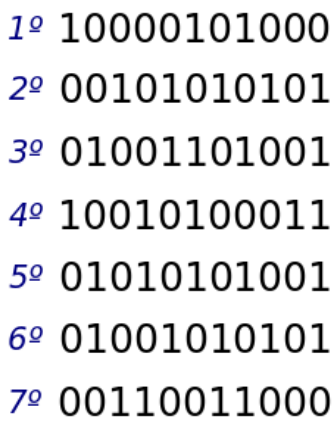


Figura 3.3: População inicial de indivíduos, contendo sete elementos.

Ao gerar a população inicial totalmente aleatória, a influência do meio externo tendenciosa é aniquilada. No entanto, há situações em que existem informações conhecidas que podem ser introduzidas nas características dos indivíduos da população inicial, diminuindo significativamente o tempo de computação para encontrar o melhor valor [29].

3.3 Critério de Avaliação

Esta etapa busca encontrar o quão cada indivíduo da população está apto ao sistema interessado. Isto é feito associando-se um valor a cada indivíduo através de uma função de avaliação, que quantifica a diferença entre os dados experimentais e a curva descrita pela função teste. No entanto, é necessário descodificar o valor de cada variável contida em cada ser; para isso, faz-se a conversão do conjunto binário de cada parâmetro para um número decimal. Por exemplo, a conversão do terceiro indivíduo é mostrada na figura 3.4.

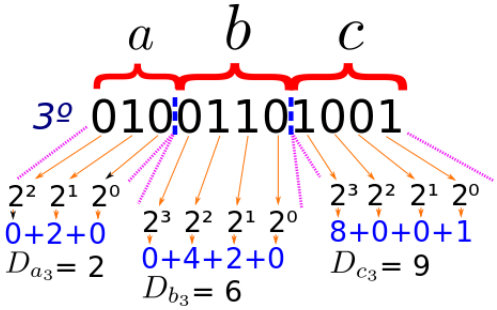


Figura 3.4: Decodificação dos três parâmetros, do valor binário para o valor decimal.

Para obter o valor de cada variável, aplicando-se o valor decimal encontrado à equação

(3.3) para se obter o valor de cada variável, por exemplo, o parâmetro a do indivíduo 3 tem o valor $a_3 = 1,5$,

$$a_3 = a_{min} + a_{prec} \times D_{a_3}, \tag{3.3}$$

$$a_3 = 0,5 + 0,5 \times 2 = 1,5. \tag{3.4}$$

Sabendo os valores de cada uma das variáveis do indivíduo tem-se a função:

$$\begin{aligned} f_3(x) &= a_3 x + b_3 x^2 + c_3 x^3, \\ &= 1,5x + 6x^2 + 0,9x^3, \end{aligned} \tag{3.5}$$

sendo possível avaliar sua qualidade de descrever os dados experimentais. Um método que pode ser utilizado é o cálculo da somatória da diferença ponto a ponto em todo o intervalo a ser analisado, isto é

$$S_3 = \sum_{x=-60}^{20} |f_3(x) - Y(x)|, \tag{3.6}$$

em que $Y(x)$ é o valor experimental no ponto x. O módulo está sendo aplicado pois o ponto teórico pode estar acima ou abaixo do ponto experimental, e essa posição poderia estar somando ou subtraindo na somatória, isto é, se o ponto estiver acima de uma distância $+2$ e o próximo ponto estiver abaixo, de uma distância de -2, a soma, sem o módulo, daria $2 + (-2) = 0$. No entanto, a distância mostrada na somatória deveria dar $|2| + |-2| = 4$. Quanto menor for o valor dessa somatória, melhor será a adaptação do indivíduo em representar os dados experimentais.

É possível definir uma diferença máxima S_{max} que descreve muito bem o sistema, e utilizar para decidir se continuam as evoluções das gerações ou se a geração atual já tem indivíduos bons o suficiente para expressar o sistema. Por exemplo, se $S_{max} = 0,1$ e o indivíduo 6 apresenta uma diferença $S_6 = 0,093$, então é possível interromper a evolução pois $S_6 \leq S_{max}$ e representando muito bem o conjunto de dados experimentais.

Em alguns tipos de GA é aplicada uma classificação de quanto o indivíduo é apto a solucionar o problema e essa classificação é utilizada para o próximo passo, o cruzamento.

3.4 Cruzamento

Este passo consiste basicamente em realizar um cruzamento aleatório entre o material genético de indivíduos diferentes da mesma população, gerando então uma nova população com os filhos dos indivíduos da geração anterior. Os filhos carregarão informações dos seus progenitores e, durante a troca mútua de material genético, acaba existindo uma tendência da transmissão das características dominantes para as gerações futuras. Ao decorrer de algumas gerações é possível observar uma presença de variáveis 'dominantes' nos indivíduos. Este processo é responsável por convergir os seres para o melhor indivíduo [29].

Um método de realizar este cruzamento é definir primeiramente uma probabilidade de cruzamento, por exemplo de 70%, então $P_c = 0,70$. O segundo passo consiste em atribuir aleatoriamente um valor de 0 a 1 para cada indivíduo da população R_i. Se o indivíduo tiver o valor R_i menor que a probabilidade de cruzamento P_c, este ser estará habilitado ao cruzamento. Por exemplo, se o indivíduo 2 tiver $R_2 = 0,45$ ele estará apto a cruzar pois $R_2 \leq P_c$, já se o indivíduo 4 tiver $R_4 = 0,83$ ele não estará qualificado para o cruzamento pois $R_4 \geq P_c$.

Definidos os indivíduos aptos, o próximo passo é definir qual é o ponto de cruzamento pto_c, geralmente são utilizados 1 ou 2 pontos [29]. Nesse caso, será utilizado apenas um ponto de cruzamento escolhido aleatoriamente ente 1 a 11, por exemplo, se $pto_c = 5$, e os elementos a serem cruzados são os indivíduos 2 e 5, o cruzamento é apresentado na figura 3.5.

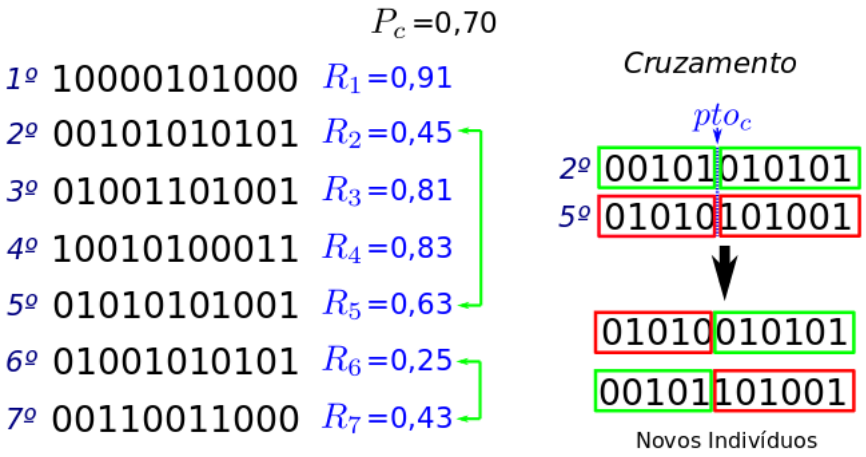


Figura 3.5: Processo de cruzamento para a população inicial realizada entre o elemento 2º e o 5º.

3.5 Mutação

A mutação pode ocorrer durante o processo de reprodução, onde pode haver uma pequena modificação dentro do material genético de alguns indivíduos da população. Tal alteração pode ser benigna, produzindo indivíduos mais adaptados, que irão transmitir essas características para os próximos indivíduos durante as gerações [29].

Este procedimento consiste em resolver o problema da delimitação a mínimos locais durante o processo de busca do melhor indivíduo, pois promove alterações que direcionam a pesquisa para outros locais do espaço de resposta. Entretanto, a taxa de mutação deve ser pequena, entre 0,1% a 5%, pois pode acabar destruindo informações importantes contidas no material genético [30].

O processo de mutação é semelhante ao de cruzamento. Primeiro define qual a probabilidade de mutação P_m, depois atribui um valor para cada elemento da população M_i; se for satisfeita a condição $M_i \leq P_m$, o elemento i sofrerá uma mutação. A característica a ser alterada também é escolhida aleatoriamente, selecionando um número entre $1 \leq pto_m \leq 11$, neste caso. Na posição escolhida, o bit será trocado, ou seja, se for 0 troca por 1 e se for 1 troca por 0.

Por exemplo, se a probabilidade de mutação for $P_m = 0,042$, e o indivíduo 5 da população obteve o valor aleatório atribuído a ele $M_5 = 0,012$, significa que o elemento 5 passará por uma mutação, pois $M_5 \leq P_m$. Se a posição selecionada para ocorrer o processo de mutação for $pto_m = 8$, o indivíduo 5 tera seu oitavo bit trocado como mostra a figura 3.6.

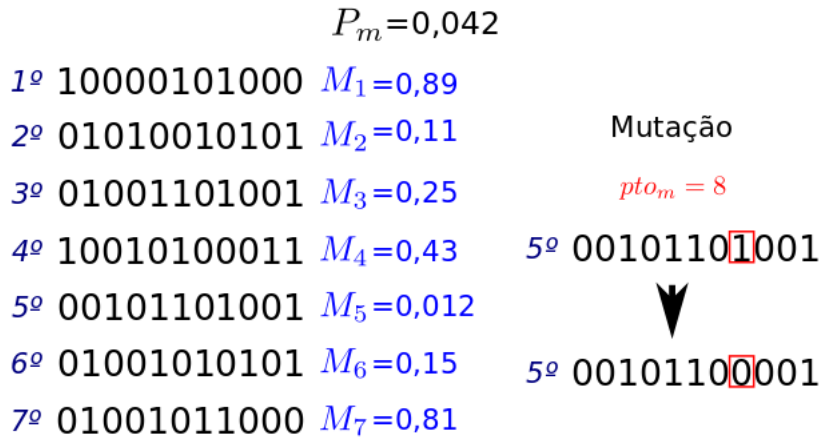


Figura 3.6: Mutação do elemento 5º na oitava posição do material genético.

3.6 Algorítimo Genético aplicado à Impedância

Os modelos teóricos que buscam descrever o espectro de impedância experimental apresentam uma equação complexa, já que a impedância é uma grandeza complexa, isto é, contém uma parte real e uma parte imaginária. Desse modo podemos decompor a impedância teórica, $Z_{\text{teo}}(\omega)$, e experimental, $Z_{\text{exp}}(\omega)$, em duas expressões,

$$Z_{\text{teo}}(\omega) = Z'_{\text{teo}}(\omega) + Z''_{\text{teo}}(\omega), \tag{3.7}$$

$$Z_{\text{exp}}(\omega) = Z'_{\text{exp}}(\omega) + Z''_{\text{exp}}(\omega), \tag{3.8}$$

onde $Z'(\omega) = Re[Z(\omega)]$ é a parte real da impedância e $Z''(\omega) = Im[Z(\omega)]$ a parte imaginária. Os dados experimentais, coletados pelo equipamento que mede a impedância, já estão separados em duas partes, real e imaginária.

Deste modo, o GA deve fazer o teste de aptidão de cada indivíduo em duas funções e, para ser um bom indivíduo, ele deve ajustar as duas curvas experimentais, parte real e imaginária. A função que calcula o quanto o indivíduo é apto, torna-se, então,

$$S_Z = \sum_{\omega=\omega_i}^{\omega_f} |\log(Z'_{\text{teo}}(\omega)) - \log(Z'_{\text{exp}}(\omega))| + |\log(Z''_{\text{teo}}(\omega)) - \log(Z''_{\text{exp}}(\omega))|, \tag{3.9}$$

onde a frequência angular pode variar de $\omega_i = [2\pi \times 10^{-2}, 2\pi \times 10^{7}]$.

A distância entre os dados experimentais e a curva teórica é melhorada quando aplicado o logarítmo, para que o peso (importância) seja o mais próximo possível em todo o espectro analisado. Isto é feito porque o valor da impedância em baixas frequências é geralmente alto com relação às frequências maiores, isto é, o valor da impedância muda de várias ordens de grandeza em todo o espectro. Assim, o GA daria uma maior importância a frequências menores descrevendo bem esse regime, entretanto, os demais regimes do espectro de impedância não seriam bem descritos.

Para os ajustes apresentados neste trabalho, foi utilizada uma população de 9500 indivíduos, sendo evoluídos por 110 gerações. A cada geração, o cruzamento aconteceu com toda a população, logo a probabilidade de cruzamento $P_c = 100\%$. Desses novos indivíduos, 5% foram submetidos ao processo de mutação.

De início, utilizou-se um *script* de GA pronto e, a partir deste, foram realizadas alterações com o intuito de otimizar o tempo de computação necessário para atingir uma

boa convergência da curva teórica com a curva experimental. Como por exemplo, a pré alocação de memória que consiste em definir o espaço na memória com o total de posições de uma matiz (ou um vetor) antes de iniciar a operação que atribui valores a estas posições. O *software* utilizado permite atribuir valores a uma nova posição de uma matiz sem a definir antes. Entretanto, cada vez que a estrutura da matriz é alterada, o *software* requisita ao sistema operacional do computador um bloco contíguo maior de memória com o tamanho da nova matriz, e depois copia os valores da antiga matriz, adicionando o novo elemento. O redimensionamento frequente de matrizes geralmente requer um tempo extra e que pode ser reduzido com a pré-alocação de memória [32, 33]. Outra alteração é a vetorização de algumas operações, pois realizar operações elemento a elemento de uma matriz é mais demorado do que realizar a operação de todos elementos de uma vez só [33, 34]. Com estas modificações e adição de um limite de convergência, que quando atingido interrompe o GA [1] por ter um indivíduo bom o suficiente para representar os dados experimentais, sem precisar evoluir todas gerações, tem-se uma diminuição significativa no tempo computacional necessário para realizar o ajuste.

[1]Pode ocorrer que após algumas gerações o ajuste é bom o suficiente que a diferença entre a curva teórica e a experimental não diminui ou diminui muito pouco de uma geração para a outra, não sendo viável continuar evoluindo as próximas gerações.

Capítulo 4

Procedimentos e Propriedades

Com o objetivo de testar a aplicabilidade do modelo na interpretação da impedância apresentado na seção 2.4, foram feitas medidas de soluções salinas em várias concentrações e temperaturas. Estas medidas foram realizadas por colaboradores no laboratório de fluidos complexos da Universidade Estadual de Maringá.

Este capítulo está destinado a apresentar como essas medidas experimentais foram realizadas, bem como algumas propriedades eletro-químicas da solução utilizada.

4.1 Descrição Experimental

Para a aquisição dos dados experimentais, foi utilizado o analisador de impedância SOLARTRON 1260, varrendo uma frequência de 10^{-2}Hz a 10^{7}Hz, e a amplitude da diferença de potencial aplicada foi de $V = 20$mV.

O analisador de impedância é ligado pelos terminais Hi e Lo do porta amostra que é constituído por dois eletrodos circulares de aço inoxidável, como mostra a figura 4.1.

O eletrodo superior possui uma área de 7,07cm^2, já o eletrodo inferior possui uma área de 3,14cm^2, além de um invólucro feito do mesmo material do eletrodo, chamado anel de guarda, com o intuito de manter a solução confinada entre os dois eletrodos assim como diminuir os efeitos de borda devido ao campo elétrico. Este invólucro ainda dispõe um canal interno percorrido por um fluido proveniente do banho térmico, possibilitando medidas em função da temperatura.

Durante as medidas experimentais, os eletrodos foram mantidos a uma distância de $d = 0,5$mm, mensurado por um micrômetro digital fixo na parte superior do porta amostra.

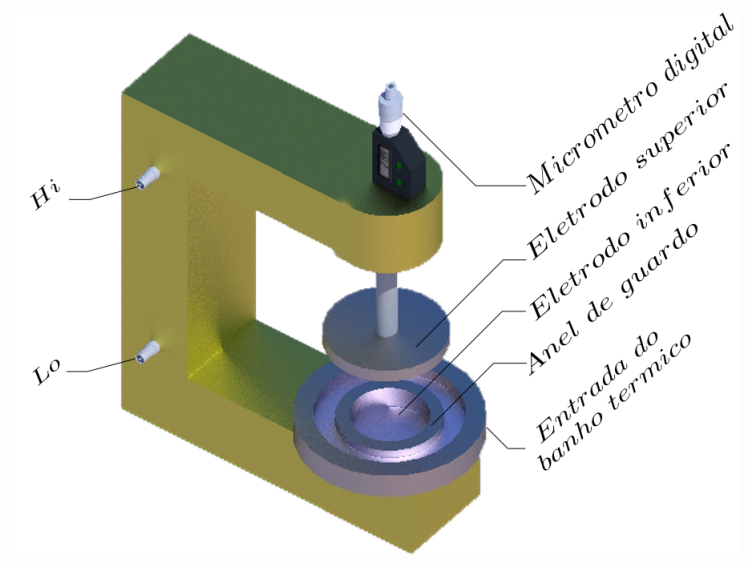


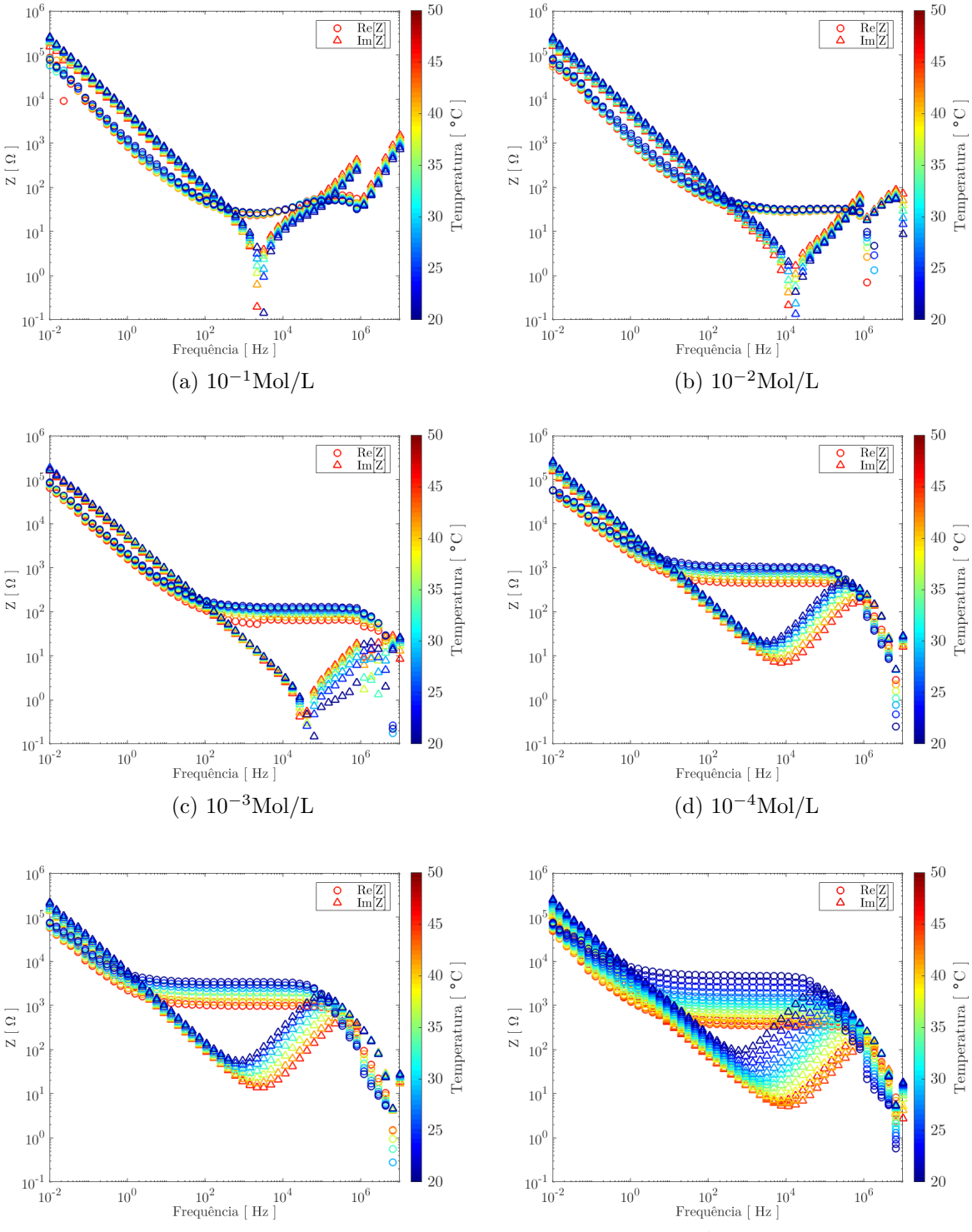
Figura 4.1: Ilustração do porta amostra utilizado nas medidas experimentais.

As amostras medidas foram realizadas em cinco concentrações de KCl diluídas em água Mili-Q, são elas: 10^{-1}Mol/L, 10^{-2}Mol/L, 10^{-3}Mol/L, 10^{-4}Mol/L e 10^{-5}Mol/L. Inicialmente, foi medida a solução mais concentrada, 100mM, e, a partir dessa, foram obtidas as demais concentrações pela diluição em água mili-Q com o auxílio de uma micro pipeta mono-canal com volume variável de 100μL a 1000μL, da marca LABMATE. Para cada concentração de solução salina foram realizadas várias medidas em diferentes temperaturas, controladas pelo banho térmico, da marca BROOKFIEL TC-502, com precisão de 0,01°C. O intervalo medido foi de 20 °C a 50 °C para assegurar que a água não evaporasse ou ocorresse condensações.

O comportamento do espectro de impedância medido para as soluções salinas é apresentado nas figuras 4.2a a 4.2e e da água Milli-Q na figura 4.2f, em que a primeira figura retrata a amostra mais concentrada e a última figura a menos concentrada.

O comportamento das amostras mais condutoras, 10^{-1}M e 10^{-2}M, apresentam diferenças com relação às demais amostras. Por exemplo, a parte real na região do platô apresenta uma variação quase que imperceptível ao variar a temperatura. Já na parte imaginaria, ocorre uma descontinuidade que não é observada nas amostras menos concentradas. Desse modo, estas duas concentrações serão desconsideradas neste trabalho. Em relação a solução de água Milli-Q, a condutividade observada nas medidas são provenientes de sua impureza, desse modo, essa solução não será analisada neste trabalho. A análise dessas concentrações e da água pura será objeto de trabalhos futuros. Serão

discutidas então, nos capítulos a seguir, as concentrações 1000 μM, 100 μM e 10 μM.



(a) 10^{-1}Mol/L (b) 10^{-2}Mol/L

(c) 10^{-3}Mol/L (d) 10^{-4}Mol/L

(e) 10^{-5}Mol/L (f) Água Milli-Q

Figura 4.2: Espectro de impedância experimental, realizado em função da temperatura para as soluções com concentrações (a) 10^{-1}M, (b) 10^{-2}M, (c) 10^{-3}M, (d) 10^{-4}M, (e) 10^{-5}M e (f) água Milli-Q.

4.2 Propriedades Eletroquímicas da Amostra

Quando um soluto é dissolvido em um solvente, podem ocorrer algumas reações eletroquímicas na solução. Essas reações dependem do tipo de substâncias que estão na solução, por exemplo, se o solvente é polar ou apolar ou se o eletrólito é forte ou fraco. Esta seção pretende falar de algumas propriedades relacionadas às soluções analisadas neste trabalho.

4.2.1 Solvatação

Uma solução é uma mistura de duas ou mais substâncias. Geralmente, a que está presente em maior parte é o solvente e a(s) outra(s) são chamadas soluto. A água é um elemento que se comporta como solvente e tem a capacidade de dissolver uma variedade de substâncias [35].

As soluções contêm propriedades físico-químicas importantes, como a capacidade de conduzir corrente elétrica em consequência da movimentação do íon presente na solução, isto é, condutividade elétrica da solução. A água pura denota uma pequena condutividade em virtude da baixa concentração de íons de hidrogênio H^+ e de hidróxido OH^- [36] .

As substâncias que, em solução aquosa, não formam íons são denominadas não-eletrólitos e esses elementos em solução não alteram a condutividade da água. Já as substâncias que, ao estarem em solução aquosa, aumentam a condutividade da água são chamados eletrólitos, e essa condução elétrica é realizada pelos íons formados na solução devido à dissociação das moléculas do soluto [36]. Por exemplo, um eletrólito AB em solução aquosa se dissociará em um cátion A^+ e um ânion B^-, isto é

$$AB \longrightarrow A^+ + B^-.$$

O quanto a condutividade da solução aumenta depende da concentração do eletrólito e da categoria de eletrólito que está sendo utilizado, fraco ou forte. Os eletrólitos fracos existem na solução em forma de moléculas com uma pequena fração na forma de íons, isto é, o eletrólito fraco não se dissocia completamente na solução, por exemplo, o acido acético ($UC_2H_3O_2$) que em solução aquosa, somente uma pequena parte está na forma H^+ e $C_2H_3O_2^-$ [35].

Já os eletrólitos fortes existem em solução totalmente, ou quase totalmente, na forma

de íons, ou seja, os eletrólitos fortes são substâncias que se dissociam ou se ionizam completamente em solução [35, 36].

Quando uma substância iônica se dissolve em água, os íons ligados como um sólido tornam-se separados e são cercados por moléculas de água. Por sua vez, a molécula de água é polar, pois o átomo central de oxigênio é mais eletronegativo que o átomo de hidrogênio, fazendo com que a densidade eletrônica da ligação oxigênio-hidrogênio esteja mais deslocada para perto do átomo de oxigênio, causando uma carga parcial negativa δ^- sobre ele. Consequentemente, uma carga parcial positiva δ^+ fica sobre o átomo de hidrogênio [35]. A figura 4.3 mostra a molécula de água com suas respectivas cargas parciais.

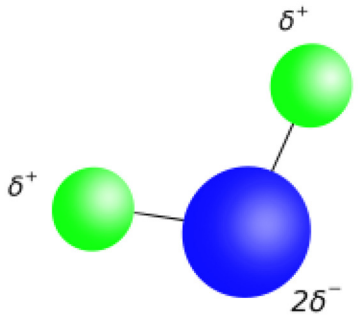


Figura 4.3: Molécula de água com suas cargas parciais gerando um dipolo elétrico.

As moléculas de água, então, se orientam em torno do íon positivo de tal maneira que as extremidades negativas do seu dipolo apontam na direção do cátion. O íon negativo, por sua vez, é cercado nas suas extremidades mais próximas por moléculas de água orientadas com a parte positiva apontando para o ânion [35, 37–39]. Este íon dentro de uma espécie de "casca" formada por moléculas de água é considerado hidratado, a figura 4.4 mostra a hidratação do cloreto de potássio. Via de regra, quando uma partícula do soluto encontra-se rodeada por moléculas do solvente declara-se que o íon está solvatado, e a hidratação é um caso particular do fenômeno de solvatação [37].

A camada de moléculas de água orientadas que envolvem o íon auxilia na neutralização da carga do íon e inibe os íons de cargas opostas de se atraírem fortemente a grandes distâncias no interior da solução, desta maneira o solvente isola os íons um dos outros [37].

Apesar de existir a possibilidade de haver uma segunda camada de solvatação nos íons, na primeira camada a quantidade de moléculas de água contida e a configuração que elas tomam depende da carga e do diâmetro do íon [39–41]. A estruturação das moléculas de

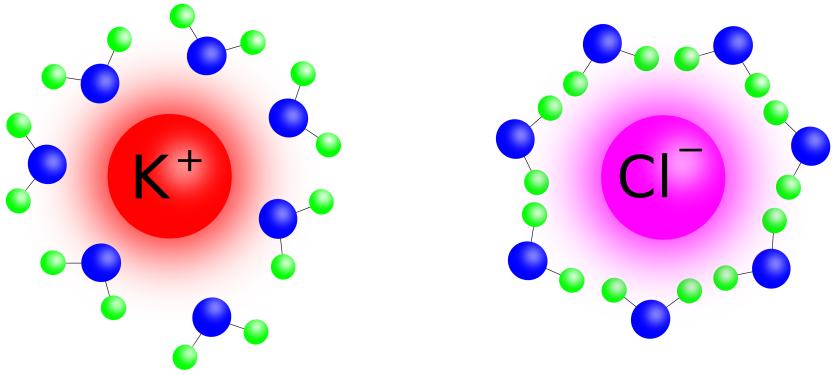


Figura 4.4: Hidratação do cloreto de potássio dissociado em solução aquosa.

água em torno dos íons provoca uma ligação mais forte entre a água e o íon do que entre duas moléculas de água, proporcionando uma dificuldade de remover uma molécula de água do primeiro invólucro de solvatação de um íon [40, 42].

O tamanho dos íons influencia no ordenamento eletrostático das águas solvatadoras. Quando um íon é pequeno, a molécula de água pode aproximar de seu centro resultando numa atração eletrostática forte com o dipolo da água. Em contraste, a carga no centro de um íon grande não pode chegar tão perto de uma molécula de água e, consequentemente, as interações eletrostáticas com a água são fracas [38, 40, 43].

Ao comparar um cátion e um ânion de mesmo tamanho, é possível perceber que eles não provocam os mesmos efeitos na solvatação. Isso se deve à molécula de água, pois a carga negativa (δ^-) no dipolo da água está no centro da molécula de água, já a carga positiva (δ^+) está próxima da parte externa da molécula de água, como pode ser observado na figura 4.3. Portanto, um ânion pode se aproximar e interagir mais fortemente com um dipolo de água do que um cátion [38, 40, 44–46].

A estimativa da quantidade de moléculas de água que é solvatada pelos íons em uma solução aquosa é apresentada na literatura por vários métodos diferentes [47], como difração de raios-X, simulação computacional Monte Carlo, simulação computacional dinâmica molecular, cálculo em mecânica quântica, espectroscopia Raman em conjunto com cálculo em mecânica quântica, espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios-X estendida.

A tabela 4.1 mostra os valores de hidratação da primeira camada para vários íons. A quantidade de moléculas hidratadas n_H foi obtida fazendo-se uma média dos valores apresentados nas suas respectivas referências, devido ao fato de os valores n_H apresentados na literatura não serem todos iguais.

Tabela 4.1: Número de moléculas de água que cada íon contém na primeira camada de hidratação.

Íon	n_H	Referências
Li^+	3,82	[38, 48–54]
Na^+	5,49	[38, 50, 54–57]
K^+	6,79	[38, 50, 54, 57, 58]
Rb^+	6,33	[38, 48, 54, 55, 59]
Mg^{2+}	6,00	[60–62]
Ca^{2+}	7,60	[60, 63–66]
F^-	6,20	[54, 67]
Cl^-	7,27	[**?**, 52, 54, 67]
Br^-	7,60	[54, 67]
I^-	7,95	[52, 54, 67]

O íon no seio de uma solução estará acompanhado por moléculas de H_2O que o solvata, esta partícula, conjunto íon e moléculas de água, terá uma massa maior que somente a do íon. A massa da partícula mais as massas das moléculas de água da camada de solvatação é chamada de massa hidratada m_H. A tabela 4.2 mostra os valores da massa do íon $m_{\text{íon}}$ e do íon hidratado m_H, considerando que uma molécula de água tem a massa $m_{\text{H}_2\text{O}} = 2,99 \times 10^{-26}\text{kg}$.

Tabela 4.2: Valores das massas dos íons e dos íons hidratados, sendo a massa da água $m_{\text{H}_2\text{O}} = 2,99 \times 10^{-26}\text{kg}$, e o raio dos íons hidratados [41].

Íons	$m_{\text{íon}}$ $\times 10^{-26}$kg	m_H $\times 10^{-26}$kg	$r_{\text{íon}}$ $\times 10^{-10}$m	r_H $\times 10^{-10}$m
Li^+	1,152	12,584	0,69	2,41
Na^+	3,818	20,218	1,02	2,18
K^+	6,492	26,794	1,38	2,12
Rb^+	14,192	33,109	1,49	2,13
Mg^{2+}	4,036	21,976	0,72	2,99
Ca^{2+}	6,655	29,379	1,00	2,71
F^-	3,155	21,693	1,33	2,12
Cl^-	5,887	27,609	1,81	2,24
Br^-	13,268	35,992	1,96	2,31
I^-	21,072	44,843	2,20	2,46

A tabela 4.2 mostra também os valores dos raios dos íons hidratados [41], isto é, o raio hidratado é a soma do raio do íon mais a espessura da camada de moléculas de água solvatada em torno do íon [41,47], $r_H = r_{\text{íon}} + \Delta r$, sendo $r_{\text{íon}}$ o raio do íon sem a hidratação e Δr é a espessura da camada de hidratação.

4.2.2 Mobilidade Iônica

A movimentação dos íons em uma solução é completamente aleatória quando não há forças externas agindo na solução [68]. No momento em que um campo elétrico externo é aplicado, o movimento dos íons é polarizado, fazendo com que haja um fluxo migratório dos íons ao longo da solução. Quando uma solução está entre dois eletrodos a uma distância de d e com uma diferença de potencial $\Delta\phi$, os íons sentem um campo elétrico uniforme de magnitude

$$E = \frac{\Delta\phi}{d}. \tag{4.1}$$

Um íon de carga $Q = ze$, onde z é o número de carga do íon e e é a carga elementar, sofre uma força elétrica

$$\begin{aligned} F_{\text{elétrica}} &= zeE, \\ &= \frac{Q\Delta\phi}{d}. \end{aligned} \tag{4.2}$$

Essa força acelera o íon para o eletrodo sendo que a direção depende do sinal da carga do íon, isto é, o cátion é acelerado para o eletrodo carregado negativamente e o ânion para o eletrodo carregado positivamente. A medida que os íons se movem no interior do solvente, eles sentem uma força na direção oposta ao movimento devido ao atrito com as outras partículas da solução. Essa força é proporcional à velocidade do íon e é descrita pela fórmula de Stokes, que relaciona o atrito e a viscosidade do solvente,

$$F_{Stokes} = 6\pi\eta r v. \tag{4.3}$$

A lei de Stokes considera que a partícula é uma esfera de raio r a uma velocidade v e η é a viscosidade do solvente em que a partícula se encontra [68].

As duas forças atuam sobre a partícula em direções opostas, acarretando uma velocidade terminal dos íons, chamada velocidade de deriva, no qual a força de aceleração do campo elétrico é equilibrada pela resistência viscosa [68]. Quando a força resultante é

zero temos a velocidade de deriva

$$\begin{aligned} F_{\text{elétrica}} &= F_{Stokes}, \\ QE &= 6\pi\eta r v, \\ v_d &= \frac{QE}{6\pi\eta r}. \end{aligned} \tag{4.4}$$

A velocidade terminal do íon é proporcional à força aplicada pelo campo; é possível reescrever a equação (4.4), como

$$v_d = \mu E, \tag{4.5}$$

em que

$$\mu = \frac{Q}{6\pi\eta r} \tag{4.6}$$

é chamada mobilidade do íon. A tabela 4.3 mostra os valores conhecidos na literatura da mobilidade de alguns íons.

Tabela 4.3: Valores da mobilidade iônica em água a uma temperatura de 25 ^{o}C [68].

Cátions	μ [$\times 10^{-8}$ m^{2}s^{-1}V^{-1}]	Anion	μ [$\times 10^{-8}$ m^{2}s^{-1}V^{-1}]
Li^+	4,01	F^-	5,70
Na^+	5,19	Cl^-	7,91
K^+	7,62	Br^-	8,09
Rb^+	7,92	I^-	7,96
Mg^{2+}	5,50		
Ca^{2+}	6,17		

A velocidade de deriva dita a taxa na qual a carga é transportada; assim, espera-se que a condutividade diminua com o aumento da viscosidade da solução ou do tamanho dos íons. Essa relação foi confirmada em experimentos para íons volumosos, porém, não foi confirmada para íons pequenos, isto é, com um aumento do raio iônico de um íon pequeno aumenta também a condutividade. A tabela 4.3 mostra o íon de Li^+, que tem raio iônico menor que o do Rb^+, tem a mobilidade menor que a do Rb^+, consequentemente a condutividade [68].

Esta incoerência é anulada quando o raio na lei de Stokes é o raio do íon hidratado,

ou seja, o raio efetivo, que leva em conta todas as moléculas de H_2O carregadas pelo íon em sua camada de hidratação. Íons menores geram campos elétricos mais fortes que íons grandes, lembrando que o campo elétrico na superfície de uma esfera de raio r é proporcional a Q_{int}/r^2 e quanto menor o raio, mais intenso é o campo. Assim sendo, os íons menores são mais amplamente solvatados que os íons grandes, como foi dito na seção 4.2.1. Portanto, um íon de pequeno raio iônico pode ter um grande raio hidratado por arrastar muitas moléculas de água através da solução enquanto migra de um lugar para outro [68].

A mobilidade do íon pode ser escrita em função do coeficiente de amortecimento não anômalo c_2, descrito na seção 2.4 pela equação (2.37), onde $c_2 = 6\pi r\eta_2$.

Considerando $\eta = \eta_2$ como sendo a viscosidade do solvente e a equação (4.6) é reescrita

$$\mu = \frac{Q}{c_2}, \tag{4.7}$$

isolando o c_2, tem-se então

$$c_2 = \frac{Q}{\mu}. \tag{4.8}$$

Utilizando os dados da tabela 4.3, é possível obter os valores de c_2 para cada íon, como mostra a tabela 4.4.

Tabela 4.4: Valores da constante de amortecimento não anômalo a uma temperatura de 25 °C, descrita no modelo eletro-mecânico de viscosidade complexa. Os dados para o cálculo desses valores forem tirados da tabela 4.3.

Cátions	c_2 [$\times 10^{-12}$ kg s^{-1}]	Anion	c_2 [$\times 10^{-12}$ kg s^{-1}]
Li^+	4,00	F^-	2,81
Na^+	3,09	Cl^-	2,03
K^+	2,10	Br^-	1,98
Rb^+	2,02	I^-	2,01
Mg^{2+}	2,91		
Ca^{2+}	2,60		

Estes valores da tabela 4.4 serão úteis para calcular os parâmetros do modelo de impedância elétrica descrita pelo oscilador harmônico amortecido com viscosidade complexa que foi apresentado na seção 2.4. Embora nesta seção tenha sido apresentadas as propriedades de vários íons, este trabalho usará somente o cloreto de potássio. As soluções

compostas pelos demais íons serão o propósito de trabalhos futuros.

4.3 Solução de Cloreto de Potássio

As amostras analisadas neste trabalho são soluções de cloreto de potássio em diferentes concentrações e temperaturas. O modelo teórico utilizado para interpretar os dados experimentais de impedância será o modelo eletro-mecânico do oscilador harmônico amortecido e forçado com viscosidade complexa, equação (2.43) exposta na seção 2.4.

Em um fluido composto pelo sal de cloreto de potássio imerso em água pura ocorre a dissociação completa da molécula do soluto, desde que a solução não esteja saturada; em outras palavras, todas as moléculas de KCl são separadas em dois íons, um cátion K^+ e um anion Cl^-.

A quantidade de moléculas de água n_H que hidratam o íon depende do tipo do íon. Para o cátion $n_H = 6,79$ e para o ânion $n_H = 7,27$. Desse modo, a partícula oscilante não será mais apenas um íon, mas um íon solvatado, e a massa dessa partícula será a soma da massa do íon com as massas das moléculas de água agregadas, chamada de massa hidratada do íon, para o cátion $m_{H_{K^+}} = 26,794 \times 10^{-26}$kg e para o anion $m_{H_{Cl^-}} = 27,609 \times 10^{-26}$kg. Os valores do número de hidratação n_H e a massa hidratada m_H do íons foram abordados na seção 4.2.1, e estão nas tabelas 4.1 e 4.2, respectivamente.

Os íons oscilantes sofrem uma força de amortecimento proveniente do atrito com as demais partículas da solução, essa força é descrita em parte pelo regime não anômalo da viscosidade complexa. Na expressão que descreve o modelo eletro-mecânico, essa viscosidade não anômala está relacionada com o termo c_2, que por sua vez pode ser escrito em função da mobilidade do íon que está oscilando. Este valor é bem conhecido na literatura, para o cátion é $\mu_{K^+} = Q/c_{2_{K^+}} = 7,62 \times 10^{-8}\mathrm{m^2 s^{-1} V^{-1}}$ e para o ânion é $\mu_{Cl^-} = Q/c_{2_{Cl^-}} = 7,91 \times 10^{-8}\mathrm{m^2 s^{-1} V^{-1}}$, a temperatura de 25 °C. Consequentemente, a constante c_2 de cada íon será $c_{2_{K^+}} = 2,10 \times 10^{-12}$kg s^{-1} e $c_{2_{Cl^-}} = 2,03 \times 10^{-12}$kg s^{-1}. Os valores de mobilidade μ e da constante de amortecimento c_2 foram tratados na seção 4.2.2, e estão nas tabelas 4.3 e 4.4, respectivamente.

As partículas oscilantes em uma solução de cloreto de potássio serão de K^+ hidratado migrando para o eletrodo negativo e Cl^- hidratado migrando para o eletrodo positivo. Assim sendo, a impedância total descrita pelo modelo deve conter a contribuição das duas

partículas, isto é, uma parcela de impedância Z_{K^+} e a outra Z_{Cl^-}. A impedância total será

$$Z \;=\; Z_{\mathrm{K}^+} + Z_{\mathrm{Cl}^-}, \tag{4.9}$$

sendo a quantidade de íons total a soma da quantidade de cátions N_{K^+} e de ânions N_{Cl^-}, isto é, $N = N_{\mathrm{K}^+} + N_{\mathrm{Cl}^-}$.

Uma maneira de simplificar essa contribuição é considerar uma partícula média dos dois íons, ou seja, as características da partícula usada no modelo será uma média das característica dos dois íons. Assim, a massa hidratada dessa partícula média será $m_H = (m_{H_{\mathrm{K}^+}} + m_{H_{\mathrm{Cl}^-}})/2 = 27,201 \times 10^{-26}\mathrm{kg}$, a mobilidade media será $\mu = (\mu_{\mathrm{K}^+} + \mu_{\mathrm{Cl}^-})/2 = 7,76 \times 10^{-8}\mathrm{m^2 s^{-1} V^{-1}}$ e a constante de amortecimento $c_2 = (c_{2_{\mathrm{K}^+}} + c_{2_{\mathrm{Cl}^-}})/2 = 2,06 \times 10^{-12}\mathrm{kg\ s^{-1}}$ para uma temperatura de 25 °C. Com relação à carga dos íons, é indiferente se ela é positiva $(+Q)$ ou negativa $(-Q)$, pois elas aparecem elevadas ao quadrado no modelo analisado. Já o raio da partícula média será $r = (r_{\mathrm{Cl}} + r_{\mathrm{K}})/2 = 2,18 \times 10^{-10}\mathrm{m}$.

Assim sendo, a equação do modelo eletromecânico terá dois valores conhecidos para a amostra, m_H e c_2. Essas variáveis podem ser fixadas na rotina de ajuste diminuindo de 7 para 5 variáveis livres, e aumentando a confiabilidade do ajuste. Nos próximos capítulos as medidas experimentais ao variar temperatura serão ajustadas com os parâmetros m_H fixo e c_2 fixos para a temperatura 25 °C.

Capítulo 5

Análise das Componentes do Modelo

O modelo eletro-mecânico do oscilador harmônico amortecido e forçado com viscosidade complexa apresentado na seção 2.4 contém dois elementos essenciais para o seu funcionamento. No entanto, esses elementos são introduzidos após a solução da equação diferencial que descreve o oscilador harmônico, são eles: a viscosidade complexa, representada pelo termo $c_1(i\omega)^{\gamma-1}$, e a interação entre a partícula oscilante e as demais partículas do volume da amostra, definida pela expressão $k_p/i\omega$.

A impedância elétrica descrita pelo modelo será chamada de $Z_a(\omega)$ e é descrita por

$$\begin{aligned} O_a(\omega) &= i\omega m_H + \frac{k}{i\omega} + c^*(\omega), \\ P_a(\omega) &= \frac{1}{O_a(\omega)} + \frac{i\omega}{k_p}, \\ Z_a(\omega) &= \varphi_N \frac{1}{P_a(\omega)}, \end{aligned} \tag{5.1}$$

em que $c^*(\omega) = c_1(i\omega)^{\gamma-1} + c_2$ e $\varphi_N = (1/N)(d/Q)^2$.

A impedância $Z_a(\omega)$ leva em consideração todos os elementos propostos por Silva e colaboradores [14]. Entretanto, para compreender a contribuição de cada um desses dois elementos citados acima, será retirada a contribuição de cada um deles para a impedância do sistema. A decomposição do modelo será feita desconsiderando primeiramente a viscosidade complexa e, depois, a contribuição da interação das demais partículas da amostra com a partícula oscilante.

Ao desconsiderar a parcela da viscosidade dependente da frequência, isto é, a contribuição do comportamento anômalo da viscosidade, a impedância elétrica terá a seguinte

forma:

$$\begin{aligned} O_b(\omega) &= i\omega m_H + \frac{k}{i\omega} + c, \\ P_b(\omega) &= \frac{1}{O_b(\omega)} + \frac{i\omega}{k_p}, \\ Z_b(\omega) &= \varphi_N \frac{1}{P_b(\omega)}. \end{aligned} \tag{5.2}$$

A impedância descrita por $Z_b(\omega)$ leva em conta a influência da interação das demais partículas sobre a partícula oscilante; entretanto, se essa interação for ignorada, a expressão da impedância elétrica torna-se-à:

$$\begin{aligned} O_c(\omega) &= i\omega m_H + \frac{k}{i\omega} + c, \\ Z_c(\omega) &= \varphi_N O_c(\omega). \end{aligned} \tag{5.3}$$

Partindo do modelo eletromecânico completo, Z_a, foram retirados dois elementos de modo a se chegar a um modelo mais simples, Z_c. As seções a seguir partirão da expressão da impedância elétrica simplificada, Z_c, mostrando como o modelo ajusta os dados experimentais. Posteriormente, serão acrescentados os outros dois parâmetros, de modo a se obter o modelo completo da impedância, Z_a. Na última seção deste capítulo será feita uma análise dos parâmetros obtidos na rotina de ajuste para cada uma das expressões de impedância apresentadas.

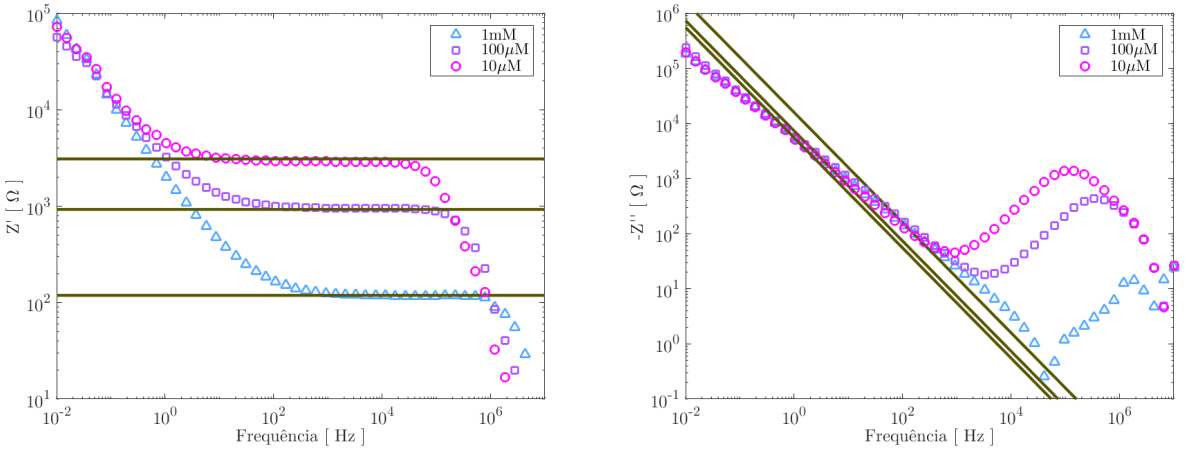
Para esse fim, serão utilizadas três medidas experimentais da solução de cloreto de potássio nas concentrações de 1mM, 100μM e 10μM, realizadas a uma temperatura de aproximadamente 25 °C. A essa temperatura, a mobilidade do íon é conhecida e, consequentemente, o coeficiente de amortecimento não anômalo (c_2 para Z_a e c para Z_b e Z_c), também é conhecido, acarretando na fixação deste parâmetro na rotina de ajuste, bem como a massa hidratada da partícula, m_H (apresentados na seção 4.3).

5.1 Modelo Simplificado

O modelo mais simples, (Z_c), para interpretar o espectro de impedância descrito pela equação (5.3), apresenta quatro parâmetros em sua estrutura: a massa hidratada da partícula m_H; a constante elástica de superfície k; o coeficiente de amortecimento c; e a

quantidade de partículas N contida na amostra. No entanto, dois desses parâmetros são conhecidos, m_H e c.

O ajuste teórico obtido e o espectro de impedância experimental das três soluções é apresentado nas figuras 5.1a e 5.1b, exibindo as partes real e imaginária, respectivamente.



(a) (b)

Figura 5.1: Parte real (a) e imaginária (b) do espectro de impedância de três concentrações de KCl e o ajuste teórico alcançado com o modelo Z_c.

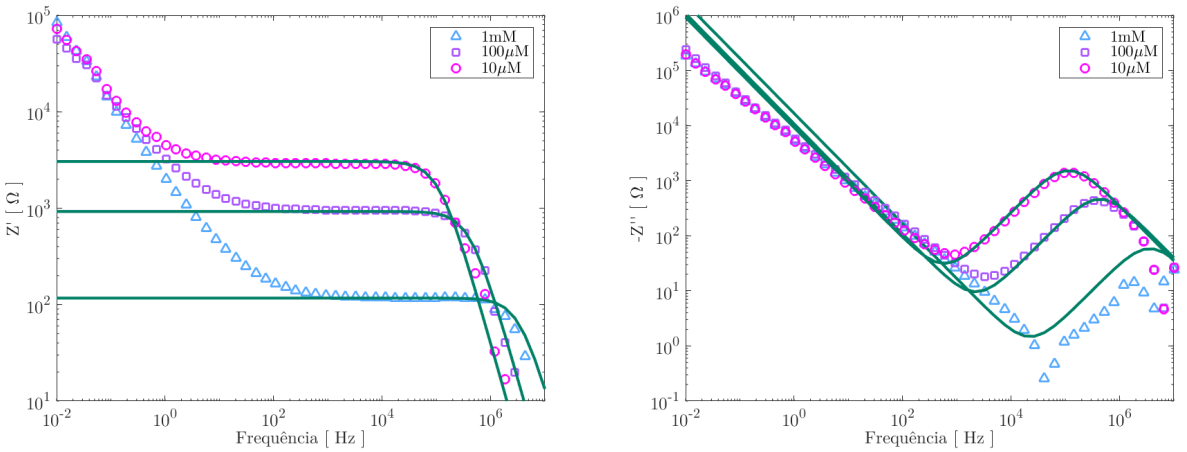
Nas figuras, os símbolos representam os dados experimentais e as linhas sólidas o ajuste teórico obtido. Na parte real das curvas experimentais de impedância, é possível identificar três regimes para cada concentração: um a baixas frequências, um a altas frequências e outro entre esses dois regimes.

Este modelo consegue ajustar somente o regime de frequências intermediárias, possibilitando extrair o valor de platô da solução. No entanto, os outros dois intervalos, não são previstos pelo modelo, divergindo completamente aos dados experimentais.

Na parte imaginária, figura 5.1b, também é possível identificar três regiões. É indispensável sublinhar que os valores dos gráficos estão multiplicados por -1. Das três regiões visíveis dos dados experimentais, o modelo simplificado descreve de maneira sucinta somente o aumento inicial no valor da impedância para as três amostras. Para os outros dois regimes, que ocorrem a frequências maiores que 700Hz para solução de 10μM, 1200Hz para 100μM e 30KHz para 1mM, o ajuste teórico diverge completamente dos dados experimentais.

5.2 Adição da Constante Elástica k_p

Como foi apontado na seção anterior, o modelo simplificado, Z_c, não consegue ajustar completamente os dados experimentais justamente por ser simples e não conter elementos que explicam alguns fenômenos que ocorrem na amostra como, por exemplo, a interação da partícula oscilante com as demais partículas da solução. Ao adicionar essa interação na impedância Z_c, a expressão torna-se Z_b (Eq. 5.2). O espectro de impedância experimental, parte real e imaginária, e o ajuste teórico obtido para esse modelo são apresentados nas figuras 5.2a e 5.2b, respectivamente.



(a) (b)

Figura 5.2: Ajuste teórico obtido com o modelo Z_b para a parte real (a) e imaginária (b) do espectro de impedância das três concentrações de KCl.

A adição da constante elástica de volume k_p possibilitou ao modelo de impedância Z_b ser capaz de ajustar dois dos três regimes da parte real do espectro de impedância experimental. Além do regime a frequências intermediarias, o modelo ajustou o comportamento que ocorre a altas frequências, no qual a impedância é decrescente e tende a zero, como é exibido na figura 5.2a. Entretanto, o comportamento apresentado a frequências menores, ainda não é descrito pelo modelo teórico Z_b.

A parte imaginária do espectro de impedância (Fig. 5.2b) mostra um acordo razoável entre os dados experimentais e o modelo teórico. Dos três comportamentos apresentados pelas curvas experimentas, o modelo ajusta os dois comportamentos a frequências mais altas de maneira muito boa, mas no regime de frequências menores sua descrição é falha.

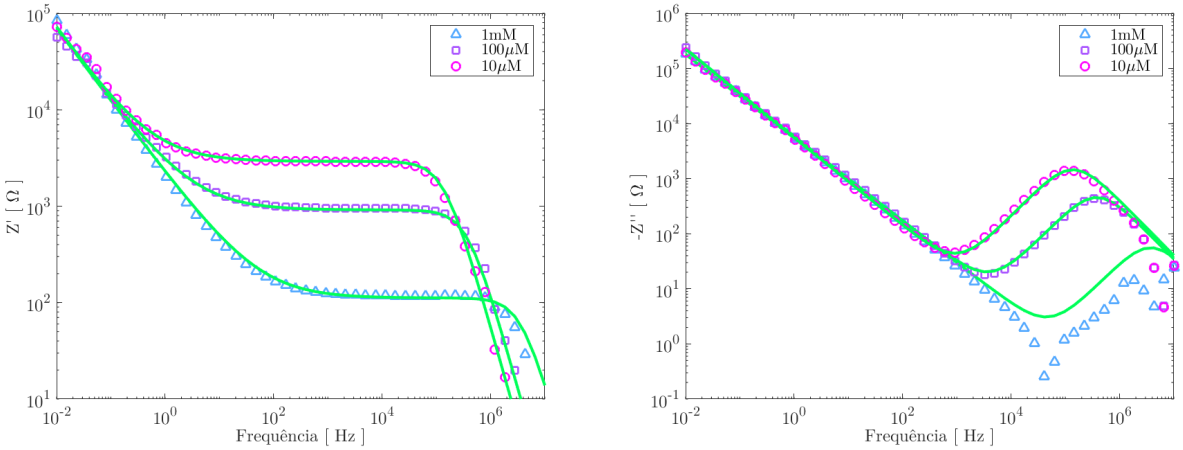
Embora o modelo forneça um ótimo acordo entre os dados experimentais e a curva teórica em frequências altas para as três concentrações da solução de cloreto de potássio,

o comportamento da impedância experimental em frequências menores não é explicado, principalmente na parte real da impedância.

5.3 Adição da Viscosidade Complexa

Por fim, ao considerar que a contribuição da viscosidade é composta por uma parte não anômala e uma parte anômala, descrita pela lei do expoente fractal, isto é, o coeficiente de amortecimento passa a depender da frequência e passa a ser escrito como $c^*(\omega) = c_1(i\omega)^{\gamma-1} + c_2$. Portanto, chega-se ao modelo completo Z_a (Eq. 5.1).

Os dados experimentais da parte real e imaginária da impedância estão mostrados nas figuras 5.3a e 5.3b, respectivamente, em companhia dos respectivos ajustes teóricos.



(a) (b)

Figura 5.3: Parte real (a) e imaginária (b) da impedância experimental das três concentrações de KCl em companhia do ajuste teórico alcançado com o modelo Z_a para os dados experimentais.

Os regimes estacionário e final das medidas experimentais continuaram praticamente iguais ao ajuste teórico do modelo anterior; entretanto, o regime que acontece no espectro de impedância a frequências menores passa a ser descrito melhor ao considerar a contribuição da viscosidade anômala no modelo.

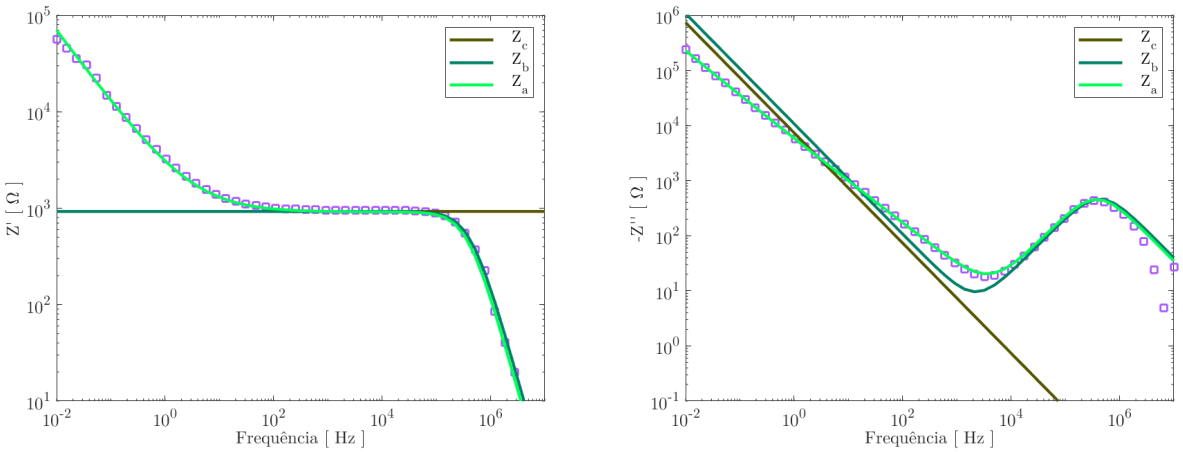
Os três regimes apresentados na parte imaginária da impedância fornecem uma melhor concordância com os dados experimentais (Fig. 5.3b).

O modelo completo provê um ajuste teórico muito bom para todos os intervalos de frequência, inclusive o comportamento não linear a baixas frequências, que é um efeito do

acúmulo dos íons hidratados próximos à superfície do eletrodo, responsável por variar a características locais da interação íon-solução.

5.4 Comparando os Parâmetros dos Modelos

No primeiro momento, o modelo simples Z_c ajusta somente o regime estacionário da parte real do espectro de impedância; ao adicionar a interação da partícula oscilante com os demais íons do volume da amostra, o modelo Z_b consegue descrever o comportamento dos dados experimentais a altas frequências. Por fim, ao considerar o efeito de superfície que ocorre a baixas frequências o modelo teórico completo Z_a consegue representar os dados experimentais em todo o intervalo de frequência do espectro de impedância. A figura 5.4a mostra a evolução dos ajustes obtidos, realizados nos dados experimentais de cloreto de potássio com a concentração de 100μM.



(a) (b)

Figura 5.4: Parte real (a) e imaginária (b) do espectro de impedância da solução de KCl a concentração de 100μM junto com os ajustes teóricos obtido com os modelos Z_a, Z_b e Z_c.

O ajuste teórico obtido, parte imaginária da impedância, por meio do desenvolvimento do modelo simples até o modelo completo é mostrado na figura 5.4b. O modelo completo descreve muito bem todo o intervalo de frequência do espectro ao considerar todos os fenômenos envolvidos na medição experimental da impedância da solução.

Por meio dos ajustes teóricos mostrados é possível identificar que a constante elástica k_p está relacionada com o comportamento da impedância a altas frequências, tanto na parte real quanto na parte imaginária. Já o coeficiente de amortecimento anômalo c_1

desempenha o papel do comportamento a baixas frequências, tanto na parte real quanto na parte imaginária da impedância.

Os parâmetros obtidos nos ajustes teóricos para os modelos Z_a, Z_b e Z_c realizados para as soluções salinas de KCl de concentrações 1mM, 100μM e 10μM são mostrados na tabela 5.1. O parâmetro do coeficiente de amortecimento linear é conhecido com valor de $c = c_2 = 2,06 \times 10^{-12}$kg/s.

Tabela 5.1: Parâmetros obtidos na rotina de ajuste com os modelos Z_a, Z_b e Z_c para as soluções de KCl de concentrações de 1mM, 100μM e 10μM.

Modelo	Concentração [μM]	N $\times 10^{15}$	k [N/m] $\times 10^{-11}$	k_p [N/m] $\times 10^{-6}$	c_1 [kg/s] $\times 10^{-11}$	γ
Z_c	10^3	171,0	175,2			
	10^2	22,0	10,5			
	10^1	6,6	2,4			
Z_b	10^3	174,0	186,2	46,9		
	10^2	22,0	15,2	5,7		
	10^1	6,7	3,9	1,5		
Z_a	10^3	180,0	1,36	48,7	42,2	0,25
	10^2	22,0	0,89	4,9	5,1	0,25
	10^1	6,9	0,09	1,8	1,7	0,21

Os valores encontrados na rotina de ajuste para os três moledos apresentam algumas relações que serão apresentadas a seguir. Eles serão separados em três grupos, o primeiro grupo está relacionado com o numero de íons e com a concentração da solução. O segundo grupo contém os parâmetros relacionados às interações das partículas oscilantes com a superfície eletrodo-eletrólito. Já o terceiro grupo compreende os efeitos relacionados à interação do íon oscilante com o restante do volume da solução.

5.4.1 Quantidade de Íons

A quantidade N de íons contida na amostra depende do volume do porta-amostra e da concentração da solução utilizada. Como o volume da amostra é o mesmo para as três soluções, a quantidade de íons deve aumentar conforme a concentração da solução aumenta. Isso pode ser constatado analisando-se os valores obtidos nos ajustes mostrados na tabela 5.1. Além de que, o número de íons N das solução permanece praticamente constante independentemente do modelo utilizado, isto é, os valor obtidos de N na rotina de ajuste para cada modelo são aproximadamente os mesmos quando consideradas na

mesma concentração.

O valor do parâmetro N obtido na rotina de ajuste é coerente com o valor esperado quando calculado utilizando o volume e a concentração da solução. Uma vez que, a concentração é a quantidade de moléculas por volume, em um litro de solução de concentração 1Mol/L há o equivalente a $6{,}022\times10^{23}$ moléculas, que é o valor de 1Mol. Entretanto, as soluções analisadas são confinadas no porta amostra de volume $v = dA = 1,571\times10^{-7}\mathrm{m}^3$, ou $v = 1,571\times10^{-4}\mathrm{L}$, onde $d = 0,5\mathrm{mm}$ é a distância entre os eletrodos e $A = 3,142\times10^{-4}\mathrm{m}^2$ é a área dos eletrodos. Assim, para obter a quantidade de íons N_{exp} contidos nas soluções de concentração 1mM, 100μM e 10μM basta multiplicar a concentração pelo volume e pelo valor de um mol,

$$N_{\mathrm{exp}} \;=\; \mathrm{C}_{\mathrm{exp}} v \mathrm{M}, \tag{5.4}$$

sendo $\mathrm{C}_{\mathrm{exp}}$ as concentrações das soluções experimentais e M o valor de 1Mol. Os valores de N_{exp} são mostrados na tabela 5.2. Tomando o caminho inverso para encontrar o valor de concentração teórica $\mathrm{C}_{\mathrm{teo}}$ que representa a quantidade de íons N obtida no ajuste, através da equação

$$\mathrm{C}_{\mathrm{teo}} \;=\; \frac{N}{v}\frac{1}{\mathrm{M}}, \tag{5.5}$$

tem-se as concentrações teóricas para o modelo Z_a apresentadas na tabela 5.2.

Tabela 5.2: Valores experimentais e teóricos das concentrações e quantidade de moléculas contidas nas soluções, segundo o modelo Z_a.

$\mathrm{C}_{\mathrm{exp}}$ [μM]	$\mathrm{C}_{\mathrm{teo}}$ [μM]	N_{exp} $\times10^{15}$	N $\times10^{15}$
1000	1900	94,600	180,0
100	230	9,460	22,0
10	73	0,946	6,9

Embora a diferença entre o número de íons experimental e teórico pareça ser grande, quando analisadas a concentração teórica e a experimental essa diferença não é muito significativa, pois as ordens de grandezas das concentrações são as mesmas.

Essa diferença pode estar relacionada com os erros experimentais como, por exemplo, a precisão empregada no momento de dissolver a solução até à concentração esperada durante o processo de experimento. Uma vez que as concentrações analisadas foram

obtidas por meio da diluição de uma primeira solução mais concentrada, que já contém um erro experimental, as demais diluições agregarão esse erro, de modo que a solução menos concentrada trará um acúmulo maior de incertezas. Além dessa imprecisão proveniente do processo de diluição da solução, o processo de limpeza do porta amostra pode (mas é incomum) contribuir com impurezas que se comportam como íons, somando-se aos íons da solução.

5.4.2 Efeitos de Superfície

Nos modelos Z_b e Z_c a interação com a superfície é descrita unicamente pela constante elástica k. Quando a componente de viscosidade anômala é acrescentada, o modelo Z_a consegue descrever as reações que ocorrem próximo à superfície do eletrodo em baixas frequências. Assim, o modelo completo tem três variáveis relacionadas à interação do íon com a superfície, k, c_1 e γ. Então, é possível separar um termo responsável pela influência da superfície eletrodo-eletrólito,

$$\frac{k}{i\omega} + \frac{c_1}{(i\omega)^{1-\gamma}}. \tag{5.6}$$

Para os modelos que contemplam somente a constante elástica k, isto é, somente o primeiro termo da expressão (5.6), é possível verificar na tabela 5.1 que os valores obtidos na rotina de ajuste para cada concentração é praticamente o mesmo para o modelo Z_b e Z_c. Por exemplo, a concentração $10^2\mu$M, no modelo Z_c o valor obtido foi $k_{Z_c} = 10,5 \times 10^{-11}\text{Nm}^{-1}$ e no modelo Z_b o valor obtido foi $k_{Z_b} = 15,2 \times 10^{-11}\text{Nm}^{-1}$. Ao levar em consideração os vários fatores que influenciam o algoritmo que encontram os parâmetros, pode-se considerar que são aproximadamente iguais, $k_{Z_b} \approx k_{Z_c}$.

Outro padrão que pode ser encontrado ao se observar os dados da tabela é que a constante k tem uma proporcionalidade direta com a concentração da solução, isto é, quanto mais concentrada for a solução, maior será o valor da constante elástica de superfície. Essa relação entre a concentração e a constante k é encontrada para os três modelos, entretanto o modelo Z_a não possui valores próximos ao dos outros dois modelos.

As constantes de superfície encontradas com o modelo Z_a para as três concentrações têm os valores menores que as encontradas com os modelos Z_b e Z_c, pois compartilham a componente que descreve a interação com a superfície, como mostra a expressão (5.6).

Portanto, uma parte das interações relacionada com a superfície é explicada pela constante k e outra parte por c_1 e γ.

O coeficiente de amortecimento anômalo c_1 mantém a proporcionalidade de k, ou melhor, o parâmetro c_1 é diretamente proporcional a concentração da solução. Esta proporcionalidade de c_1 pode ser observada ao se olharem os gráficos da parte real do espectro de impedância que contêm as três concentrações, pois o regime anômalo se estende a frequências maiores quanto maior for a concentração. Isto é, quanto maior for a concentração da solução, maior será a frequência onde o regime não-linear termina.

Esta relação entre k e c_1 confirma que os dois parâmetros operam juntos para explicar as interações dos íons com a superfície.

Com relação ao parâmetro expoente γ, que indica o decaimento do comportamento anômalo, a solução menos concentrada tem uma pequena diferença nesse decaimento em relação as outras concentrações.

5.4.3 Interação com o Volume

A inclusão da constante elástica k_p nos modelos Z_a e Z_b não influencia os outros parâmetros do modelo, como N, k, c_1 e γ. Ao contrário da inclusão do comportamento anômalo, que quando considerado altera a constante elástica de superfície, pois também está relacionado com os fenômenos que ocorrem nessa região do sistema.

O parâmetro que representa a interação do íon oscilante com os demais íons do volume, constante da mola do volume k_p, tem praticamente os mesmos valores para cada concentração nos dois modelos que o contemplam. Por exemplo, para a concentração $10^2\mu$M, o valor encontrado de $k_{p_{Z_a}} = 4,9 \times 10^{-6}$N/m e o valor de $k_{p_{Z_b}} = 5,7 \times 10^{-6}$N/m. Esses valores são aproximadamente iguais, $k_{p_{Z_a}} \approx k_{p_{Z_b}}$.

A concentração da solução afeta diretamente o valor do parâmetro k_p, isto é, para as soluções de concentrações maiores, o valor e k_p também é maior. Esta relação pode ser entendida devido à solução mais concentrada conter uma maior quantidade de partículas em seu volume, acarretando que os íons oscilantes sofram uma força resultante da interação com as demais partículas da solução; assim sendo, quanto maior for o número de íons, maior será a força exercida sobre a partícula oscilante.

Capítulo 6

Análise da Impedância em Diferentes Temperaturas

Os modelos de impedância apresentados na seção anterior apresentam um bom acordo com os dados experimentais, dependendo da região do espectro de impedância. Desconsiderando o modelo simples Z_c, os modelos Z_b e Z_a mostram um bom ajuste a altas frequências, e o modelo Z_a também ajusta completamente os dados experimentais incluindo as frequências baixas. Neste capítulo, será mostrada a atuação do modelo Z_a ajustando os dados experimentais de impedância em função da temperatura, e, a partir do resultado obtido, será apresentado como a curva teórica se comporta em relação aos dados experimentais de impedância.

As amostras utilizadas para a análise da impedância ao variar a temperatura foram soluções salinas de cloreto de potássio em três concentrações, 1mM, 100μM e 10μM, e o intervalo de temperatura em que se realizaram as medidas foi aproximadamente de 20°C a 50°C.

Para a medida experimental realizada, a uma temperatura de 25°C, dois parâmetros do modelo são pré-determinados, a massa hidratada m_H e o coeficiente de amortecimento c_2. Os outros parâmetros podem ser encontrados por meio de uma rotina de ajuste, utilizando o algoritmo genético, que mantém os parâmetros conhecidos fixos, obtendo então o número de íons N, a constante elástica de superfície k, a constante elástica de interação com o volume, k_p, e o coeficiente de amortecimento anômalo, c_1, como foi feito no capítulo anterior.

Os ajustes realizados com o modelo completo Z_a para as soluções com concentrações

de 1mM, 100μM e 10μM medidas em temperatura ambiente, mais precisamente, a temperaturas de 27,0°C, 26,5°C e 24,9°C, respectivamente, foram mostrados na seção 5.3, onde foi possível observar um bom acordo da curva teórica com os dados experimentais. Os valores encontrados na rotina de ajuste para essas três concentrações da solução de KCl é mostrado na tabela 6.1.

Tabela 6.1: Parâmetros obtidos no ajuste dos dados experimentais com o modelo Z_a para soluções na temperatura próximas a 25°C, considerando a massa $m_H = 27,201 \times 10^{-26}$kg.

Concentração [μM]	Temperatura [°C]	N $\times 10^{15}$	k [N/m] $\times 10^{-11}$	k_p [N/m] $\times 10^{-6}$	γ	c_1 [kg/s] $\times 10^{-11}$	c_2 [kg/s] $\times 10^{-12}$
10^3	27,0	180,0	1,36	48,7	0,25	42,2	2,06
10^2	26,5	22,0	0,89	4,9	0,25	5,1	2,06
10^1	24,9	6,9	0,09	1,8	0,21	1,7	2,06

Para uma dada concentração, a variação da temperatura nesse intervalo não altera as propriedades físicas da água, e a quantidade de solução dentro do porta amostra permanece constante, implicando que o número de íons dentro da solução permanece constante, ou seja, uma vez encontrado o valor de N para uma temperatura, ele permanecerá o mesmo para as outras temperaturas.

O parâmetro relacionado com a interação do íon oscilante e as partículas do volume k_p, permanece constante ao variar a temperatura; entretanto, a frequência de oscilação da partícula pode ser alterada devido à energia das partículas mudarem em consequência da variação de temperatura.

Os parâmetros que estão relacionados com a interação superficial são a constante elástica, k, e o coeficiente de amortecimento anômalo, c_1. O parâmetro k está relacionado com uma força elástica restauradora que liga o íon oscilante à superfície do eletrodo, e não varia significativamente com o aumento da temperatura [14, 15]. Já a variável c_1 está relacionada à viscosidade da solução, e, consequentemente, altera seu valor com a variação da temperatura.

O expoente fractal γ está relacionado com o comportamento anômalo a baixas frequências, e dita o quão rapidamente a contribuição do comportamento anômalo da viscosidade na impedância elétrica do sistema decai conforme o aumento da frequência. Efetivamente, quanto menor o expoente γ mais rapidamente decai a contribuição do comportamento anômalo. Entretanto, o decaimento da contribuição anômala na impedância da solução não

é alterado significativamente com o aumento da temperatura, porém o que se altera é a amplitude da parcela da viscosidade anômala, desempenhado pelo parâmetro c_1.

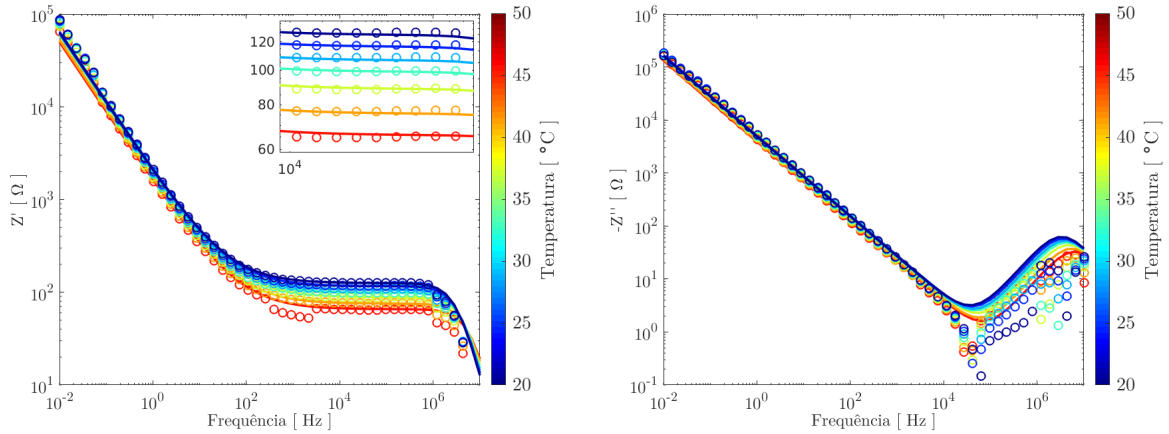
Dessa maneira, a atuação da variação da temperatura na impedância pode ser explicada pela variação de apenas dois parâmetros que estão relacionados com a viscosidade na amostra, as variáveis c_1 e c_2. Neste ínterim, os parâmetros N, k, k_p e γ do modelo teórico serão mantidos fixos na rotina de ajuste, conforme os valores apresentados na tabela 6.1 para cada concentração. Isto foi confirmado ao se realizar um "ajuste teste" mantendo os parâmetros m_H e N fixos na rotina de ajuste para cada concentração, e os outros parâmetros mantidos livres. Os valores encontrados para os parâmetros k, k_p e γ nas diferentes temperaturas oscilavam em torno dos valores encontrados na seção 5.3 a temperatura fixa. Desse modo, foram conservados os valores encontrados para todo o intervalo de temperatura.

O valor dos coeficientes de amortecimento, anômalo e não anômalo, será função da temperatura, isto é, $c_1 \rightarrow c_1(T)$ e $c_2 \rightarrow c_2(T)$. Como esses parâmetros estão relacionados com a viscosidade do fluido, então a viscosidade oriunda do modelo de impedância também será uma função da temperatura $\eta(T)$. Na literatura existem alguns modelos teóricos que explicam a viscosidade de fluidos em função da temperatura, e podem ser utilizados para comparar com a viscosidade obtida pelo modelo eletro-mecânico de impedância, e, posteriormente, reescrever o modelo eletro-mecânico de impedância com o termo explícito da temperatura.

6.1 Ajuste Teórico, Z_a

Nesta seção será utilizado o modelo completo Z_a para encontrar o ajuste teórico dos dados experimentais, e os parâmetros do modelo que são afetados pela temperatura são os coeficientes de viscosidade anômala e não anômala, c_1 e c_2, respectivamente.

Para a solução com concentração de 1mM, o espectro de impedância experimental é exibido junto com o ajuste teórico nas figuras 6.1a e 6.1b, sendo a parte real e imaginária respectivamente. Observando a parte real da impedância é possível admitir que o ajuste teórico teve um bom acordo com os dados experimentais, ainda que houve um pequeno atraso no decréscimo do valor da impedância teórica a altas frequências, isto é, maior que 10^6Hz em relação às curvas experimentais.



(a) (b)

Figura 6.1: Curva experimental e ajuste teórico da parte real (a) e imaginária (b) do espectro de impedância da solução salina de KCl com concentração de 1mM, medidas em sete temperaturas diferentes.

A parte imaginária da impedância forneceu um bom ajuste para frequências menores que 10^4Hz, não muito diferente, nas frequências maiores as curvas teóricas seguem a ordem das curvas experimentais, porém com uma defasagem. Em torno da frequência 3×10^4Hz há um pico que é característico das soluções mais concentradas que a curva teórica não conseguiu descrever completamente. Os parâmetros encontrados pelo algoritmo de ajuste estão na tabela 6.2.

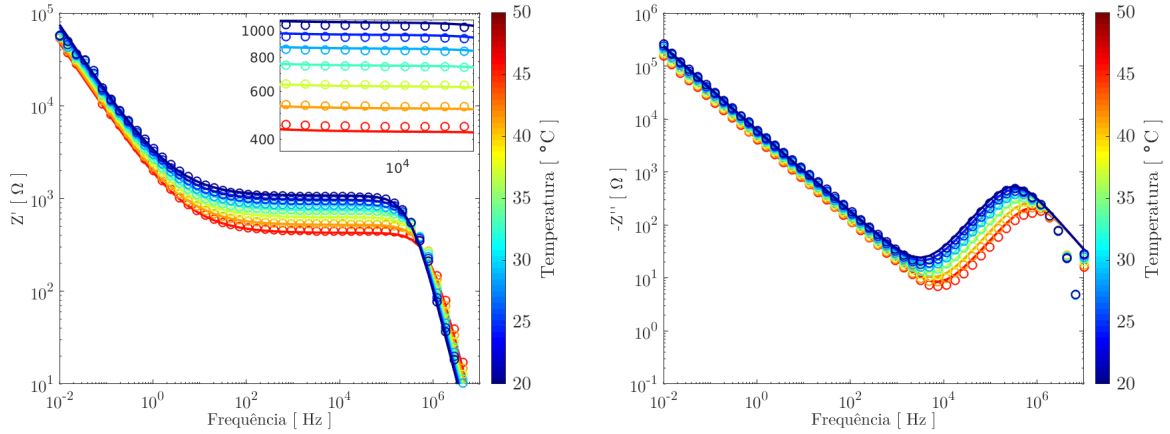
Tabela 6.2: Parâmetros c_1 e c_2 obtidos na rotina de ajuste da solução de concentração 1mM medidas em diferentes temperaturas. As variáveis k, k_p, N e γ foram mantidas fixas para todas as temperaturas, bem como a massa $m_H = 27,201 \times 10^{-26}$kg.

Temperatura	22,7°C	27,0°C	31,1°C	35,2°C	39,5°C	43,4°C	46,8°C
c_1 [kg/s] $\times 10^{-11}$	37,8	38,8	36,7	36,6	35,5	31,7	30,1
c_2 [kg/s] $\times 10^{-12}$	2,31	2,14	1,96	1,82	1,63	1,39	1,21
$k = 13,6 \times 10^{-12}$ [N/m]		$k_p = 48,7 \times 10^{-6}$ [N/m]		$N = 180,0 \times 10^{15}$		$\gamma = 0,25$	

O modelo eletromecânico apresenta uma correspondência com o modelo circuital, que permite explorar o comportamento da resistência do circuito elétrico que representa a altura do platô. A conversão é dada pela relação $R = \varphi_N c_2$, onde $\varphi_N = d^2/(NQ^2)$ que resulta em uma resistência $R = 125,3\Omega$ (para a temperatura inicial, 22,7°C) e com o aumento da temperatura até 46,8°C a resistência diminuiu chegando ao valor de $R =$

$65,6\Omega$.

As medidas experimentais do espectro de impedância, parte real e imaginária, da solução de concentração intermediaria, 100μM, é apresentada nas figuras 6.2a e 6.2b, respectivamente. O ajuste teórico da parte real da impedância apresentada na figura 6.2a revela um bom acordo com os dados experimentais para todo o espectro de frequência medida. É possível perceber que com o aumento da temperatura, as curvas tem um deslocamento de seu platô para valores menores.



(a) (b)

Figura 6.2: Curvas obtidas experimentalmente e ajuste teórico da parte real (a) e imaginária (b) do espectro de impedância, medidas em sete temperaturas diferentes, da solução salina de KCl com concentração de 100μM.

As curvas teóricas da parte imaginária da impedância apresentada na figura 6.2b representam com uma grande concordância as medidas experimentais em todo o intervalo de frequência. Em relação à solução anterior, a diminuição da concentração modifica o aspecto das curvas experimentais, não exibindo mais o pico na parte imaginária da impedância. Os parâmetros que descrevem essas curvas experimentais estão apresentados na tabela 6.3.

Do ponto de vista elétrico, a resistência desta solução é mais alta que a da amostra anterior, pois esta solução tem uma concentração menor e, consequentemente, é menos condutiva. A resistência de equivalência a temperatura de 21,9°C é $R = 1003,2\Omega$ e para a temperatura final de 49,2°C, a resistência é $R = 399,5\Omega$.

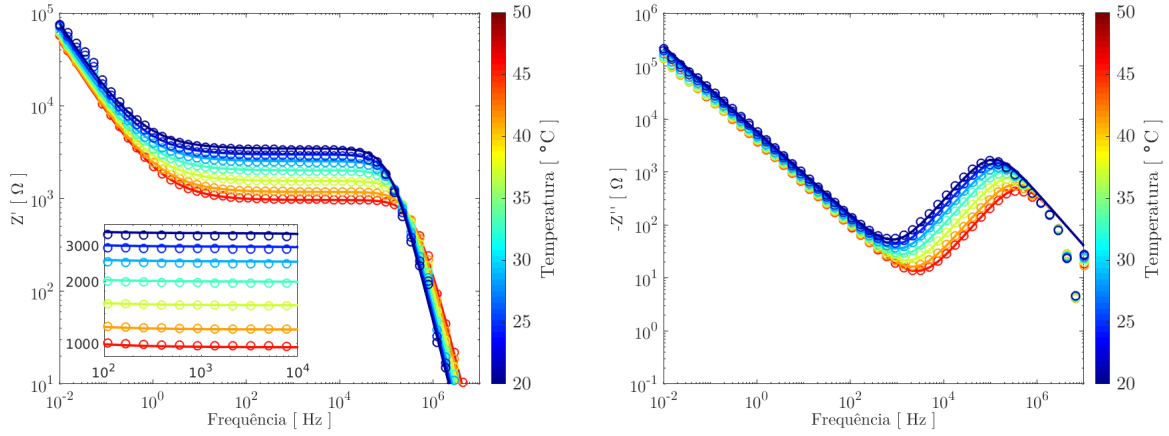
As figuras 6.3a e 6.3b mostram, respectivamente, a parte real e imaginária do espectro de impedância da solução de concentração 10μM, com seus respectivos ajustes teóricos. A parte real da impedância, quando comparada com as concentrações maiores, apresenta

Tabela 6.3: Parâmetros c_1 e c_2 obtidos na rotina de ajuste para as diferentes temperaturas da solução de 100μM de concentração. As variáveis k, k_p, N e γ foram mantidas fixas para todas as temperaturas, bem como a massa $m_H = 27,201 \times 10^{-26}$kg.

Temperatura	21,9°C	26,5°C	31,0°C	35,5°C	40,1°C	44,6°C	49,2°C
c_1 [kg/s] $\times 10^{-11}$	5,44	5,13	4,77	4,40	4,04	3,69	3,49
c_2 [kg/s] $\times 10^{-12}$	2,42	2,18	1,94	1,68	1,41	1,17	0,96

$k = 8,9 \times 10^{-12}$ [N/m]	$k_p = 4,9 \times 10^{-6}$ [N/m]	$N = 22,0 \times 10^{15}$	$\gamma = 0,25$

uma diferença maior nos platôs das curvas na variação de temperatura. Contudo, os parâmetros encontrados na rotina de ajuste, apresentados na tabela 6.4, fornecem uma boa coerência com os dados experimentais.



(a) (b)

Figura 6.3: Curvas obtidas experimentalmente da solução salina de KCl com concentração de 10μM e os ajustes teórico da parte real (a) e imaginária (b) do espectro de impedância, para as sete temperaturas medidas.

Por sua vez, a parte imaginária da impedância na figura 6.3b também apresenta um bom acordo em todo o espectro de frequência, entre o modelo teórico e os dados obtidos experimentalmente.

Na perspectiva do modelo do circuito equivalente análogo, a resistência é ainda maior do que as soluções anteriores, já que esta solução tem uma concentração menor de KCl diluída. A resistência de equivalência circuital da amostra a temperatura de 21,1°C, é de $R = 3453,3\Omega$, e na última temperatura medida, 47,0°C, a resistência encontrada é de $R = 962,4\Omega$.

Tabela 6.4: Parâmetros c_1 e c_2 obtidos na rotina de ajuste para as diferentes temperaturas da solução de 10μM de concentração. As variáveis k, k_p, N e γ foram mantidas fixas para todas as temperaturas, bem como a massa $m_H = 27,201 \times 10^{-26}$kg.

Temperatura	21,1°C	24,9°C	29,2°C	33,6°C	38,1°C	42,6°C	47,0°C
c_1 [kg/s] $\times 10^{-11}$	1,81	1,64	1,48	1,37	1,28	1,21	1,18
c_2 [kg/s] $\times 10^{-12}$	2,44	2,10	1,78	1,42	1,09	0,83	0,68

$k = 0,9 \times 10^{-12}$ [N/m]	$k_p = 1,8 \times 10^{-6}$ [N/m]	$N = 6,9 \times 10^{15}$	$\gamma = 0,21$

Ao levar em conta a variação da concentração é possível perceber que, quanto menor a concentração, maior será a variação no valor da resistência com a variação da temperatura, ou valor de platô. Isto é perceptível nos gráficos da parte real da impedância das três soluções. Notando que as escalas dos gráficos são as mesmas, a distância do platô da primeira e da última medida vai aumentando com a diminuição da concentração da solução. Este fator também é observado nas duas soluções mais concentradas, 0,1M e 0,01M, apresentadas na seção 4.1.

Ao olhar a parte real da impedância, consta que a contribuição do comportamento anômalo na solução mais concentrada, 1mM, permanece por um intervalo de frequência grande, ou seja, de 10^{-2}Hz até 10^{3}Hz aproximadamente (Fig. 6.1a). Na direção das soluções menos concentradas, a contribuição do comportamento anômalo para a impedância tem um intervalo de frequência cada vez menor. Por exemplo, a solução de concentração 100μM tem o regime anômalo entre as frequências 10^{-2}Hz e 10^{2}Hz aproximadamente (Fig. 6.2a). Já a solução menos concentrada, 10μM, tem um intervalo de frequência ainda menor, onde prevalece o regime anômalo, iniciando na frequência 10^{-2}Hz e se estendendo até 10Hz aproximadamente (Fig. 6.3a).

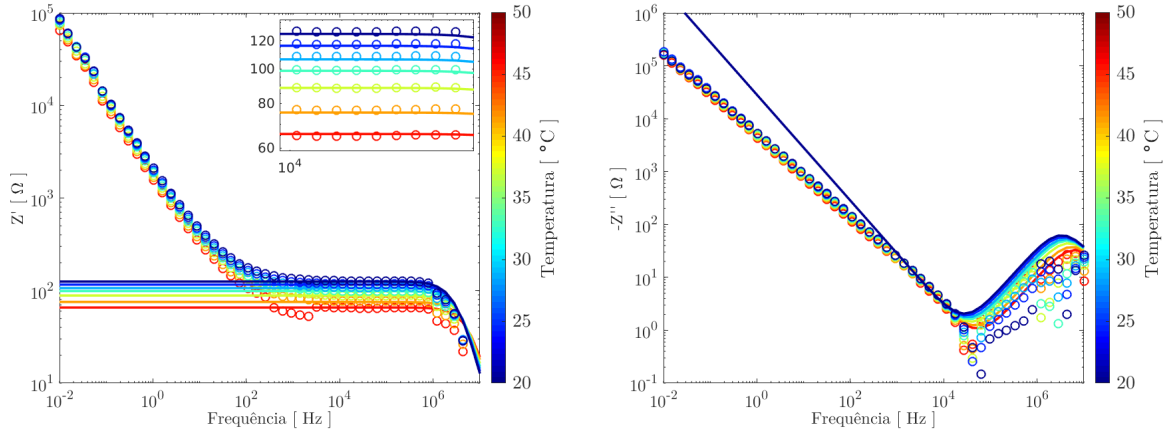
Isto implica que o valor do parâmetro relacionado ao comportamento anômalo c_1, seja tanto maior quanto maior for a concentração da solução, em outras palavras, a extensão do intervalo de frequência em que o regime anômalo prevalece depende diretamente da concentração da solução.

6.2 Ajuste Teórico, Z_b

Se o modelo Z_a de ajuste tiver o coeficiente anômalo desconsiderado, isto é, o modelo Z_b, os valores dos parâmetros obtidos para a rotina de ajuste para o modelo Z_a são praticamente os mesmos de Z_b, a menos da constante elástica de superfície, k.

O parâmetro k não é igual para os dois modelos pois está relacionado a mesma região que a constante de amortecimento anômalo. Para se obter um bom ajuste teórico para este modelo, basta utilizar os parâmetros encontrados no modelo Z_a para cada concentração e encontrar um novo valor de k para o modelo Z_b.

Dessa forma, a solução de 1mM tem o ajuste teórico da impedância elétrica descrito pelo modelo Z_b apresentado figura 6.4. Os parâmetros que ajustam essas medidas em diferentes temperaturas são os mesmos apresentados na tabela 6.2 e a única diferença é o valor da constante elástica de superfície, $k = 3,28 \times 10^{-9}$N/m.

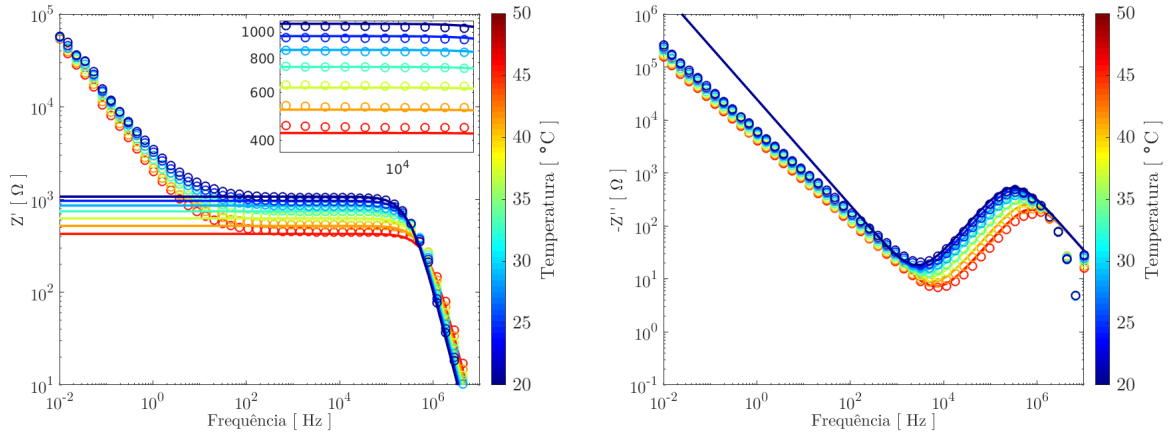


(a) (b)

Figura 6.4: Parte real (a) e parte imaginária (b) do espectro de impedância da solução de KCl com concentração de 1mM com o ajuste teórico obtido pelo modelo Z_b.

O ajuste teórico obtido com o modelo Z_b não descreve o comportamento dos dados experimentais para frequências mais baixas, tanto na parte real quanto na parte imaginária da impedância, porém é muito bom para frequências intermediarias e altas, descrevendo muito bem esses regimes da impedância ao variar da temperatura.

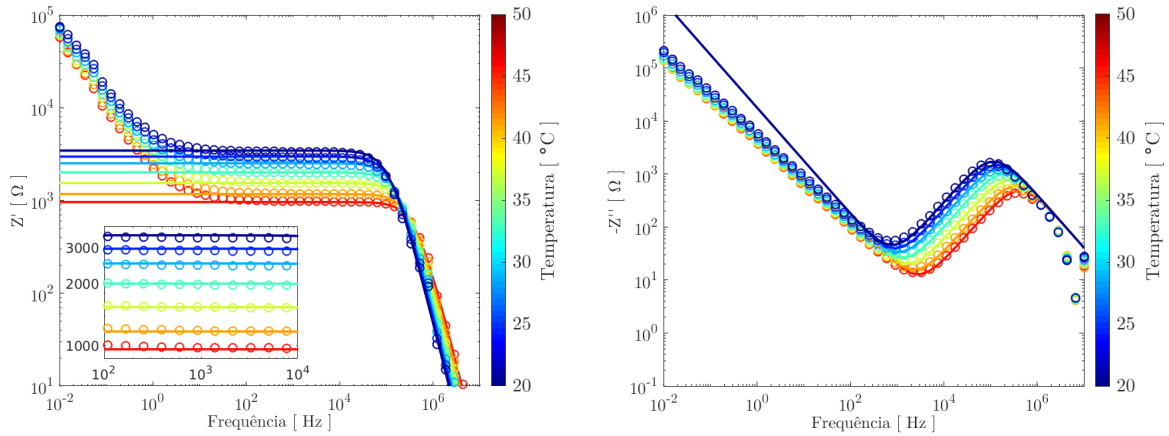
Para a solução de concentração 100μM, o valor da constante elástica de superfície muda para $k = 3,47 \times 10^{-10}$N/m e os outros parâmetros, N, k_p, c_1, γ e c_2, estão na tabela 6.3. As curvas experimentais de impedância em função da temperatura e os resultado proveniente deste ajuste é mostrado na figura 6.5.



(a) (b)

Figura 6.5: Parte real (a) e parte imaginária (b) do espectro de impedância experimental, e teórico, da solução de KCl com concentração de 100μM.

O espectro de impedância experimental e teórico da solução de concentração 10μM é apresentado na figura 6.6. As curvas teóricas obtidas com o modelo Z_b tem os parâmetros expostos na tabela 6.4, a menos da constante elástica de superfície que tem um valor diferente, $k = 7,92 \times 10^{-11}$N/m.



(a) (b)

Figura 6.6: Espectro de impedância, parte real (a) e parte imaginária (b), da solução de KCl com concentração de 10μM com o ajuste teórico obtido pelo modelo Z_b.

6.3 Comportamento de c_1 e c_2

A seção 6.1 mostrou os ajustes obtidos para a impedância elétrica segundo o modelo Z_a para várias temperaturas da solução de KCl, e os parâmetros que variam em função

da temperatura foram c_1 e c_2. Já os ajustes da impedância em função da temperatura regido pelo modelo Z_b, mostrado na seção 6.2, não contém nenhuma contribuição anômala da viscosidade, tendo somente o parâmetro c_2 variando em função da temperatura. Este parâmetro é o mesmo que o do modelo Z_a, isto é, $c_{2_{Z_a}} = c_{2_{Z_b}}$.

A figura 6.7 mostra a variação do parâmetro c_1, que está relacionado com o comportamento anômalo da viscosidade em baixas frequências. É possível perceber uma diferença significativa entre os valores da concentração 1mM e as outras duas concentrações, embora o comportamento de c_1 seja decrescente com o aumento da temperatura para as três concentrações.

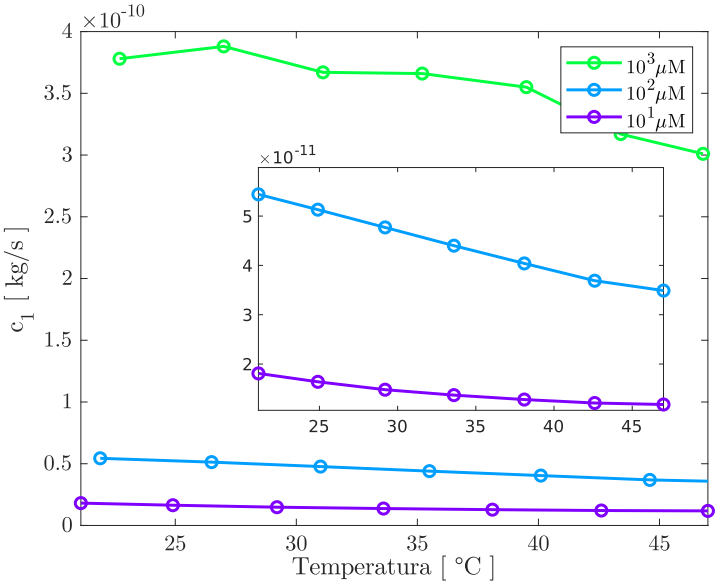


Figura 6.7: Constante de amortecimento anômalo em função da temperatura para as soluções de KCl com concentrações de 1mM, 100μM e 10μM.

Na figura 6.7 é possível ver que c_1 é diretamente proporcional à concentração da solução, confirmando o que foi dito no final da seção 6.1.

O comportamento do parâmetro c_2 em função da temperatura é o mesmo para o modelo Z_a e para o modelo Z_b, e é apresentado na figura 6.8.

O coeficiente de amortecimento c_2 está relacionado com a mobilidade do íon ($c_2 = Q/\mu$) que é conhecida na literatura a temperatura de 25°C, como foi apresentado na seção 4.3. À essa temperatura, as três concentrações têm aproximadamente o mesmo valor de c_2, e que é muito próximo do valor da literatura ($2,06 \times 10^{-12}$kg/s). Com o aumento da temperatura, as soluções se tornam mais condutivas, como pode ser observado no valor do platô das figuras da parte real da impedância (Fig. 6.1a, 6.2a e 6.3a). Desse modo,

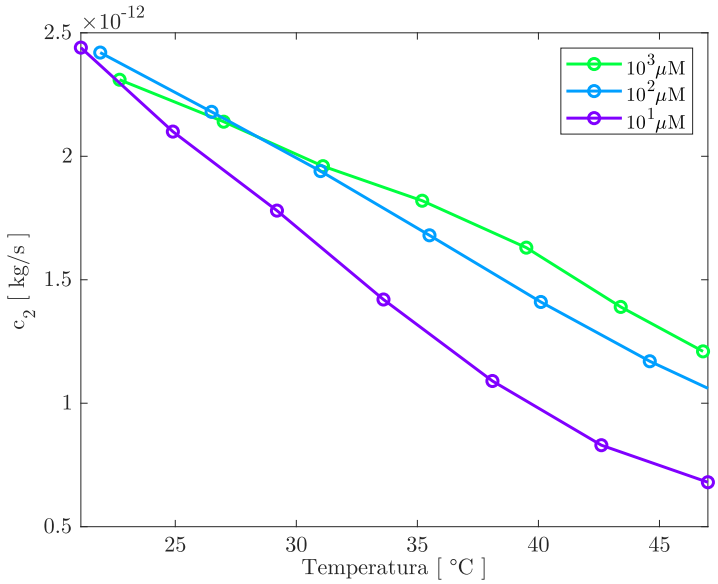


Figura 6.8: Constante de amortecimento não anômalo variando em função da temperatura para as soluções salinas de cloreto de potássio com concentrações de 1mM, 100μM e 10μM.

a mobilidade do íon acaba aumentando e consequentemente c_2 acaba diminuindo (Fig. 6.8).

Ainda é válido comentar que a inclinação das curvas de c_2, em função da temperatura, são menores quanto maior for a concentração da solução, isto é, para soluções mais concentradas, a diferença do valor de platô da curva de impedância, da temperatura menor com a temperatura maior, é pequena ocasionando uma inclinação pequena de c_2. Já para uma solução menos concentrada, a diferença nos valores de platô das curvas de impedância das temperaturas inicial e final são maiores, resultando em uma inclinação maior de c_2 em função da temperatura.

6.4 Viscosidade Complexa

Os coeficientes de amortecimento anômalo e não anômalo, c_1 e c_2, respectivamente, estão relacionados com a viscosidade da solução pela lei de Stokes ($\eta = c/(6\pi r)$), como foi mencionado na seção 2.4. A viscosidade $\eta(\omega)$ é uma função também da frequência e é dada por

$$\begin{aligned} \eta(\omega) &= \eta_1 (i\omega)^{\gamma-1} + \eta_2, \\ &= \frac{c_1}{6\pi r}(i\omega)^{\gamma-1} + \frac{c_2}{6\pi r}, \end{aligned} \tag{6.1}$$

no qual $r = 2,18 \times 10^{-10}$m é o raio da partícula oscilante.

Para o modelo Z_a, a viscosidade será representada por η_a, e terá seu valor dado pela equação (6.1), isto é,

$$\eta_a = \frac{c_1}{6\pi r}(i\omega)^{\gamma-1} + \frac{c_2}{6\pi r}, \tag{6.2}$$

pois o modelo Z_a leva em consideração as duas constantes de amortecimento. Já para o modelo Z_b, que não há a contribuição do coeficiente de amortecimento anômalo c_1, a viscosidade da solução η_b é descrita somente pelo parâmetro c_2,

$$\eta_b = \frac{c_2}{6\pi r}. \tag{6.3}$$

A figura 6.9 mostra a viscosidade das soluções obtidas pelo modelo Z_b simbolizadas por círculos. As linhas sólidas representam os valores encontrados na literatura para a viscosidade da água [69,70] e para a solução salina de cloreto de potássio com concentração de 3M [71]. Esta concentração foi a mais próxima encontrada na literatura em comparação com as concentrações analisadas neste trabalho, e que apresenta claramente a diferença entre a viscosidade de uma solução salina de KCl e da água pura.

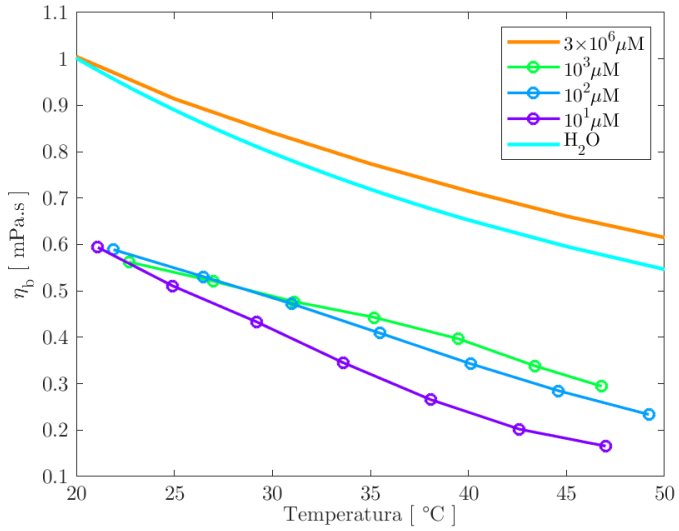


Figura 6.9: Viscosidade em função da temperatura oriunda do modelo Z_b para as soluções de KCl de 1mM, 100μM e 10μM. Também são mostradas as viscosidades da água e de uma solução de KCl com concentração de 3M obtidas na literatura.

As viscosidades mostradas nas linhas sólidas são decrescentes com o aumento da temperatura; no entanto, a viscosidade da solução de KCl tem um decaimento menor que o da

água, revelando que quanto maior for a quantidade de íons contidos na solução, tanto menor será seu decaimento com o aumento da temperatura; consequentemente, mais viscosa que as soluções com menor números de íons.

Para a viscosidade η_b, obtida através do modelo Z_b, é possível identificar que as soluções mais concentradas têm um decaimento menor que as soluções menos concentradas, conforme a viscosidade apresentada na literatura. Por exemplo, a solução de concentração $10^3\mu$M tem uma diferença entre a viscosidade de $\Delta\eta_{10^3\mu\text{M}} = \eta_{T_f} - \eta_{T_i}$, em que na temperatura inicial a viscosidade é η_{T_i}, próximo a 20°C, e na temperatura final η_{T_f}, próximo a 50°C. Para a concentração de $10^1\mu$M a diferença é de $\Delta\eta_{10^1\mu\text{M}}$ e é constatado na figura 6.9 que $\Delta\eta_{10^1\mu\text{M}} > \Delta\eta_{10^3\mu\text{M}}$.

A viscosidade η_b apresenta o decaimento esperado. Entretanto, os valores são menores do que os apresentados na literatura, como se faltasse a contribuição de uma parcela para que a viscosidade obtida fosse igual à da literatura, pois é esperado que as viscosidades das soluções analisadas estejam entre as duas curvas teóricas apresentadas, visto que as concentrações das amostras estão entre as duas viscosidades encontradas na literatura.

A viscosidade η_a apresentada pelo modelo Z_a tem a parcela da viscosidade η_b e ainda uma contribuição da parte anômala, como mostra a equação (6.2). A figura 6.10 mostra o comportamento da viscosidade η_a em função da temperatura para as soluções salinas analisadas e para as viscosidades da literatura da solução de KCl e água.

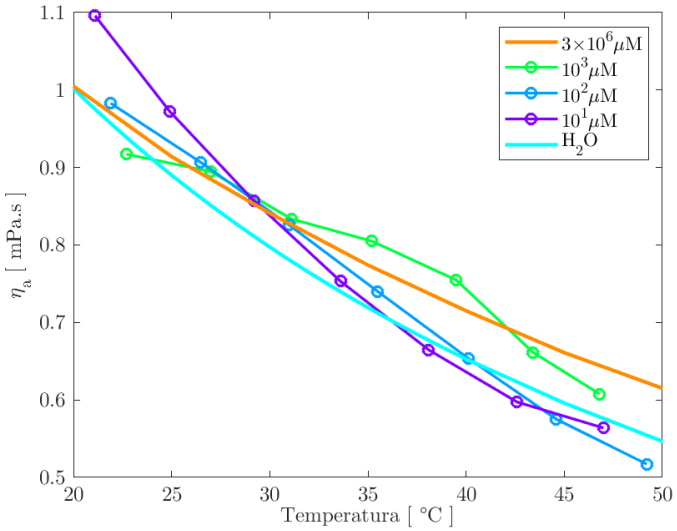


Figura 6.10: Viscosidade das soluções de cloreto de potássio de concentração 1mM, 100μM e 10μM obtidas através do modelo Z_a. As linhas sólidas são as viscosidades da água e da solução de KCl a 3M encontradas na literatura.

Da mesma maneira que η_b, o decaimento de η_a mantém um padrão, sendo que quanto menor a quantidade de partículas dentro da solução, maior é o decaimento da viscosidade com o aumento da temperatura. Com relação aos valores da viscosidade é possível constatar que η_a está mais coerente com a viscosidade apresentada na literatura. Uma vez que as concentrações analisadas estão entre as concentrações das duas soluções da literatura, isto é, entre a água pura e a solução salina de KCl de 3M de concentração, os valores de viscosidade obtidos pelo modelo Z_a devem estar entre as duas linhas sólidas. Embora as viscosidades das soluções não estejam totalmente dentro do intervalo desejado, ao considerar todas as incertezas no processo de medida e de ajuste, é possível admitir que os valores obtidos para a viscosidade das soluções são razoáveis.

É preciso sublinhar que a viscosidade descrita pelo modelo Z_a é uma viscosidade que depende da frequência, ou seja, $\eta_a(\omega)$. Para obter os valores mostrados na figura 6.10 as frequências foram fixadas nos valores de 150Hz para a solução de 1mM, de 10Hz para 100μM e de 1,5Hz para a concentração de 10μM. Essas frequências fazem parte do regime anômalo da impedância. Essas diferenças nos valores das frequências para cada concentração é justificável, pois ao olhar a parte real da impedância da solução de 1mM é possível perceber que o regime anômalo se estende a frequências da ordem de 10^3Hz. Assim, 150Hz ainda é uma frequência baixa para esse sistema. Para a solução 100μM o regime anômalo cessa a frequências da ordem de 100Hz e a frequência de 10Hz é considerada baixa, já para a concentração de 10μM, as frequências da ordem de 10Hz praticamente não têm mais uma contribuição significativa do comportamento anômalo e, consequentemente, a frequência de 1,5Hz utilizada na viscosidade é considerada baixa.

O comportamento da viscosidade $\eta_a(\omega, T)$ em função da frequência é mostrado na figura 6.11 para as três concentrações de solução de KCl e em função da temperatura.

A figura mostra que quanto maior é a quantidade de íons em uma solução maior é a viscosidade dessa solução. Do ponto de vista da temperatura, as soluções menos concentradas apresentam uma variação maior ao variar a temperatura, ou seja, quanto menor for a concentração, tanto maior será a sensibilidade viscosa com a temperatura.

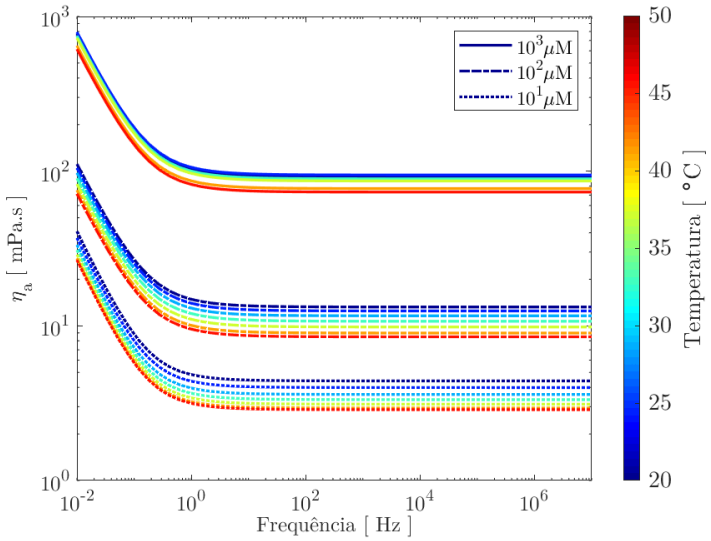


Figura 6.11: Comportamento da viscosidade $\eta_a(\omega)$ em função da frequência para as soluções de cloreto de potássio de 1mM, 100μM e 10μM.

6.5 A Impedância em Função da Temperatura

Recapitulando: os parâmetros, para cada concentração, do modelo eletromecânico de impedância são mantidos fixos ao variar a temperatura, isto é, o número de íons, N, a constante elástica de superfície, k, a constante elástica de interação com o volume, k_p, o expoente fractal, γ, da viscosidade complexa e a massa dos íons oscilantes, m_H. Consequentemente, os parâmetros que se alteram em função da temperatura estão relacionados ao amortecimento, c_1 e c_2. O modelo Z_b apresenta o ajuste teórico coerente com os dados experimentais para o regime de frequências intermediárias e altas, pois só leva em consideração o coeficiente de amortecimento não anômalo que varia em função de temperatura $c_2(T)$. Para o modelo Z_a a curva teórica de impedância concorda com os dados experimentais em todo o intervalo de frequência e os coeficientes de amortecimentos são funções da temperatura, $c_1(T)$ e $c_2(T)$. Da lei de Stokes, sabe-se que os coeficientes de amortecimento estão relacionados com a viscosidade e também são funções da temperatura como apresentados na literatura. Entretanto, os valores apresentados por $\eta_b(T)$ têm uma diferença com relação aos valores de viscosidade esperado. Essa diferença desaparece quando considerada a viscosidade do modelo completo Z_a, isto é, $\eta_a(T)$.

A diminuição da viscosidade de um fluido com o aumento da temperatura é um fato bem conhecido. Um dos modelos de viscosidade para solução aquosa e que depende da temperatura é o modelo exponencial proposto por Reynolds. Em 1886, Osborne Reynolds

buscava interpretar a viscosidade em função da temperatura e usou um decaimento exponencial para ajustar os dados experimentais disponíveis em um pequeno intervalo de temperatura. Isto foi observado por Reynolds ao verificar, em seus experimentos com lubrificantes em rolamentos, que à medida que se acrescentava mais carga sobre o rolamento, a temperatura do lubrificante aumentava e, consequentemente, a sua viscosidade diminuía [72]. A equação empírica de Reynolds para a viscosidade é do tipo

$$\eta_R(T) = \eta' e^{-\alpha T}, \tag{6.4}$$

em que η' é uma viscosidade de referência e o expoente α dita a dependência da vascosidade com a temperatura.

Utilizando a viscosidade apresentada na equação (6.4) é possível reescrever a viscosidade complexa descrita pelo modelo de impedância completo (Eq. 6.1) na forma

$$\eta^{o*}(\omega, T) = \eta_1^o(T)(i\omega)^{\gamma-1} + \eta_2^o(T), \tag{6.5}$$

onde

$$\begin{aligned} \eta_1^o(T) &= A_1 e^{-\frac{T}{T_o}} + A_2, \\ \eta_2^o(T) &= A_3 e^{-\frac{T}{T_o}} + A_4. \end{aligned} \tag{6.6}$$

O expoente é escrito como $\alpha = 1/T_o$. Se os parâmetros A_2 e A_4 forem iguais a zero, as equações (6.6) se reduzem à equação de Reynolds (Eq. 6.4), e é oque acontece com o parâmetro A_4.

Substituindo as equações (6.6) na equação (6.5), tem-se

$$\begin{aligned} \eta^{o*}(\omega, T) &= \left(A_1 e^{-\frac{T}{T_o}} + A_2\right)(i\omega)^{\gamma-1} + \left(A_3 e^{-\frac{T}{T_o}} + A_4\right) \quad \text{ou} \\ \eta^{o*}(\omega, T) &= \left(A_1 (i\omega)^{\gamma-1} + A_3\right) e^{-\frac{T}{T_o}} + A_2 (i\omega)^{\gamma-1} + A_4. \end{aligned} \tag{6.7}$$

Por meio da lei de Stokes pode-se obter o coeficiente de amortecimento a partir da

equação (6.7). Desta forma, tem-se

$$\begin{aligned}\mathscr{C}^*(\omega,T) &= 6\pi r\eta^o(\omega,T),\\ \mathscr{C}^*(\omega,T) &= \left(\mathscr{C}_1 e^{-\frac{T}{T_o}}+\mathscr{C}_2\right)(i\omega)^{\gamma-1}+\left(\mathscr{C}_3 e^{-\frac{T}{T_o}}+\mathscr{C}_4\right),\end{aligned} \tag{6.8}$$

onde r é o raio da partícula, $\mathscr{C}_1 = 6\pi r A_1$, $\mathscr{C}_2 = 6\pi r A_2$, $\mathscr{C}_3 = 6\pi A_3$ e $\mathscr{C}_4 = 6\pi r A_4$. A equação (6.8) ainda pode ser escrita de forma simplificada, isto é,

$$\mathscr{C}^*(\omega,T) = \mathscr{C}_A(T)\,(i\omega)^{\gamma-1}+\mathscr{C}_B(T) \tag{6.9}$$

em que

$$\begin{aligned}\mathscr{C}_A(T) &= \mathscr{C}_1 e^{-\frac{T}{T_o}}+\mathscr{C}_2,\\ \mathscr{C}_B(T) &= \mathscr{C}_3 e^{-\frac{T}{T_o}}+\mathscr{C}_4.\end{aligned} \tag{6.10}$$

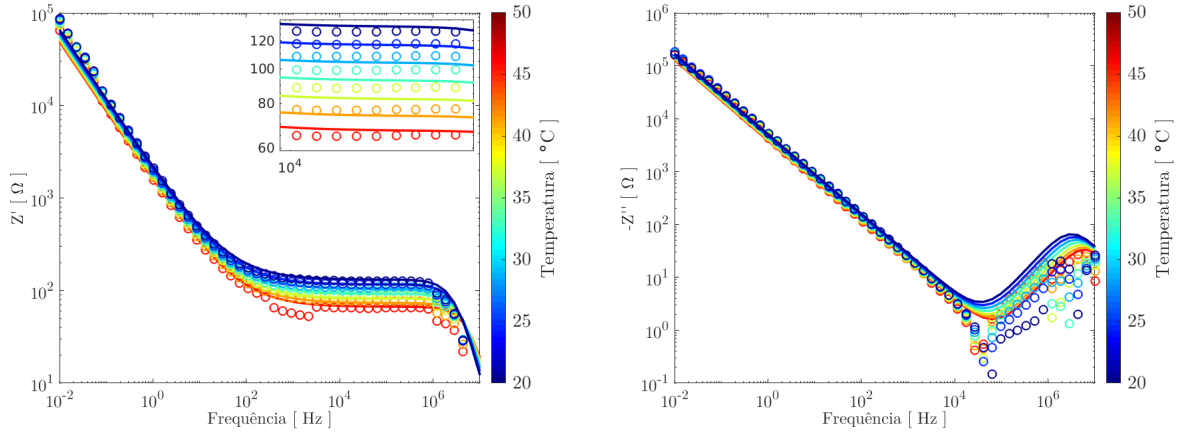
A equação (6.9) para $\mathscr{C}^*$ é uma reescritura do coeficiente de amortecimento complexo c^*, em que o coeficiente de amortecimento anômalo, $c_1(T)$, toma a forma $\mathscr{C}_A(T)$; consequentemente, a viscosidade η_1 torna-se $\eta_1^o(T)$, e o coeficiente de amortecimento não anômalo $c_2(T)$ passa a ser $\mathscr{C}_B(T)$, de modo que a viscosidade η_2 torna-se $\eta_2^o(T)$. Desta forma, pode-se reescrever o modelo completo de impedância, $Z_a(\omega)$, agora com a dependência explícita da temperatura

$$\begin{aligned}O(\omega,T) &= i\omega m_H+\mathscr{C}^*(\omega,T)+\frac{k}{i\omega},\\ P(\omega,T) &= \frac{1}{O(\omega,T)}+\frac{i\omega}{k_p},\\ Z(\omega,T) &= \varphi_N\frac{1}{P(\omega,T)}.\end{aligned} \tag{6.11}$$

Após a reanálise dos parâmetros de ajuste em função da temperatura, foi observado que $\mathscr{C}_4$ deve ser nulo. Assim, ao escrever c^* como sendo $\mathscr{C}^*$, trocam-se dois parâmetros que variam com o aumento da temperatura da solução, c_1 e c_2, por três parâmetros, $\mathscr{C}_1$, $\mathscr{C}_2$ e $\mathscr{C}_3$. Esta troca parece não ser vantajosa; entretanto, deve-se observar que os três parâmetros de $\mathscr{C}^*$ agora são constantes ao variar da temperatura, isto é, uma vez encontrados, é possível obter o espectro de impedância para outras temperaturas somente alterando o valor de T no modelo de impedância da equação (6.11).

Utilizando o modelo de impedância apresentado na equação (6.11) é possível obter um novo ajuste dos dados experimentais das três soluções de cloreto de potássio. Uma vez que o modelo $Z(\omega, T)$ (ou Z_T) é uma reescritura do modelo Z_a alterando somente os coeficientes de amortecimento, os outros parâmetros não se alteram, isto é, o número de íons, N, a constante elástica de superfície, k, a constante elástica de interação com o volume, k_p, e a massa da partícula oscilante, m_H, serão mantidos como tais para cada concentração. O expoente fractal γ, por sua vez, está incluso no coeficiente de amortecimento complexo, c^*, e, consequentemente, em $\mathscr{C}^*$; entretanto, ele também não se altera com a temperatura.

À vista disso, os ajustes teóricos obtidos para as soluções serão apresentados a seguir. O espectro de impedância da solução de concentração de 1mM é mostrado nas figuras 6.12 e 6.12b, sendo respectivamente a parte real e imaginária.



(a) (b)

Figura 6.12: Parte real (a) e imaginária (b) do espectro de impedância da solução de aquosa de KCl de concentração 1mM obtida com o modelo Z_T.

Tanto na parte imaginária quanto na parte real a curva teórica descreve muito bem os três regimes da impedância, baixas, médias e altas frequências. Ao comparar o ajuste obtido com o do modelo Z_a (Fig. 6.1a e 6.1b), é difícil notar as diferenças entre as duas curvas teóricas; ademais, essa comparação se estende para as outras soluções.

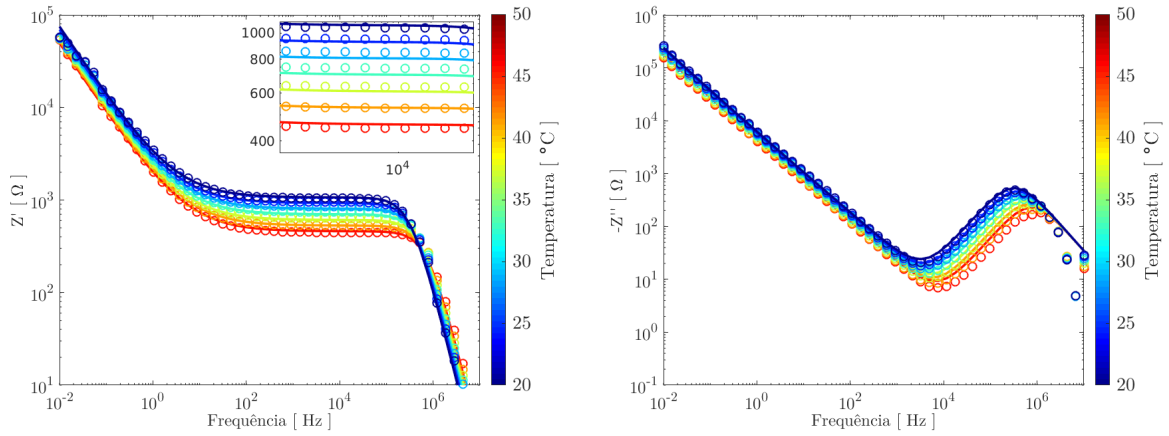
A tabela 6.5 mostra os parâmetros para o modelo Z_T, lembrando que a única variável agora é a temperatura da solução.

Com relação à solução de concentração 100μM, o ajuste teórico do espectro de impedância é apresentado nas figuras 6.13a e 6.13b (parte real e imaginária respectivamente). As curvas teóricas descritas pelo modelo Z_T descrevem muito bem os dados experimentais

Tabela 6.5: Parâmetros do modelo de impedância Z_T para as soluções salinas de concentração 1mM, 100μM e 10μM, a massa da partícula oscilante é $m_H = 27,201 \times 10^{-26}$kg para as três soluções.

Parâmetros	1 mM	100 μM	10 μM
$\mathscr{C}_1$ [kg/s] $\times 10^{-11}$	38,19	6,29	2,44
$\mathscr{C}_2$ [kg/s] $\times 10^{-11}$	19,25	2,26	0,92
$\mathscr{C}_3$ [kg/s] $\times 10^{-12}$	4,56	4,73	6,98
T_o [°C]	35,79	32,4	20,4
k [N/m] $\times 10^{-12}$	13,6	8,9	0,9
k_p [N/m] $\times 10^{-6}$	48,7	48,9	1,8
N $\times 10^{15}$	180,0	22,0	6,9
γ	0,25	0,25	0,21

do espectro de impedância da solução de concentração 100μM para todas as temperaturas. Os parâmetros encontrados para esta solução estão também na tabela 6.5.

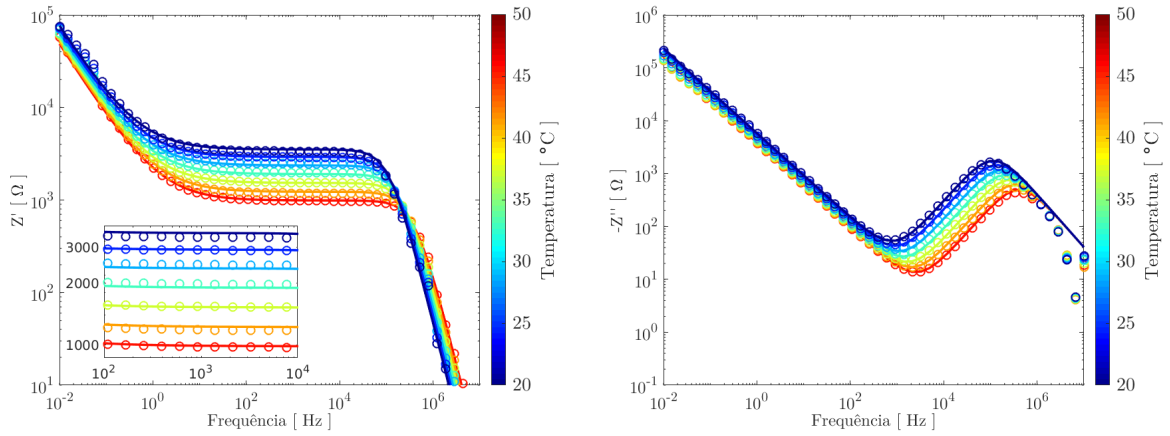


(a) (b)

Figura 6.13: Parte real (a) e imaginária (b) do espectro de impedância em companhia do ajuste teórico obtido com o modelo Z_T para a solução de concentração 100μM.

A solução de concentração 10μM tem as curvas teóricas e experimentais da parte real do espectro de impedância exibidas na figura 6.14 e a parte imaginária na figura 6.14b,

onde é possível observar que houve uma ótima convergência das curvas teóricas com as curvas experimentais em todas as temperaturas. Os parâmetros encontrados para solução de concentração 10μM também estão apresentados na tabela 6.5.



(a) (b)

Figura 6.14: Ajuste teórico obtido com o modelo Z_T para a parte real (a) e imaginária (b) do espectro de impedância da solução de concentração 10μM.

Para as três concentrações, o ajuste teórico com o modelo Z_T é praticamente idêntico ao ajuste obtido com o modelo Z_a.

Referente aos novos parâmetros relacionados ao coeficiente de amortecimento complexo $\mathscr{C}^*$, o parâmetro T_o é diretamente proporcional à concentração da solução e indica o quão rápido a exponencial ($e^{-\frac{T}{T_o}}$) decai com o aumento da temperatura (Tab. 6.5), isto é, quanto menor for T_o mais rápido o valor da exponencial decai com o aumento da temperatura. Em outras palavras, o decaimento da exponencial é tanto maior quanto menor a concentração da solução.

Os parâmetros $\mathscr{C}_1$ e $\mathscr{C}_2$ são diretamente proporcionais à concentração da solução, como era de se esperar, pois estes dois parâmetros estão relacionados ao "antigo" c_1 (Eq. 6.10) e como foi dito na seção 6.3, c_1 é diretamente proporcional a concentração da solução.

O "antigo" c_2 é escrito em termos dos parâmetros $\mathscr{C}_3$, lembrando que o parâmetro $\mathscr{C}_4$ é igual a zero para todas as concentrações (Eq. 6.10). O parâmetro $\mathscr{C}_3$ é inversamente proporcional à concentração. Entretanto, os valores têm a mesma ordem de grandeza e são próximos. Ao olhar para $\mathscr{C}_B = \mathscr{C}_3 e^{-\frac{T}{T_o}}$, percebe-se que o decaimento com o aumento da temperatura é maior para as concentrações menores, como era esperado, pois $\mathscr{C}_B$ está relacionado com c_2, e seu comportamento em função da temperatura foi discutido na seção 6.3.

Do ponto de vista da viscosidade, os comentários são praticamente os mesmos, pois a viscosidade é igual ao coeficiente de amortecimento a menos de um fator $(1/6\pi r)$. Entretanto, há um comentário a ser feito com relação ao termo de viscosidade não anômala η_2^o, pois o termo A_4 é igual a zero. Logo, η_2^o se reduz à equação (6.4) proposta por Reynolds.

A figura 6.15 mostra o valor absoluto da viscosidade complexa $\eta^{o*}(\omega, T)$ para as três soluções de cloreto de potássio analisadas em companhia da viscosidade da água e da solução de KCl obtidos na literatura. A frequência foi mantida constante com valor de 150Hz para a concentração de 1mM, de 9,82Hz para concentração de 100μM e de 1,66Hz para a concentração de 10μM e estes valores estão muito próximos do valores apresentados para a viscosidade η_a na seção 6.4.

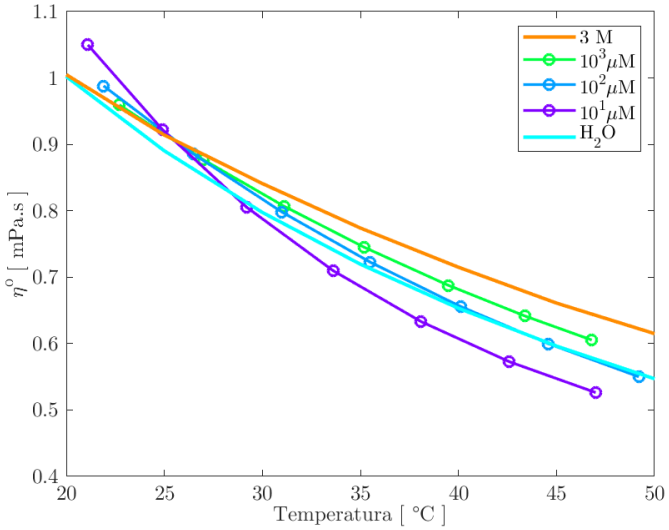


Figura 6.15: Viscosidade das soluções de cloreto de potássio com concentrações 1mM, 100μM e 10μM obtida com o modelo Z_T junto com a viscosidade da água e da solução de KCl a 3M disponíveis na literatura.

As viscosidades em função da temperatura obtidas com o modelo Z_T para as três concentrações analisadas apresentam um decaimento maior com o aumento da temperatura para as menores concentrações, como esperado. Ao se comparar a viscosidade obtida com o modelo Z_a, figura 6.10, é perceptível que houve uma melhora significativa na descrição da viscosidade com o modelo Z_T sem perder a qualidade dos ajuste teórico dos dados experimentais de EI.

Conclusões

Este trabalho inicialmente se ocupou de uma análise da remodelagem proposta por Silva e colaboradores [14, 15] para o modelo eletromecânico, iniciado por Sanabria e Miller [5], que considera as alterações na viscosidade da solução em função da frequência. Os autores partiram da ideia do movimento difusivo das partículas nas vizinhanças da superfície do eletrodo e utilizaram a relação de Einstein-Smoluchowski para obter uma relação direta entre o coeficiente de difusão e a viscosidade da solução. A variação na resposta de impedância ocorre principalmente nas proximidades da parede do eletrodo, onde a viscosidade aumenta em consequência do acúmulo de partículas, diferentemente do restante do volume, que tem uma concentração menor de partículas.

Graças à compreensão e às modificações realizadas no algoritmo de ajuste, foi possível ajustar uma grande quantidade de dados e de diferentes maneiras. Isto possibilitou realizar análises detalhadas do papel de cada elemento do modelo eletromecânico, como número de íons, N, a constante de amortecimento, c_2, a constante elástica de superfície, k, o coeficiente de amortecimento anômalo e a constante elástica que representa a interação com o volume.

O elemento de amortecimento anômalo é responsável por descrever a alteração na viscosidade da solução próximo à superfície, representado por $c_1(i\omega)^{\gamma-1}$. O comportamento deste elemento no modelo se mostra relevante a frequências baixas, onde os efeitos de superfície se manifestam significativamente, e é essencial para descrever o espectro de impedância experimental das soluções salinas analisadas.

Além da viscosidade que varia em função da frequência, os autores propuseram uma interação entre a partícula, que oscila próximo à superfície, com o restante do volume da amostra, representado por uma constante elástica, k_p. Esta interação influencia no comportamento da impedância teórica a altas frequências, se fazendo necessária e de extrema importância para que o modelo descreva os dados experimentais de EI a altas

frequências.

Ao analisar a impedância em função da temperatura, o modelo eletromecânico sem a contribuição de c_1 (tratado como modelo Z_b) apresenta uma ótima convergência com os dados experimentais no regime de frequências intermediárias e altas, porém a baixas frequências a convergência não existe. Quando esta analise é feita considerando todos os elementos do modelo (apresentado como Z_a), tanto o ajuste teórico do espectro de impedância experimental quanto a viscosidade da solução apresentam valores muito bons.

O modelo Z_a descreve muito bem as curvas de impedância em todas as temperaturas variando somente os coeficientes de amortecimento e consequentemente a viscosidade da solução. Por meio da equação de Reynolds é possível descrever a viscosidade em função da temperatura, obtida pelo modelo de impedância das soluções analisadas. Isto posto, possibilita uma reescritura do modelo Z_a agora em termos da temperatura, obtendo o modelo Z_T.

A qualidade do ajuste teórico obtido com Z_T permanece muito boa, como a do modelo Z_a. Entretanto, uma vez obtidos os parâmetros de ajuste para uma temperatura da solução é possível obter um ajuste para outras temperaturas somente alterando a variável referente a temperatura. Ademais, mesmo Z_T não sendo um modelo destinado a obter o ajuste da viscosidade, ele apresenta um resultado muito satisfatório comparado com a literatura.

A equação de Reynolds utilizada para reescrever o modelo Z_a é uma das varias expressões propostas na literatura para descrever a viscosidade de fluidos em função da temperatura. As próximas pesquisas serão desenvolvidas para dar continuidade a este trabalho, por exemplo, realizando-se medidas de EI para outras soluções salinas, como NaCl, $CaCl_2$ e $MgCl_2$. Também serão analisados outros modelos de interpretação da viscosidade em função da temperatura como o de Arrhenius ou Fulcher [72], verificando a qualidade dos ajustes e também a existência de um intervalo limite de temperatura em que o modelo concorda com os dados experimentais.

Referências Bibliográficas

[1] D. Chinaglia, G. Gozzi, R. Alfaro, and R. Hessel, "Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino," *Revista Brasileira de Ensino de Física*, pp. 4504–1, 2008.

[2] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. Wiley-Interscience, 03 2005.

[3] T. M. de Andrade, "Análise de modelos teóricos em fluídos iônicos via espectroscopia de impedância," Master's thesis, Universidade Estadual de Maringá, 2016.

[4] J. R. Macdonald, "Impedance spectroscopy," *Annals of Biomedical Engineering*, vol. 20, pp. 289–305, may 1992.

[5] H. Sanabria and J. H. Miller, "Relaxation processes due to the electrode-electrolyte interface in ionic solutions," *Physical Review E*, vol. 74, 11 2006.

[6] K. S. Cole and R. H. Cole, "Dispersion and absorption in dielectrics i. alternating current characteristics," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 9, p. 341 to 351, 04 1941.

[7] D. W. Davidson and R. H. Cole, "Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, andn-propanol," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 19, p. 1484 to 1490, 12 1951.

[8] S. Havriliak and S. Negami, "A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers," *Polymer*, vol. 8, 01 1967.

[9] J. C. Dyre, "The random free-energy barrier model for ac conduction in disordered solids," *Journal of Applied Physics*, vol. 64, p. 2456 to 2468, 09 1988.

[10] R. F. Bianchi, G. F. L. Ferreira, C. M. Lepienski, and R. M. Faria, "Alternating electrical conductivity of polyaniline," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 110, p. 4602 to 4607, 03 1999.

[11] G. Gozzi, D. L. Chinaglia, T. F. Schmidt, L. Walmsley, C. J. L. Constantino, A. E. Job, L. F. Santos, and O. N. Oliveira, "Electric characterization of a hybrid composite based on poma/p(vdf-trfe)/zn2sio4:mn using impedance spectroscopy," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39, p. 3888 to 3894, 08 2006.

[12] G. Barbero and L. R. Evangelista, *Adsorption Phenomena and Anchoring Energy in Nematic Liquid Crystals*. 07 2005.

[13] F. C. M. Freire, G. Barbero, and M. Scalerandi, "Electrical impedance for an electrolytic cell," *Physical Review E*, vol. 73, 05 2006.

[14] A. E. T. Silva, T. M. Andrade, and F. C. M. Freire, "Overdamped oscillator model with a complex viscosity to interpret impedance spectroscopy data," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, p. 24557 to 24561, 10 2017.

[15] F. Freire and T. Andrade, "Surface-like over-damped oscillator model to interpret impedance spectroscopy data," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 778, 10 2016.

[16] O. G. Martinsen and S. Grimnes, *Bioimpedance and Bioelectricity Basics*. Academic press, 08 2011.

[17] V. F. Lvovich, *Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena*. Wiley, 07 2012.

[18] K. Machado, *Teoria do eletromagnetismo*. Ponta Grossa: UEPG, 2006.

[19] J.-B. Jorcin, M. E. Orazem, N. Pébère, and B. Tribollet, "CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy," *Electrochimica Acta*, vol. 51, pp. 1473–1479, jan 2006.

[20] A. E. T. da Silva, "Modelo do oscilador eletro-mecânico com viscosidade complexa na interpretação da espectroscopia de impedância," Master's thesis, Universidade Estadual de Maringá, 2018.

[21] H. Fricke, "XXXIII.the theory of electrolytic polarization," *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 14, pp. 310–318, aug 1932.

[22] A. Lasia, "Electrochemical impedance spectroscopy and its applications," in *Modern Aspects of Electrochemistry*, pp. 143–248, Kluwer Academic Publishers.

[23] G. Brug, A. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, and J. Sluyters, "The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element," *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, vol. 176, no. 1-2, pp. 275–295, 1984.

[24] P. Zoltowski, "On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behaviour," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 443, pp. 149–154, feb 1998.

[25] D. Mandler, "Fritz scholz (ed.): Electroanalytical methods. guide to experiments and applications," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 398, no. 7, pp. 2771–2772, 2010.

[26] A. J. Bard, L. R. Faulkner, J. Leddy, and C. G. Zoski, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, vol. 2. wiley New York, 1980.

[27] J. D. Jackson, *Classical electrodynamics*. 10 1975.

[28] L. R. Evangelista, E. K. Lenzi, G. Barbero, and J. R. Macdonald, "Anomalous diffusion and memory effects on the impedance spectroscopy for finite-length situations," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 23, p. 485005 to, 11 2011.

[29] P. A. da Costa Filho and R. J. Poppi, "Algoritmo genético em química," *Química Nova*, vol. 22, no. 3, p. 405, 1999.

[30] E. G. de Lacerda and A. de Carvalho, "Introdução aos algoritmos genéticos," *Sistemas inteligentes: aplicaçoes a recursos hıdricos e ciências ambientais*, vol. 1, pp. 99–148, 1999.

[31] J. Holland, "Adaptation in natural and artificial systems: an introductory analysis with application to biology," *Control and artificial intelligence*, 1975.

[32] "Como aumentar a velocidade de aplicações matlab® - video - matlab." `https://www.mathworks.com/videos/speeding-up-matlab-applications-82419.html`. (Accessed on 03/02/2019).

[33] "Pré-alocação - matlab & simulink." https://www.mathworks.com/help/matlab/matlab_prog/preallocating-arrays.html. (Accessed on 03/02/2019).

[34] "Vetorização - matlab & simulink." https://www.mathworks.com/help/matlab/matlab_prog/vectorization.html. (Accessed on 03/02/2019).

[35] O. M. M. de Faria Oliveira, K. S. Junior, and E. T. M. Schlünzen, *QUÍMICA COLECÇÃO TEMAS DE FORMAÇÃO VOLUME 3*. 2014.

[36] S. d. F. B. T. Ione Maria F de Oliveira, Maria José de S F da Silva, "Fundamentos de química analítica," 2009.

[37] J. E. Brady and G. E. Humiston, *Química Geral. vol. 1.* 1986.

[38] B. Hribar, N. T. Southall, V. Vlachy, and K. A. Dill, "How ions affect the structure of water," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, p. 12302 to 12311, 10 2002.

[39] A. Geiger and D. Paschek, "Water, properties of," 05 2008.

[40] E. Brini, C. J. Fennell, M. Fernandez-Serra, B. Hribar-Lee, M. Lukšič, and K. A. Dill, "How water's properties are encoded in its molecular structure and energies," *Chemical Reviews*, vol. 117, p. 12385 to 12414, 09 2017.

[41] Y. Marcus, "Thermodynamics of solvation of ions. part 5.—gibbs free energy of hydration at 298.15 k," *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, vol. 87, p. 2995 to 2999, 1991.

[42] O. Y. Samoilov, "A new approach to the study of hydration of ions in aqueous solutions," *Discussions of the Faraday Society*, vol. 24, pp. 141–146, 1957.

[43] K. A. Dill, T. M. Truskett, V. Vlachy, and B. Hribar-Lee, "Modeling water, the hydrophobic effect, and ion solvation," *Annu. Rev. Biophys. Biomol. Struct.*, vol. 34, pp. 173–199, 2005.

[44] G. Hummer, L. R. Pratt, and A. E. Garcia, "Free energy of ionic hydration," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, no. 4, pp. 1206–1215, 1996.

[45] L. Yang, Y. Fan, and Y. Q. Gao, "Differences of cations and anions: Their hydration, surface adsorption, and impact on water dynamics," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 115, no. 43, pp. 12456–12465, 2011.

[46] K. D. Collins, "Charge density-dependent strength of hydration and biological structure," *Biophysical journal*, vol. 72, no. 1, pp. 65–76, 1997.

[47] Y. Marcus, "Effect of ions on the structure of water: Structure making and breaking," *Chemical Reviews*, vol. 109, p. 1346 to 1370, 03 2009.

[48] E. Vinogradov, P. Smirnov, and V. Trostin, "Structure of hydrated complexes formed by metal ions of groups i—iii of the periodic table in aqueous electrolyte solutions under ambient conditions," *Russian chemical bulletin*, vol. 52, no. 6, pp. 1253–1271, 2003.

[49] A. Novikov, M. Rodnikova, V. Savostin, and O. Sobolev, "The study of hydration effects in aqueous solutions of licl and cscl by inelastic neutron scattering," *Journal of molecular liquids*, vol. 82, no. 1-2, pp. 83–104, 1999.

[50] A. Tongraar, K. R. Liedl, and B. M. Rode, "Born- oppenheimer ab initio qm/mm dynamics simulations of na+ and k+ in water: From structure making to structure breaking effects," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 102, no. 50, pp. 10340–10347, 1998.

[51] H. H. Loeffler and B. M. Rode, "The hydration structure of the lithium ion," *The Journal of chemical physics*, vol. 117, no. 1, pp. 110–117, 2002.

[52] H. Du, J. C. Rasaiah, and J. D. Miller, "Structural and dynamic properties of concentrated alkali halide solutions: a molecular dynamics simulation study," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, no. 1, pp. 209–217, 2007.

[53] W. Rudolph, M. H. Brooker, and C. C. Pye, "Hydration of lithium ion in aqueous solutions," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, no. 11, pp. 3793–3797, 1995.

[54] S. H. Lee and J. C. Rasaiah, "Molecular dynamics simulation of ion mobility. 2. alkali metal and halide ions using the spc/e model for water at 25 °c†," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, p. 1420 to 1425, 01 1996.

[55] R. Mancinelli, A. Botti, F. Bruni, M. Ricci, and A. Soper, "Hydration of sodium, potassium, and chloride ions in solution and the concept of structure maker/breaker," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, no. 48, pp. 13570–13577, 2007.

[56] J. A. White, E. Schwegler, G. Galli, and F. Gygi, "The solvation of na+in water: First-principles simulations," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 113, p. 4668 to 4673, 09 2000.

[57] B. Tanganov, "About sizes of the hydrated salt ions–the components of sea water," *European Journal of Natural History*, no. 1, pp. 36–37, 2013.

[58] A. K. Soper and K. Weckström, "Ion solvation and water structure in potassium halide aqueous solutions," *Biophysical chemistry*, vol. 124, no. 3, pp. 180–191, 2006.

[59] Y. Kameda, R. Takahashi, T. Usuki, and O. Uemura, "Hydration structure of scn- in concentrated aqueous sodium thiocyanate solutions," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 67, no. 4, pp. 956–963, 1994.

[60] M. Bernal-Uruchurtu and I. Ortega-Blake, "A refined monte carlo study of mg2+ and ca2+ hydration," *The Journal of chemical physics*, vol. 103, no. 4, pp. 1588–1598, 1995.

[61] F. C. Lightstone, E. Schwegler, R. Q. Hood, F. Gygi, and G. Galli, "A first principles molecular dynamics simulation of the hydrated magnesium ion," *Chemical Physics Letters*, vol. 343, no. 5-6, pp. 549–555, 2001.

[62] C. C. Pye and W. Rudolph, "An ab initio and raman investigation of magnesium (ii) hydration," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 102, no. 48, pp. 9933–9943, 1998.

[63] A. Tongraar, K. R. Liedl, and B. M. Rode, "Solvation of ca2+ in water studied by born- oppenheimer ab initio qm/mm dynamics," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 101, no. 35, pp. 6299–6309, 1997.

[64] C. F. Schwenk, H. H. Loeffler, and B. M. Rode, "Dynamics of the solvation process of ca2+ in water," *Chemical physics letters*, vol. 349, no. 1-2, pp. 99–103, 2001.

[65] F. M. Floris, M. Persico, A. Tani, and J. Tomasi, "Hydration shell structure of the calcium ion from simulations with ab initio effective pair potentials," *Chemical physics letters*, vol. 227, no. 1-2, pp. 126–132, 1994.

[66] Y. S. Badyal, A. C. Barnes, G. J. Cuello, and J. M. Simonson, "Understanding the effects of concentration on the solvation structure of ca2+ in aqueous solution. ii: Insights into longer range order from neutron diffraction isotope substitution," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 108, no. 52, pp. 11819–11827, 2004.

[67] J. C. Rasaiah and R. Lynden–Bell, "Computer simulation studies of the structure and dynamics of ions and non–polar solutes in water," *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 359, p. 1545 to 1574, 08 2001.

[68] P. Atkins and J. de Paula, *Physical Chemistry.* 03 2006.

[69] L. Korson, W. Drost-Hansen, and F. J. Millero, "Viscosity of water at various temperatures," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 73, no. 1, pp. 34–39, 1969.

[70] "Viscosity of water," nov 2018.

[71] M. Afzal, M. Saleem, and M. Tariq Mahmood, "Temperature and concentration dependence of viscosity of aqueous electrolytes from 20 to 50 oc: chlorides of na+, k+, mg2+, ca2+, ba2+, sr2+, co2+, ni2+, cu2+, and cr3+," *Journal of chemical and engineering data*, vol. 34, no. 3, pp. 339–346, 1989.

[72] C. J. Seeton, "Viscosity–temperature correlation for liquids," *Tribology Letters*, vol. 22, p. 67 to 78, 04 2006.