

Universidade Estadual de Maringá Centro de Ciências Exatas Departamento de Física

Dissertação de Mestrado

Modelo do Oscilador Eletro-Mecânico com Viscosidade Complexa na Interpretação da Espectroscopia de Impedância

Acadêmico: Arthur Ernandes Torres da Silva

Orientador: Prof. Dr. Fernando Carlos Messias Freire

Maringá, Maio de 2018



Universidade Estadual de Maringá Centro de Ciências Exatas Departamento de Física

Dissertação de Mestrado

Modelo do Oscilador Eletro-Mecânico com Viscosidade Complexa na Interpretação da Espectroscopia de Impedância

Dissertação de mestrado submetida 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

Acadêmico: Arthur Ernandes Torres da Silva

Orientador: Fernando Carlos Messias Freire

Maringá, Maio de 2018

SUMÁRIO

\mathbf{A}	gradecimentos	iii	
R	esumo	v	
A	bstract	vi	
1 Introdução			
2	Espectroscopia de impedância	7	
	2.1 Circuitos de corrente alternada		
	2.1.1 Circuito resistivo	10	
	2.1.2 Circuito capacitivo \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots \ldots	10	
	2.1.3 Circuito indutivo	12	
	2.2 Impedância de circuitos	13	
	2.2.1 Circuito RLC	15	
	2.3 Análises e respostas da impedância	18	
	2.3.1 Reações eletroquímicas no estudo da impedância	18	
	2.4 Elemento de fase constante (CPE)	21	
3	Modelos para a interpretação da impedância elétrica	23	
	3.1 Modelos circuitais	23	
	3.2 Modelo eletro-mecânico: Oscilador harmônico e forçado	25	
	3.3 Modelo modificado eletro-mecânico: Oscilador harmônico e forçado	29	
4	Oscilador eletro-mecânico com viscosidade complexa	33	
-	4.1 Equação de difusão	34	
	4.2 Viscosidade fractal	38	
	4.3 Modelo eletro-mecânico com viscosidade complexa	40	
F	Análica qualitativa da madala	45	
0	5.1 Variando a massa do íon	40 45	
	5.2 Variando a massa do 1011		
	5.2 Variando o coenciente de viscosidade não linear.	40	
	5.5 variando a potencia da viscosidade nao-intear.	41	
	J.4 VAHAHQO O COENCIENTE IMEAI DE VISCOSIDADE,	49	

	$5.5 \\ 5.6$	Variando a constante elástica de superfície	$\begin{array}{c} 50 \\ 50 \end{array}$		
6	Con	Conclusões e Perspectivas 52			
\mathbf{A}	Con	ceitos fundamentais	55		
	A.1	Frequência fracionária	55		
	A.2	Impedância Vs. Amortância	56		
		A.2.1 Circuito capacitivo	56		
		A.2.2 Sistema massa-mola	56		
		A.2.3 Circuito indutivo	57		
		A.2.4 Sistema forçado	57		
		A.2.5 Circuito resistivo	58		
		A.2.6 Sistema amortecido	58		
		A.2.7 Circuito RLC	59		
		A.2.8 Sistema completo	59		
В	Visc	osidade	60		
С	Info	rmações experimentais	66		
Re	eferêr	acias Bibliográficas	68		

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus, pela minha vida, por me trazer força e coragem nos momentos difíceis, e a Nossa Senhora que iluminou meu caminho.

Aos meus pais, Aluizio e Cidinha, pelo apoio incondicional ao longo da minha jornada.

À minha namorada, Vanessa, pelo infinito amor, carinho e paciência. Por ser a minha maior fonte de inspiração e exemplo.

Ao Prof. Dr. Fernando Carlos Messias Freire, pelo suporte ao longo do meu trabalho e por tudo o que me ensinou.

Aos meus colegas da pós graduação, sem citar nomes, pois são muitos e não gostaria de esquecer ninguém. No entanto, em especial, gostaria de agradecer aos que frequentam a sala 09, sem dúvidas vocês são os físicos mais loucos que já conheci.

Aos amigos que posso certamente chamá-los de irmãos: Roger, Barbosa, Trautwein, Adriel e Eduardo.

Aos meus colegas Thiago, pela grande ajuda na pesquisa, e Rafhael, o melhor parceiro de laboratório.

A todos os professores do departamento de física da UEM que contribuiram para a minha formação.

Aos meus amigos de convivência Lucas, Pedro e Guilherme.

À Capes, pelo suporte financeiro.

"Se eu vi mais longe, foi por estar sobre ombros de gigantes."

Isaac Newton, 5 de Fevereiro de 1676

RESUMO

Fluidos e sólidos podem ser caracterizados do ponto de vista elétrico e a principal técnica para tal é a espectroscopia de impedância. Na literatura, para interpretar teoricamente os dados de espectroscopia de impedância, existem alguns modelos que são mais usados, dentre eles os modelos circuitais e os modelos de difusão iônica. Recentemente, foi proposta uma nova interpretação pensando no modelo mecânico do oscilador harmônico amortecido e forçado. O nosso modelo é uma variação deste, mas que explora aspectos de viscosidade complexa, o qual leva em conta o comportamento difusivo normal e anômalo para íons que se movimentam próximos à superfície condutora do porta-amostra. O resultado desse modelo é satisfatório, principalmente no regime de baixas frequências e, além disso, com o uso de um fator de proporcionalidade, é possível obter uma analogia direta com um modelo circuital. Neste trabalho, vamos apresentar e explorar as diversas variáveis desse novo modelo, comentando e comparando com os modelos já existentes.

Palavras-chave: Espectroscopia de impedância, oscilador eletro-mecânico, viscosidade.

ABSTRACT

Fluids and solids can be characterized from the electrical point of view and the main technical for this is impedance spectroscopy. In the literature, to interpret theoretically the impedance spectroscopy data, there are some of the models that are most used, such as circuit models and ion diffusion models. Recently, a new interpretation was proposed about the overdamped oscillator model. Our model is a variation of this, but that explores aspects of complex viscosity, which takes into account the normal and anomalous diffusive behavior for ions moving near the conducting surface of the sample hold. The result of this model is satisfactory mainly in the low frequencies and, moreover, with the use of a proportionality factor, it is possible to obtain a direct analogy with a circuit model. In this framework we will present and explore the various variables of this new model, commenting and comparing with existing models.

Keywords: Impedance spectroscopy, electro-mechanical model, viscosity.

LISTA DE FIGURAS

1.1	Célula eletrolítica usada para medidas experimentais de espectroscopia de	
	impedância	4
2.1	Diagrama da impedância complexa Z	8
2.2	(a) ilustra o circuito composto apenas por uma fonte de corrente alternada e um	
	resistor. (b) é o diagrama de fasores do circuito resistivo	10
2.3	(a) representa um circuito puramente capacitivo. (b) é o diagrama do circuito	
	capacitivo.	11
2.4	(a) mostra um circuito composto apenas por um indutor e uma fonte externa	
	oscilatória. (b) é o diagrama de fasores do circuito indutivo	12
2.5	(a) representa um circuito RLC em série. (b) uma associação em paralelo. $\ .\ .$	15
2.6	As figuras 2.6(a) e a 2.6(b) referem-se a parte real e imaginária da impedância	
	de um circuito RLC em série com $R=3\times 10^6~\Omega, C=3\times 10^{-5}~{\rm F}$ e $L=3\times 10^{-3}$	
	H	16
2.7	Os gráficos 2.7(a) e 2.7(b) são as curvas da parte real e imaginária de um circuito	
	RLC em paralelo com $R = 60 \ \Omega, C = 3 \times 10^{-8}$ F e $L = 3 \times 10^{-4}$ H	17
2.8	A figura ilustra a distribuição das partículas na dupla camada. Também mostra	
	os íons solvatados, como acontece por exemplo em uma solução de água e sal. $\ $.	20
2.9	Associação da resistência da solução ${\cal R}_s$ em série com a capacitância da dupla	
	camada C_{dp}	20
2.10	Circuito representativo que leva em conta as reações faradáicas nos eletrodos $$.	20
2.11	Esquema circuital conhecido como circuito de Randles	21
3.1	Gráfico da condutância ${\cal G}$ (linha vermelha) e da susceptância ${\cal B}$ (linha azul) em	
	função do log(f). A curva contínua é a do modelo circuital da expressão 3.1.	
	Reprodução autorizada por [Freire and Andrade, 2016].	24

3.2	Gráfico da condutância ${\cal G}$ (curva pontilhada vermelha) e da susceptância ${\cal B}$
	(curva pontilhada azul) em função $\log(f).$ A linha contínua é a curva teórica do
	modelo circuital da Eq. 3.2 e as curvas seccionadas são os dados experimentais.
	Reprodução autorizada por [Freire and Andrade, 2016]
3.3	Circuito equivalente para explicar a presença da dupla camada, segundo Sanabria
	[Sanabria and Miller Jr, 2006]
3.4	Gráfico da condutância e da susceptância em função do $\log(f)$ como feito ante-
	riormente nas figuras 3.1 e 3.2. A linha contínua é a curva prevista pelo modelo
	mecânico. Reprodução autorizada por [Freire and Andrade, 2016]
3.5	Modelo modificado do análogo mecânico. (a) Mostra uma oscilação de um único
	íon na superície do eletrodo. (b) A teoria mecânica modificada com o acopla-
	mento de mais uma mola. (c) Para melhor explicar os efeitos de superfície são
	acrescentados mais elementos oscilantes [Freire and Andrade, 2016]
3.6	A condutância G representada em vermelho e a susceptância B em azul. A linha
	sólida representa os dados teóricos do modelo mecânico modificado. Para os da-
	dos usados, $\beta = 4.5 \times 10^{18} {\rm C/m}$. Reprodução autorizada por [Freire and Andrade, 2016]
4 1	
4.1	Ion de carga q e massa m oscilando proximo a superficie condutora. A constante
4.0	elastica e representada por $k \in c$ e o termo de viscosidade
4.2	Dados experimentais da agua Milli-Q. A linha solida representa a curva pre-
	vista teoricamente pela Eq. 4.49. A cor vermelha representa a parte real da
4.0	impedância e a azul a parte imaginária
4.3	Modelo do oscilador com o termo de viscosidade complexa e uma constante
	elástica k_p , adicional, representando o termo de interação da carga com o volume
	[Silva et al., 2017]
4.4	Modelo circuital com o CPE e, em paralelo, um capacitor de capacitância C_p ,
	as vezes chamado de capacitor geométrico
4.5	Gráfico da parte real (em vermelho) e da parte imaginária (em azul) da impe-
	dância. A linha contínua é o resultado do ajuste com o modelo teórico circuital
	da Eq. 4.56
5.1	Parte real da impedância. A diferença só é manifestada à altas frequências 46
5.2	No regime de altas frequências, a parte real da impedância tem a mesma resposta
	para diferentes valores de c_1
5.3	(a) tem-se o comportamento da parte real da impedância para distintos valores
	de γ . Em (b) é feito o esboço de log R em função do log f
5.4	A parte real da impedância em função do coeficiente c_2 indica o quão resistente
	é o fluido em que o íon se desloca

LISTA DE FIGURAS

5.5	A curva da parte real, quando atribuídos diferentes valores par a $k,$ é a mesma	
	em um regime linear	50
5.6	A constante elástica do íon com o volume só apresenta distinção para diferentes	
	valores de k_p à altas frequências	51
A.1	Circuito capacitivo	56
A.2	Circuito indutivo	57
A.3	Circuito resistivo	58
A.4	Circuito RLC	59
B.1	Fluido confinado entre duas placas. A placa superior é submetida a uma ten-	
	são, causando um gradiente de velocidade no interior do fluido [Fox et al., 2000,	
	Cengel and Cimbala, 2015].	61
B.2	Representação gráfica de fluido newtoniano e de dois tipos de não-newtonianos,	
	os dilatantes e os pseudoplásticos [Fox et al., 2000]. \ldots \ldots \ldots \ldots	62
B.3	A figura C.3(a) é uma mola representando o comportamento dos sólidos elásticos.	
	Já a figura C.3(b) é um amortecedor caracterizando um líquido viscoso. Pode-	
	se fazer uma analogia para elementos de um circuito elétrico como resistor e	
	capacitor [Morozov and Spagnolie, 2015].	62
B.4	Modelo de Maxwell [Navarro, 2017]	63
B.5	Modelo de Voigt [Navarro, 2017] \hdots	64
C.1	Célula eletrolítica usada para medidas experimentais de espectroscopia de	
	impedância	66

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A técnica de espectroscopia de impedância (E.I.) é amplamente utilizada em várias áreas da ciência, sendo uma forma eficaz de caracterizar as propriedades elétricas de materiais. Esse método é não destrutivo e também não se altera no tempo, ou seja, é uma técnica de estado estacionário [Macdonald, 2006, Brett and Oliveira Brett, 1993, Martinsen and Grimnes, 2011]. Em geral, para fazer medidas de espectroscopia de impedância, um porta-amostra do tipo capacitor de placas paralelas é preenchido com a solução que se deseja estudar. Em seguida, aplica-se um estímulo elétrico externo, que geralmente é uma tensão de corrente alternada, por meio dos terminais dos eletrodos, os quais são conectadas ao aparelho que realiza as medidas que, por sua vez, é completamente controlado pelo computador. Na maioria dos casos, os sinais enviados pela fonte externa são de pequenas amplitudes, da ordem de alguns mili-volts, sendo o mais adequado para garantir a linearização das respostas.

A figura ao lado ilustra basicamente um capacitor de placas paralelas, usado para fazer as medidas experimentais, como as que foram feitas neste trabalho. Um conjunto maior, denominado portaamostra, sustenta este capacitor, que em geral constitui uma célula eletrolítica que, por sua vez, contém o material analisado.

Quando o eletrodo superior comprime a amostra que está depositada no eletrodo inferior, o sistema atua como um capacitor. Assim, após a aplicação de um potencial externo, os aparelhos medem a corrente elétrica que passa pelo sistema e determinam sua impedância em função da frequência. Essa res-



Figura 1.1: Célula eletrolítica usada para medidas experimentais de espectroscopia de impedância.

posta contém informações sobre o sistema analisado,

não apenas a respeito do material em si, mas também dos efeitos oriundos da interface eletrodo-solução.

Para a compreensão da espectroscopia de impedância, a literatura dispõe de modelos teóricos capazes de descrever os fenômenos que ocorrem no interior da célula eletrolítica. Alguns desses modelos são baseados em circuitos elétricos, formados por capacitores, resistores e indutores. Além desses elementos circuitais, é comum introduzir outros, como o elemento de fase constante (conhecidos do Inglês como CPE, *Constant Phase Element*). Cada um deles tem a função de explicar diferentes fenômenos que ocorrem tanto na solução quanto na interface eletrodo-eletrólito.

O modelo de Poisson-Nernst-Planck (PNP) fundamenta-se na equação da continuidade para íons positivos e negativos, e na equação de Poisson, para o potencial elétrico que é aplicado na célula eletrolítica. O modelo PNP admite que o comportamento dos íons na solução seja difusivo e considera que os eletrodos sejam bloqueantes, sem haver a adsorção seletiva de íons [Evangelista et al., 2011, Barbero and Evangelista, 2005, Duarte et al., 2013]. No entanto, a fim de determinar propriedades dielétricas de materiais, essa teoria, a princípio, nem sempre é condizente com os dados experimentais, indicando que o modelo PNP deve ser modificdo.

O estudo dos modelos elétricos para uma melhor interpretação da espectroscopia de impedância teve uma nova perspectiva promovida por Hugo Sanabria e John Miller, em 2006 [Sanabria and Miller Jr, 2006]. Os dados da condutância analisados de alguns fluidos iônicos, no caso, soluções de água e alguns sais, mostraram o mesmo comportamento que um sistema massa-mola. Assim, o trabalho desenvolvido pelos autores mostra que é possível ter bons ajustes experimentais quando o modelo é o de um íon oscilante na superfície condutora, executando um movimento harmônico amortecido e forçado. Novas alterações foram propostas para levar em consideração, na impedância total, fatores importantes como efeitos de superfície que são decisivos nas medidas a baixas frequências. Uma extensão do modelo mecânico, feita por Freire e Andrade, em 2016 [Freire and Andrade, 2016], descreve os efeitos de superfície com a adição de novas molas em paralelo com a do íon oscilante, fornecendo um bom resultado quando comparado com os dados experimentais.

Nesse panorama o presente trabalho tem como foco apresentar um novo modelo eletromecânico de um oscilador harmônico amortecido e forçado, para interpretar dados de espectroscopia de impedância. Porém dessa vez, com base no modelo de viscosidade fracionária, explicar a influência da mesma na resposta do sistema. Essa nova modificação, além de mostrar melhores ajustes, também conduz a uma possível explicação do elemento de fase constante que normalmente aparece nos modelos circuitais.

Desse modo, no capítulo 1, será feita uma revisão teórica do conceito de impedância, apresentando os elementos circuitais presentes nos modelos teóricos e como eles são interpretados do ponto de vista das reações eletroquímicas que ocorrem na solução e na interface eletro-eletrólito. No capítulo 2, será feita uma análise de alguns modelos para interpretar os dados de espectroscopia de impedância. No capítulo 3, a apresentação de um novo conceito para descrever dados de impedância, mostrando uma correlação entre esse último modelo com o elétrico junto do CPE. No capítulo 4, será estudado, individualmente, a influência dos parâmetros mostrados na teoria mecânica e, por fim, no capítulo 5, serão apresentadas as conclusões dos modelos usados para interpretar os dados de impedância.

CAPÍTULO 2

ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

A espectroscopia de impedância é um método eficaz para a caracterização das propriedades elétricas dos materiais e, além disso, por meio dela é possível investigar as reações eletroquímicas que ocorrem na interface dos eletrodos com a amostra. [Macdonald, 2006, Lasia, 2002, Barsoukov and Macdonald, 2018, Bard et al., 1980, Sousa, 2011a]. Na prática, uma célula eletrolítica é formada por dois eletrodos (geralmente de placas retangulares ou circulares) e a amostra é colocada entre eles. Em seguida, aplica-se um estímulo elétrico externo de natureza oscilatória e, com ajuda de equipamentos apropriados e monitorados por computadores, obtém-se o espectro de impedância do sistema. As medidas de impedância são feitas para diferentes valores de frequência e, por isso, a técnica é denominada espectroscopia de impedância. Diversos parâmetros são extraídos fazendo-se uso dessa técnica, os quais geralmente são divididos em dois grupos. O primeiro comporta os parâmetros relacionados ao material, como a condutividade, a constante dielétrica, a mobilidade de partículas, a taxa de geração e/ou recombinação de cargas. O segundo relaciona-se com a interface eletrodo e eletrólito, a exemplo da capacitância da região interfacial, do coeficiente de difusão e das reações de adsorção.

Para aprimorar e complementar o campo de pesquisa, a espectroscopia de impedância utiliza alguns modelos teóricos a fim de fundamentar os dados obtidos experimentalmente. Existem modelos que correlacionam os dados experimentais com mecanismos microscópicos [Bianchi et al., 1999, Gozzi et al., 2006]; outros baseiam-se na dinâmica de cargas da amostra na interface dos eletrodos, que é detalhada por equações diferenciais caracterizadas por condições de contorno, descrevendo uma classe de modelos de difusão [Barbero and Evangelista, 2005]. Há, também, outro modelo bastante utilizado, que é fundamentado na construção de circuitos elétricos equivalentes, utilizando elementos passivos para construir um modelo que forneça a resposta da impedância desejada [Freire et al., 2010, Sanabria and Miller Jr, 2006]. Do ponto de vista da teoria de circuitos elétricos, a impedância é geralmente definida como a oposição total ao meio, ou por quanto é capaz de dificultar a passagem de corrente elétrica [Martinsen and Grimnes, 2011]. Em um circuito elétrico alimentado por uma fonte de tensão externa de corrente alternada, pode-se ter capacitores, indutores e resistores formando o circuito. Os resistores proporcionam uma resistência à passagem de corrente, e a energia elétrica passa a ser dissipada em forma de calor; esse fenômeno é conhecido como efeito Joule. Já os capacitores e indutores geram respectivamente reatâncias capacitivas e indutivas, que exercem o mesmo papel da resistência, porém a energia é armazenada em campos elétricos nos capacitores e em campos magnéticos nos indutores. Um fato importante é que, embora a unidade de medida de ambas as reatâncias seja Ohm (Ω), elas não são resistências reais, pois não dissipam energia como o resistor. Desse modo, a impedância é o resultado da ação conjunta de resistências e reatâncias do circuito que, ao ser utilizado o Sistema Internacional de Unidades (SI) para os componentes do circuito, sua unidade será dada em Ohms(Ω).

Em 1880, o físico Oliver Heaviside adotou, pela primeira vez, o conceito de impedância elétrica. Posteriormente, Arthur E. Kennelly e C. P. Steinmetz desenvolveram esse conceito em termos de diagramas vetoriais e em função de números complexos. Nesse ínterim, a impedância é uma grandeza física complexa e, como tal, sua representação é feita no diagrama de Argand (ou diagrama de Wessel) [Barsoukov and Macdonald, 2018, Lvovich, 2012]. A parte real do vetor impedância no plano complexo é a resistência R, por outro lado, a parte imaginária é a reatância X, como mostra a Fig. 2.1



Figura 2.1: Diagrama da impedância complexa Z.

A impedância pode ser também representada na forma de coordenadas retangulares, descritas por Z = R + iX, sendo $i = \sqrt{-1}$. Outra forma de representar a impedância é expressando-a na forma polar por $Z^* = Z < \theta$, onde $Z = \sqrt{R^2 + X^2}$ é o módulo da impedância e $\theta = tg^{-1}\left(\frac{X}{R}\right)$ é o ângulo de fase. Por extensão, pode-se ainda analisar a expressão de impedância da forma polar usando a relação de Euler

$$e^{\pm i\theta} = \cos\theta \pm i\sin\theta. \tag{2.1}$$

Então, obtém-se:

$$|Z| = Ze^{i\theta} = Z\cos\theta + iZ\sin\theta.$$
(2.2)

Inicialmente, será calculada a impedância elétrica de um circuito RLC alimentado por uma fonte externa temporalmente oscilatória. Para atingir esse resultado, o circuito será dividido em três: I) de caráter puramente resistivo; II) de comportamento capacitivo; III) de âmbito indutivo. Ademais, os circuitos serão correlacionados com o auxílio de diagramas de fasores¹, a fim de se obter a expressão para a impedância do circuito e sua representação fasorial.

2.1 Circuitos de corrente alternada

Para todos os exemplos a seguir, o trabalho adotará a premissa de que a fonte externa fornece uma voltagem do tipo [Nussenzveig, 2007]

$$v(t) = v_0 \cos(\omega t + \varphi). \tag{2.3}$$

Esta, por sua vez, estabelecerá uma corrente no circuito da seguinte forma

$$i(t) = i_0 \cos(\omega t + \varphi). \tag{2.4}$$

Onde v_0 é a amplitude da tensão, φ corresponde à fase, i_0 a amplitude da corrente, $\omega = 2\pi f$ a frequência angular dada em $rad.s^{-1}$ e f a frequência linear em Hz. Além disso, a relação de Euler pode ser dividida em duas partes

$$\cos\theta = R_e \left\{ e^{i\theta} \right\},\tag{2.5}$$

$$\sin \theta = I_m \left\{ e^{i\theta} \right\}. \tag{2.6}$$

Desse modo, a expressão (2.3) fica

$$v(t) = v_0 \cos(\omega t + \varphi) = v_0 R_e[e^{i(\omega t + \varphi)}] = R_e[\overline{V}e^{i\omega t}], \qquad (2.7)$$

onde $\overline{V} = v_0 e^{i\varphi}$ é o fasor tensão relacionado a Eq. 2.3. Observe que a mesma conta pode ser feita para a corrente, Eq. 2.4, obtendo o fasor corrente $\overline{I} = i_0 e^{i\varphi}$.

 $^{^{1}}$ Um fasor é um vetor girante cuja projeção no eixo é a grandeza física que nos interessa, trata-se de um vetor que representa uma grandeza geométrica escalar que oscila com o tempo e não uma grandeza vetorial com módulo, direção e sentido.

2.1.1 Circuito resistivo

Considerando um circuito como o da Fig. 2.2(a), cujo comportamento é puramente resistivo, e supondo que a fonte externa estabeleça no circuito uma corrente do tipo definida na Eq. 2.4, temos, pela lei de Ohm, que a tensão no circuito é



Figura 2.2: (a) ilustra o circuito composto apenas por uma fonte de corrente alternada e um resistor. (b) é o diagrama de fasores do circuito resistivo.

$$v(t) = i(t)R, (2.8)$$

$$v(t) = i_0 R \cos(\omega t + \varphi), \qquad (2.9)$$

$$R_e\left[\overline{V}e^{i\omega t}\right] = R_e\left[\overline{I}e^{i\omega t}\right]R.$$
(2.10)

Portanto,

$$\overline{V} = \overline{I}R. \tag{2.11}$$

A partir do resultado da Eq. 2.11, percebe-se que, no domínio dos fasores, a corrente no resistor está em fase com a tensão, o que é demonstrado na figura 2.2(b). Isso significa que tanto a tensão como a corrente atingem valores máximos, nulos e mínimos conjuntamente. Veja que a Eq. 2.11 é a lei de Ohm na forma fasorial, logo, pode-se concluir que

$$R = \frac{\overline{V}}{\overline{I}} = Z_R. \tag{2.12}$$

A impedância elétrica é definida como a razão entre o fasor da tensão e o da corrente. Entretanto, ela não é um fasor, pois não varia de maneira oscilatória no tempo.

2.1.2 Circuito capacitivo

Para um circuito puramente capacitivo, como o ilustrado na figura 2.3(a), a corrente será dada por



Figura 2.3: (a) representa um circuito puramente capacitivo. (b) é o diagrama do circuito capacitivo.

$$i(t) = C\frac{dv(t)}{dt} = C\frac{d}{dt}[v_0 cos(\omega t + \varphi)] = -\omega C v_0 sen(\omega t + \varphi).$$
(2.13)

Lembrando que

$$-sen(\omega t) = \cos(\omega t)\cos(\pi/2) - sen(\omega t)sen(\pi/2) = \cos(\omega t + \pi/2), \qquad (2.14)$$

a expressão 2.13 fica

$$i(t) = \omega C v_0 \cos(\omega t + \varphi + \frac{\pi}{2}) = \omega C v_0 R_e \left[e^{i(\omega t + \varphi + \pi/2)} \right].$$
(2.15)

Como $e^{i\pi/2} = i$, vem

$$i(t) = \omega i C R_e \left[v_0 e^{i(\omega t + \varphi)} \right] = \omega i C R_e \left[\overline{V} e^{i\omega t} \right], \qquad (2.16)$$

$$R_e \left[\overline{I} e^{i\omega t} \right] = \omega i C R_e \left[\overline{V} e^{i\omega t} \right].$$
(2.17)

Assim, tem-se

$$\overline{I} = i\omega C\overline{V}.\tag{2.18}$$

No caso do circuito composto apenas pela fonte e o capacitor, a corrente no capacitor está defasada comparada à tensão, como ilustrado na figura 2.3(b), posto que o fasor da corrente está adiantado 90° em relação à tensão.

Escrevendo a Eq. 2.18 na forma da lei de Ohm fasorial

$$\overline{\overline{I}} = \frac{1}{i\omega C} = Z_C, \qquad (2.19)$$

que resulta na impedância elétrica do capacitor no circuito. Agora, com o resultado obtido

da Eq. 2.19, pode-se estabelecer uma nova grandeza

$$|Z_C| = \frac{1}{\omega C} = X_C.$$
 (2.20)

O módulo da impedância fornece a reatância capacitiva que, por sua vez, é uma resistência imposta pelo capacitor no circuito que armazena a energia elétrica dentro de si, em forma de campo elétrico. Assim sendo, quando a frequência angular da fonte for nula $\omega = 0$, que nada mais é do que um circuito de corrente contínua, $X_C \to \infty$ e o capacitor se comportará como um circuito aberto. Por outro lado, quando $\omega \to \infty$, $X_C = 0$, o capacitor agirá como um curto-circuito, dado que a frequência com que a corrente mudará de sentido será tamanha que o capacitor não terá tempo de armazenar carga entre suas placas.

2.1.3 Circuito indutivo

No terceiro caso, tem-se o circuito indutivo, representado na figura 2.4(a). A diferença de potencial nos terminais do indutor será



Figura 2.4: (a) mostra um circuito composto apenas por um indutor e uma fonte externa oscilatória. (b) é o diagrama de fasores do circuito indutivo.

$$v(t) = L\frac{di(t)}{dt} = L\frac{d}{dt}[i_0\cos(\omega t + \varphi)] = -\omega Li_0sen(\omega t + \varphi).$$
(2.21)

Utilizando a mesma relação dada na Eq. 2.14

$$v(t) = \omega Li_0 cos(\omega t + \varphi + \pi/2) = \omega Li_0 R_e \left[e^{i(\omega t + \varphi + \pi/2)} \right], \qquad (2.22)$$

e da mesma forma como foi resolvido no caso do circuito capacitivo, chega-se em

$$R_e \left[\overline{V} e^{i\omega t} \right] = \omega Li R_e \left[\overline{I} e^{i\omega t} \right].$$
(2.23)

Logo

$$\overline{I} = \frac{\overline{V}}{i\omega L}.$$
(2.24)

Como mostrado na figura 2.4(b), há novamente uma defasagem entre o fasor da tensão e da corrente, porém, dessa vez, a corrente está atrasada 90° em relação à tensão. Escrevendo a Eq. 2.24 na lei de Ohm fasorial, obtém-se a expressão para a impedância indutiva

$$\frac{\overline{V}}{\overline{I}} = i\omega L = Z_L. \tag{2.25}$$

O módulo da impedância do indutor fornecerá a reatância indutiva

$$|Z_L| = X_L = \omega L. \tag{2.26}$$

Semelhante à reatância capacitiva, o indutor dificultará a passagem de corrente, armazenando em seu interior a energia elétrica na forma de campo magnético. Logo, quando $\omega \to \infty, X_L \to \infty$, pois haverá um aumento na indução eletromagnética e a força eletromotriz se oporá, aumentando rapidamente e fazendo com que o indutor se comporte como um circuito aberto. Contudo, quando $\omega = 0, X_L = 0$ e o indutor atuará como um curto-circuito [YOUNG and FREEDMAN III, 2003].

2.2 Impedância de circuitos

Como já determinado, a impedância dos elementos passivos, que será utilizada daqui em diante, será ora real (como em um resistor), ora imaginária (é o caso do capacitor e do indutor). Nessa perspectiva, pode-se expressar essa grandeza na forma complexa. Em coordenadas cartesianas, tem-se

$$Z(\omega) = Z' + iZ'' = R + iX.$$
 (2.27)

Para n elementos passivos em série, a impedância equivalente do circuito é a soma das impedâncias de cada componente

$$Z_{total} = Z_1 + Z_2 + \dots + Z_n. (2.28)$$

Em certas ocasiões, é mais viável trabalhar com o inverso da impedância, também conhecida como admitância

$$Y(\omega) = \frac{1}{Z(\omega)} = \frac{\overline{I}}{\overline{V}}.$$
(2.29)

E, do mesmo modo, ela pode ser expressa na forma complexa

$$Y(\omega) = Y' + iY'' = G + iB.$$
 (2.30)

Sendo a parte real da admitância denominada **condutância** G e a parte imaginária como **susceptância** B, ambas com a mesma unidade de medida, o siemens (S). Essas duas grandezas são o inverso da resistência e das reatâncias, ou seja, definem a facilidade oferecida pelo circuito à passagem de corrente elétrica.

Em um circuito formado por uma associação em paralelo, a admitância total do sistema é a soma da admitância de cada elemento, então

$$Y_{total} = Y_1 + Y_2 + \dots + Y_n. (2.31)$$

As duas grandezas $Z \in Y$ servem para caracterizar o sistema; porém, é conveniente utilizar a impedância quando há circuitos formados por uma associação de resistências e reatâncias em série. Para o outro caso, uma associação em paralelo, recomenda-se calcular a admitância do circuito elétrico.

Outra quantidade derivada da impedância é a função módulo, a qual também possui uma notação complexa

$$M = M' + iM'' = i\omega C_c Z. \tag{2.32}$$

E a permissividade dielétrica, que é o inverso da função módulo

$$\varepsilon = \frac{1}{M} = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \frac{Y}{i\omega C_c},\tag{2.33}$$

em que $C_c = \frac{\varepsilon_0 A_c}{l}$ é a medida da capacitância da célula eletroquímica vazia de área A_c , as placas são separadas por uma distância $l \in \varepsilon_0 = 8.854.10^{-12}$ F/m é a permissividade elétrica no vácuo [Scholz et al., 2010, Barsoukov and Macdonald, 2018]. A parte real está relacionada com as propriedades dielétricas usuais do meio; já a parte imaginária está associada ao fator de perda dielétrica [Barbero and Evangelista, 2005].

O cálculo e a aplicação da função complexa ε são particularmente apropriados para materiais dielétricos, com condutividade baixa ou praticamente nula. Um dos trabalhos precursores a respeito dessa constante dielétrica complexa foi realizado em 1941, por Cole e Cole, que também foram os primeiros a estudarem o gráfico de ε no plano complexo.

Em suma, a espectroscopia de impedância pode ser discernida por meio da análise e medidas de uma dessas funções associadas à impedância, que diferem por possuírem distintas relações e valores dependentes da frequência. Uma relação de correspondência é apresentada na tabela 2.1 para essas quatro grandezas.

	M	Z	Y	ε
M	M	$i\omega C_c Z$	$i\omega C_c Y^{-1}$	ε^{-1}
Z	$(i\omega C_c)^{-1}M$	Z	Y^{-1}	$(i\omega C_c)^{-1}\varepsilon^{-1}$
Y	$i\omega C_c M^{-1}$	Z^{-1}	Y	$i\omega C_c \varepsilon^{-1}$
ε	M^{-1}	$(i\omega C_c)^{-1}Z^{-1}$	$(i\omega C_c)^{-1}Y$	ε

Tabela 2.1: Correspondência entre as quatro funções básicas relacionadas à impedância [Barsoukov and Macdonald, 2018].

2.2.1 Circuito RLC

Já determinada a impedância dos componentes e suas outras funções para caracterizar o sistema, o estudo volta-se agora para o cálculo da impedância por uma associação em série da figura 2.5(a) e em paralelo 2.5(b), como foi proposto em [Andrade, 2016].



Figura 2.5: (a) representa um circuito RLC em série. (b) uma associação em paralelo.

Usando as equações 2.12, 2.20 e 2.21, conclui-se que a impedância do sistema é a ação conjunta da impedância de cada um. Assim, para um circuito em série:

$$Z = R + \frac{1}{i\omega C} + i\omega L = R + i\left(-\frac{1}{\omega C} + \omega L\right).$$
(2.34)

Veja que na expressão 2.34, a parte real da impedância não depende da frequência, o que pode ser comprovado analisando a figura 2.6(a), onde a resistência é constante, independente do valor da frequência. Por outro lado, a parte imaginária da impedância para o circuito RLC em série depende de ω . No regime de baixas frequências, o termo indutivo é muito pequeno, sendo irrelevante, e o capacitivo é muito grande. Conforme a frequência aumenta, a reatância capacitiva diminui e a indutiva cresce, de tal maneira que, em um certo intervalo de frequência, $X_C \in X_L$ se compensam, até que ω aumenta e o termo capacitivo torna-se insignificante, atuando apenas a reatância indutiva, como pode ser visto na figura 2.6(b).



Figura 2.6: As figuras 2.6(a) e a 2.6(b) referem-se a parte real e imaginária da impedância de um circuito RLC em série com $R = 3 \times 10^6 \ \Omega, C = 3 \times 10^{-5} \ F e \ L = 3 \times 10^{-3} \ H.$

Em um circuito RLC em paralelo, a impedância pode ser obtida fazendo o inverso da admitância, a saber

$$Y = \frac{1}{R} - \frac{i}{\omega L} + i\omega C = \frac{1}{Z}.$$
(2.35)

Desenvolvendo a expressão 2.35 e separando a parte real e imaginária da impedância, vem:

$$Z = \frac{R\omega^2 L^2}{(CLR\omega^2 - R)^2 + L^2\omega^2} + i \left[\frac{L\omega R^2 - R^2 L^2 \omega^3 C}{(CLR\omega^2 - R)^2 + L^2\omega^2}\right]$$
(2.36)

A partir da Eq. 2.36, é possível constatar que tanto a parte real como a imaginária da impedância dependem da frequência. O gráfico da figura 2.7(a) terá um pico quando a frequência for $\omega = \frac{1}{\sqrt{LC}}$, que é a frequência de ressonância do sistema. No pico do gráfico, toda a resistência oferecida pelo circuito é proveniente apenas do resistor (que, no caso,



Figura 2.7: Os gráficos 2.7(a) e 2.7(b) são as curvas da parte real e imaginária de um circuito RLC em paralelo com $R = 60 \ \Omega, C = 3 \times 10^{-8}$ F e $L = 3 \times 10^{-4}$ H.

vale $R = 60\Omega$), e as reatâncias capacitivas e indutivas não contribuem. Nesse mesmo valor de ω , a curva da figura 2.7(b) passa pelo mínimo, mostrando que a influência da parte imaginária da impedância é nula. No início da curva, a reatância indutiva aumenta e a capacitiva decresce. Do primeiro pico, onde $\omega = \frac{-L + \sqrt{L^2 + 4CLR^2}}{2CLR}$, até o segundo, em que $\omega = \frac{L + \sqrt{L^2 + 4CLR^2}}{2CLR}$, as reatâncias trocam de papel. Uma observação importante a ser feita é que a reatância indutiva só influencia no valor da impedância total do sistema quando a corrente utilizada for de alta intensidade. Em outras palavras, os modelos circuitais que são constituídos por indutores referem-se a sistemas que operam a altas frequências.

2.3 Análises e respostas da impedância

A técnica de espectroscopia de impedância (EI) é um método eficaz para caracterizar o comportamento elétrico de diversos materiais como semicondutores, dielétricos ou mesmo dispositivos eletrônicos [Macdonald, 2006]. São inúmeras as aplicações da EI na ciência, tais como [Santoro, 2014]: a pesquisa de biosensores para a aplicação prática na medicina [Lisdat and Schäfer, 2008]; propriedades dielétricas para a caracterização de hidrogéis [Freire et al., 2010]; estudo do movimento de íons em materiais sólidos [Sidebottom, 2009]; investigação de processos que ocorrem em céculas de combustível [Mueller and Urban, 1998] e no estudo dielétrico de células biológicas [Humayun et al., 2007], dentre outras.

A princípio, antes que a fonte externa envie um sinal de tensão alternada, a célula eletrolítica encontra-se em equilíbrio termodinâmico e, no volume do eletrólito, as forças que atuam nos íons são isotrópicas e homogêneas [Barsoukov and Macdonald, 2018]. Quando é aplicada a diferença de potencial no porta-amostra, as propriedades físicas do sistema eletrodo-eletrólito sofrem mudanças, causando um efeito de polarização na interface do material com as placas. No entanto, como a espectroscopia de impedância é uma técnica de estado estacionário, ou seja, as propriedades do sistema não variam no tempo, é possível descrever os processos eletro-químicos fazendo uma analogia, como por exemplo, com circuitos elétricos.

Existe uma grande quantidade de fatores que influenciam na impedância de uma célula eletroquímica, como: transferência de massa, transporte de cargas, influência da dupla camada elétrica formada entre a placa condutora com a solução e também a resistência proveniente do eletrólito. Todos esses fenômenos podem ser, na maioria dos casos, descritos teoricamente, como primeira tentativa, por elementos de um circuito elétrico.

2.3.1 Reações eletroquímicas no estudo da impedância

Quando uma célula eletrolítica recebe um estímulo elétrico, ocorrem reações químicas envolvendo os eletrodos e a solução. Esses processos microscópicos respondem de forma diversa nas medidas de impedância e, por isso, nos modelos elétricos que descrevem a impedância medida. As reações que ocorrem na placa condutora e na região mais próxima a ela são produzidas por uma sucessão de fenómenos. Assim, dois processos fundamentais ocorrem [Brett and Oliveira Brett, 1993, Lvovich, 2012]

Transporte de massa

A movimentação das partículas da solução para a superfície dos eletrodos pode ocorrer de três maneiras [Scholz et al., 2010]. A primeira é gerada pela movimentação espontânea dos íons na solução. Quando o potencial é estabelecido entre as placas, as partículas movem-se em direção ao eletrodo pelo qual sofrem atração eletrostática, com o intuito de diminuir a diferença de potencial. Esse fluxo cria uma corrente de migração a qual afeta as medidas experimentais. Porém, essa corrente pode ser minimizada com o acréscimo de outros íons na solução. Outro tipo de transferência de massa é a convecção, ocasionada por processos mecânicos, como a agitação da solução no eletrólito, que colabora com a movimentação dos íons até à superfície. Assim como no caso da migração, a convecção também afeta as medidas, e pode-se eliminar seus efeitos mantendo a solução em repouso. Por fim, resta o transporte de massa por difusão. Devido ás reações de oxirredução na superfície das placas condutoras, algumas espécies eletroativas são reduzidas na interface eletrodo-solução, deixando uma maior concetração de íons no seio da solução. Isso acarretará o surgimento de um gradiente de concentração entre a superfície do eletrodo e a solução.

Transporte de carga

A transferência de carga ocorre na região interfacial do eletrodo-eletrólito, gerando, então, corrente elétrica. Na literatura, há dois tipos de correntes que estão presentes nos processos eletródicos. Uma delas é chamada corrente faradaica e é pertinente a taxa de reação redox das espécies eletroativas na superfície do eletrodo. Já a outra corrente é denominada capacitiva, esta é responsável por carregar a dupla camada elétrica que está subjacente ao eletrodo.

Dupla camada

A partir do momento em que é aplicado um estímulo elétrico nas placas condutoras, estas se tornam polarizadas, com mesma carga, porém com sinais opostos, formando um capacitor. Tomando como referência a placa negativa, na região mais próxima dessa superfície com a solução, os cátions e os íons solvatados² do soluto e as moléculas do solvente sofrem uma grande atração eletrostática provinda do eletrodo, interagindo, assim, fortemente com ele, como ilustra a figura 2.8. Essas partículas adsorvidas não possuem mobilidade nessa região, devido ás forças eletrostática e de van der Walls. Um pouco mais afastado da placa condutora, essas partículas podem se mover mais facilmente, mesmo ainda sentindo a presença da força eletrostática. O efeito da dupla camada foi descrito inicialmente por Helmholtz (1879) e depois aperfeiçoado por Gouy–Chapman (1910-1913), Stern (1924) e Grahame (1947) [Lvovich, 2012, Bard et al., 1980, Scholz et al., 2010].

Todos esses processos microscópicos são fundamentais para uma descrição mais precisa da técnica de espectroscopia de impedância e, por isso, são indispensáveis na elaboração de modelos teóricos [Brett and Oliveira Brett, 1993]. Na situação mais usual, o conjunto de eletrodo-eletrólito pode ser representado por uma associação em série de um capacitor ideial C_{dp} e um resistor R_s , como mostrado na figura 2.9.

A contribuição da dupla camada é representada pelo capacitor e a resistência da

 $^{^2\}mathrm{A}$ solvatação ocorre quando os í
ons do soluto são envolvidos pelas moléculas do solvente.



Figura 2.8: A figura ilustra a distribuição das partículas na dupla camada. Também mostra os íons solvatados, como acontece por exemplo em uma solução de água e sal.



Figura 2.9: Associação da resistência da solução R_s em série com a capacitância da dupla camada C_{dp} .

solução é retratada pelo resistor. Todavia, em condições reais, os efeitos que ocorrem na interface da solução com o eletrólito sempre estão presentes, sendo assim, deve-se acoplar em paralelo o capacitor com uma impedância Z_r .





Essa impedância Z_r pode ser dividida em outros dois elementos associados em série: uma resistência R_{tc} , que simboliza o processo de transporte de carga no eletrodo e uma impedância, relacionada ao movimento de transporte de massa por difusão, Z_w , também chamada de impedância de Warburg.

Esse circuito é conhecido na literatura como modelo de Randles. Várias analogias feitas por meio dos modelos circuitais tem como base esse arranjo circuital, o qual considera os eventos fundamentais que ocorrem com as moléculas da solução e com a região



Figura 2.11: Esquema circuital conhecido como circuito de Randles.

interfacial eletrodo-eletrólito de uma célula eletrolítica [Sousa, 2011b, Ribeiro et al., 2015, Carvalho et al., 2006].

2.4 Elemento de fase constante (CPE)

O emprego do CPE é vantajoso para fazer um melhor ajuste teório do modelo elétrico que descreve dados de espectroscopia de impedância [Freire and Andrade, 2016]. O papel do elemento de fase constante é comumente atribuído às reações eletroquímicas na superfície do eletrodo com o eletrólito, descrevendo as irregularidades da superfície da placa condutora, e, por esse motivo, atribui-se à equação do CPE uma lei de expoente fractal. Outro caso que pode ser descrito é o da porosidade dos eletrodos, reações de adsorção lentas, potenciais não uniformes e distribuições de corrente.

O primeiro trabalho abordando o CPE foi o de Hugo Fricke, em 1932 [Fricke, 1932], em que o autor menciona uma modificação na distribuição do tempo devido às mudanças na capacitância em função da frequência. Anos depois, os irmãos Cole e Cole, em 1941 [Cole and Cole, 1941], analisaram a dispersão e a absorção em dielétricos, sendo a capacitância o parâmetro de observação. Desde então, novos trabalhos surgiram, assumindo que o elemento de fase constante está associado à uma distribuição de capacitâncias e, consequentemente, a um modelo de eletrodos idealmente polarizáveis para as análises experimentais correspondentes [Jorcin et al., 2006].

Várias expressões para o CPE podem ser encontradas na literatura. Para as equações que serão apresentadas, i é o número imaginário e ω é a frequência angular dada por $\omega = 2\pi f$, sendo f a frequência em Hz. Em 2002, Lasia propõe a seguinte expressão para o CPE [Lasia, 1995]

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T(i\omega)^{\phi}},\tag{2.37}$$

onde a constante T tem as unidades de $F/(s/cm^2)$ e ϕ o ângulo de rotação de uma linha puramente capacitiva no plano complexo.

Brug e associados [Brug et al., 1984] chegaram à conclusão que à impedância do elemento de fase constante é da seguinte forma

$$Z_{CPE} = \frac{Q}{(i\omega)^{1-\alpha}}.$$
(2.38)

Em que a constante Q tem dimensões $\Omega~{\rm cm^2/s}$, e nesse caso, $1-\alpha$ tem o mesmo peso de $\phi.$

Zoltowski propõe em [Zoltowski, 1998] duas expressões para o CPE

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q_a(i\omega)^{\alpha}} \tag{2.39}$$

е

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(Q_b i\omega)^{\alpha}}.$$
(2.40)

Segundo IUPAC [Sluyters-Rehbach, 1994], a Eq. 2.39 é a mais recomendada, porque Q_a é diretamente proporcional a àrea ativa dos eletrodos. A dimensão de Q_a é s²/(Ω m²) e de Q_b é (s/(cm²)) $^{\alpha}$. O elemento de fase constante não pode ser descrito por um número finito de elementos discretos, como R, C, L. No entanto, tomando a Eq. 2.39 como referência, o expoente pode ser qualquer valor entre $-1 \leq \alpha \leq 1$.

Quando $\alpha = 1$

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q_a(i\omega)} \Leftrightarrow Z = \frac{1}{C(i\omega)}.$$
(2.41)

Ou seja, $Q_a = C$, e o CPE comporta-se como um capacitor. Se $\alpha = 0$, temos

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q_a} \Leftrightarrow Z = R. \tag{2.42}$$

Nesse caso, $Q_a=R^{-1}$ e o CPE têm a mesma impedância de um resistor. Outro caso é quando $\alpha=-1$

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q_a(i\omega)^{-1}} \Leftrightarrow Z = \frac{L}{(i\omega)^{-1}}.$$
(2.43)

Então, quando $Q_a = L^{-1}$, o elemento de fase constante opera como um indutor.

Até aqui, foram apresentados conceitos e modelos fundamentais que são aplicados na análise de curvas experimentais de espectroscopia de impedância. Todos eles podem ser combinados de modo tal a tentar explicar as curvas de impedância.

CAPÍTULO 3

MODELOS PARA A INTERPRETAÇÃO DA IMPEDÂNCIA ELÉTRICA

Quando uma diferença de potencial é aplicada entre as placas paralelas do portaamostra, tanto o eletrodo como o eletrólito estão sujeitos a alterações das configurações iônicas, principalmente na interface entre a placa condutora e a solução. A impedância mensurada é um resultado conjunto de vários mecanismos que influênciam na resposta desejada, e um dos fatores sempre presente é o efeito de polarização dos eletrodos, devido ao campo elétrico entre as placas. A influência da dupla camada é um problema frequente e, uma forma de evitar isso é, ao invés de tentar minimizar o efeito de polarização, incluir a sua impedância, na impedância total do sistema. Quando descrevemos a impedância de uma célula eletrolítica por analogia de circuitos elétricos, cada parâmetro pertinente ao sistema é representado por um elemento passivo e, desse modo, o objetivo é encontrar um valor da impedância mais próximo daqueles avaliados experimentalmente. Por outro lado, em algumas situações o comportamento das espécies eletroativas próximas ao eletrodo podem ser explicados com uma formulação diferente, fazendo uma analogia com um sistema mecânico. Enfim, será apresentado a seguir alguns destes modelos.

3.1 Modelos circuitais

Com os aparatos experimentais adequados, é possível obter a impedância elétrica complexa $Z(\omega)$ ou o seu inverso, a admitância $Y(\omega)$, e as principais características do espectro de condutividade podem ser obtidas por meio da conduntância $G(\omega)$ e da susceptância $B(\omega)$, a menos de uma constante. Desse modo, as análises a serem feitas serão representadas graficamente por essas funções [Freire and Andrade, 2016].

Um modelo circuital equivalente pode ser formado por uma associação em série de

elementos $R, L \in C$ que nos leva à seguinte forma para a impedância

$$Z = \frac{1}{Y} = \frac{1}{i\omega C} + R + i\omega L. \tag{3.1}$$

Veja que a indutância foi incluída principalmente para representar a impedância em virtude do cabeamento [Sanabria and Miller Jr, 2006]. Esse modelo teórico pode ser uma boa tentativa para explicar uma medida experimental, por exemplo a de uma solução salina composta por água pura com 2 % de HEC e 3% de KCl , como foi feito por G. Barbero e colaboradores [Alexe-Ionescu et al., 2010]. O gráfico da figura 3.1 é a sobreposição das curvas experimentais da condutância e da susceptância, em função do logarítimo da frequência. A curva sólida representa o resultado teórico da Eq. 3.1, na qual foram utilizados os seguintes parâmetros: $R = 1.8 \Omega$, $L = 2.8 \times 10^{-7}$ H e $C = 2.1 \times 10^{-5}$ F. Como pode ser visto, a comparação feita com os dados experimentais e o modelo circuital proposto não traz um bom acordo. Isso se dá porque alguns fatores alteram a medida, como por exemplo, o efeito de polarização, que não foi considerado, causando, assim, essa leve discrepância no resultado.



Figura 3.1: Gráfico da condutância G (linha vermelha) e da susceptância B (linha azul) em função do $\log(f)$. A curva contínua é a do modelo circuital da expressão 3.1. Reprodução autorizada por [Freire and Andrade, 2016].

Uma modificação no modelo circuital, para levar em consideração o efeito de polarização a baixas frequências, é acoplar em série o elemento de fase constante CPE com o circuito RLC. Nesse caso, a impedância total do sistema será

$$Z = \frac{1}{Y} = R + i\omega L + \frac{1}{i\omega C} + \frac{1}{A(i\omega)^p}.$$
(3.2)

Essa expressão pode ser simplificada ao definir uma capacitância equivalente C_{eq}

$$Z = R + i\omega L + \frac{1}{i\omega C_{eq}} \tag{3.3}$$

com

$$\frac{1}{C_{eq}} = \frac{1}{C} + \frac{1}{A(i\omega)^{p-1}}.$$
(3.4)

Pode-se fazer uma comparação dessa nova impedância obtida na Eq.3.2, com o acréscimo do CPE, a partir dos mesmos dados experimentais e dos seguintes valores para as variáveis: $L = 0.27 \ \mu\text{H}$, $R = 1.56 \ \Omega$, $C = 1.1 \ m\text{F}$, $A = 72.6 \ m\text{F}$ e p = 0.65, tem-se um ótimo acordo, como pode ser visto no gráfico da Fig. 3.2.



Figura 3.2: Gráfico da condutância G (curva pontilhada vermelha) e da susceptância B (curva pontilhada azul) em função $\log(f)$. A linha contínua é a curva teórica do modelo circuital da Eq. 3.2 e as curvas seccionadas são os dados experimentais. Reprodução autorizada por [Freire and Andrade, 2016].

Note agora que é possível ter um bom ajuste entre o modelo teórico circuital com a medida experimental, uma vez que a impedância do efeito de polarização, representada pela impedândia do CPE na expressão 3.2, é dominante principalmente no regime de baixas frequências. Muitas variações deste modelo poderiam ser sugeridas, o motivo pelo qual não foram apresentados outras combinações ficará claro no final do capítulo.

3.2 Modelo eletro-mecânico: Oscilador harmônico e forçado

No estudo teórico da espectroscopia de impedância é corriqueiro encontrar uma interpretação dos dados experimentais, por meio da comparação de circuitos elétricos equivalentes. Como apresentado na seção anterior, o circuito RLC, mesmo com a presença de um CPE, é um sistema que se comporta como um oscilador harmônico amortecido e forçado. Nessa perspectiva, Sanabria e Miller fizeram o estudo das propriedades condutivas de materiais, utilizando o modelo circuital da figura 3.3 para relacionar com os resultados experimentais [Sanabria and Miller Jr, 2006].

A associação em série do resistor R_S com o indutor L_S representa, segundo Sanabria, a impedância do aparato experimental, que pode ser medida com a célula eletrolítica em curto-circuito. Por conseguinte, a associação do capacitor C_m em paralelo com o resistor



Figura 3.3: Circuito equivalente para explicar a presença da dupla camada, segundo Sanabria [Sanabria and Miller Jr, 2006] .

 R_m corresponde à impedância da solução condutora. O Z_{CPE} , por sua vez, caracteriza à impedância de polarizção da dupla camada, totalizando a seguinte expressão para a impedância complexa:

$$Z_T^* = \frac{1}{Y_T^*} = R_S + i\omega L_s + Z_{CPE} + \frac{1}{1/R_m + i\omega C_m}.$$
(3.5)

A admitância complexa pode ser escrita em termos da condutividade complexa σ^* como

$$Y^*(\omega) = \frac{S}{d}\sigma^*(\omega). \tag{3.6}$$

Atribuindo determinados valores para os parâmetros da expressão 3.5, é possível esboçar o seu comportamento e comparar com o gráfico experimental da parte real e imaginária da condutância em função da frequência para soluções aquosas de KCl e NaCl, em diferentes concentrações, por exemplo. Foi observado que, independente do tipo de íon, havia um processo de relaxação à baixas frequências, que mudava com a concentração de partículas, em virtude do efeito de dupla camada. Para altas concentrações, a parte imaginária da condutância tende a valores negativos, exibindo graficamente uma forma de sino. Assim sendo, Sanabria e Miller identificaram que esse comportamento da curva era o mesmo encontrado em um oscilador amortecido e forçado, originando a ideia do modelo mecânico.

Supondo que um íon de massa m e carga q realize um movimento oscilatório em relação à placa condutora, sob a presença de forças dissipativas (como a de arraste) e sujeito ao choque de outros íons, a equação diferencial que rege o movimento é escrita como

$$m\frac{d^{2}x}{dt^{2}} + c\frac{dx}{dt} + kx = F(t).$$
(3.7)

A força que realiza o movimento oscilatório das partículas é proveniente de um campo elétrico de forma E(t) = F/q. Assim, a Eq. 3.7 pode ser dada por

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = \frac{q}{m}E,$$
(3.8)

em que $\omega_0 = \sqrt{k/m}$ é a frequência natural de ressonância, k é uma constante elástica e $\gamma = c/m$ um parâmetro que representa as forças dissipativas que proporcionam o movimento amortecido da partícula.

Considerando que a diferença de potencial seja de pequenas amplitudes, é possível supor que o campo elétrico seja expresso como $E(t) = E_0 e^{i\omega t}$, e que a função horária do íon seja dada pela forma $x(t) = x_0 e^{i\omega t}$. Nesse sentido, a solução da Eq. 3.8 será

$$(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)x_0 = \frac{q}{m}E_0.$$
(3.9)

A densidade de corrente é dada por

$$J = \frac{Nq}{V}\frac{dx}{dt},\tag{3.10}$$

onde N é o número de íons em um volume V = dS, sendo d a distância entre as placas condutoras e S a área de cada um deles. Escrevendo $J = J_0 e^{i\omega t}$, obtém-se

$$J_0 = \frac{i\omega\sigma_m}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} E_0, \qquad (3.11)$$

 $\operatorname{com} \sigma_m = Nq^2/mV.$

A condutividade complexa é definida como

$$\sigma^{*}(\omega) = \frac{J_{0}}{E_{0}} = \sigma' + i\sigma''.$$
(3.12)

Assim

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_m \frac{i\omega}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega}.$$
(3.13)

À vista disso, aplicando o formalismo matemático adequado, é possível determinar uma expressão para a parte real da condutividade e outra para a parte imaginária

$$\sigma'(\omega) = \frac{\sigma_m \gamma \omega^2}{(\omega_o^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2},\tag{3.14}$$

$$\sigma''(\omega) = \frac{\sigma_m \omega (\omega_o^2 - \omega^2)}{(\omega_o^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}.$$
(3.15)

Assim como foi feito no caso elétrico, para estudar a natureza do espectro condutivo dessa nova representação mecânica, será feito o gráfico da condutância e susceptância para este modelo com o intuito averiguar o quão compatível é ele com os dados experimentais. Como G = Re(Y) e B = Im(Y), pode-se escrever as seguintes expressões:

$$G(\omega) = \frac{S}{d}\sigma'(\omega) = \frac{S}{d}\frac{\sigma_m\gamma\omega^2}{(\omega_o^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2},$$
(3.16)

$$B(\omega) = \frac{S}{d}\sigma''(\omega) = \frac{S}{d}\frac{\sigma_m\omega(\omega_o^2 - \omega^2)}{(\omega_o^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2\omega^2}.$$
(3.17)

Utilizando os mesmos dados experimentais da validação dos modelos elétricos, o mesmo será feito agora para a teoria mecânica. Os parâmetros usados nas equações 3.16 e 3.17 foram: $\sigma_m = 3.6 \times 10^5 \text{ C}^2/(\text{Kg m}^3)$, $\omega_0 = 1.8 \times 10^{11} \text{ 1/s}$ e $\gamma = 4.8 \times 10^6 \text{ 1/s}$. No entanto, como pode ser visto na figura 3.4, a previsão teórica não corresponde bem às curvas experimentais.



Figura 3.4: Gráfico da condutância e da susceptância em função do $\log(f)$ como feito anteriormente nas figuras 3.1 e 3.2. A linha contínua é a curva prevista pelo modelo mecânico. Reprodução autorizada por [Freire and Andrade, 2016].

Uma estratégia proposta por Sanabria e Miller foi melhorar essa analogia mecânica tornando-a um modelo multicomponente, para que o modelo possa oferecer bons ajustes ás amostras com altas concentrações. Nesse caso, a contribuição de dois processos de relaxação resultaria em uma melhor descrição física do sistema, isto é, levar-se em consideração que existem íons de cargas positiva (i = 1) e negativa (i = 2) oscilando. Para isso, é necessário considerar uma condutividade de corrente contínua σ_{cc} , que normaliza a condutividade total da amostra, logo

$$\sigma_T^* = \sigma_{cc} + \sum_i \sigma_i^*. \tag{3.18}$$

Entretanto, a baixas frequências ainda há discrepâncias e as curvas teóricas não são facilmente explicadas. O próximo passo foi dado por Freire e Marques (2016), que propuseram uma extensão do modelo do oscilador harmônico sem precisar considerar esta última modificação apresentada, dando maior enfoque aos efeitos superficiais, na qual o íon oscilante está conectado.
3.3 Modelo modificado eletro-mecânico: Oscilador harmônico e forçado

O conceito do modelo do oscilador harmônico modificado (OHM) é visto quando procura-se explicar os efeitos de superfície, adicionando um novo elemento oscilante em paralelo no modelo anterior apresentado [Freire and Andrade, 2016]. Isso pode ser exemplificado na Fig. 3.5.



Figura 3.5: Modelo modificado do análogo mecânico. (a) Mostra uma oscilação de um único íon na superície do eletrodo. (b) A teoria mecânica modificada com o acoplamento de mais uma mola. (c) Para melhor explicar os efeitos de superfície são acrescentados mais elementos oscilantes [Freire and Andrade, 2016].

Considerando agora duas molas em paralelo, o terceiro termo da expressão 3.8 será modificado para $\omega_0^2 + \omega_k^2$. Assumindo que ω_k^2 é escrito como $\omega_s/(i\omega)^{\alpha-1}$ (detalhes podem ser vistos no apêndice A), sendo $\omega_0 = k/m$ e $\omega_s = K/m$. Então, a equação diferencial será

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + (\omega_0^2 + \omega_k^2)x = \frac{q}{m}E(t).$$
(3.19)

Assim, a solução para a condutividade complexa pode ser determinada de maneira similar, a exemplo do que foi feito na Eq. 3.13, desse modo a nova condutividade complexa será dada por

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_m \frac{i\omega}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega + \omega(i\omega)^{1-\alpha}}.$$
(3.20)

A introdução desse novo elemento oscilante causará também uma mudança na equação da admitância complexa

$$Y^* = \frac{S}{d}\sigma^* = \frac{S}{d}\sigma_m \frac{i\omega}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega + \omega(i\omega)^{1-\alpha}}.$$
(3.21)

Nesse novo cenário, é possível deduzir uma equação para a impedância mecânica, assim como foi feito no caso de circuitos elétricos, onde a soma da resistência e das reatâncias do sistema resultava na impedância total¹. Essa impedância resultante de um oscilador harmônico forçado e amortecido é denominada pelos autores como **amortância** do sistema

$$O(\omega) = i\omega m + c + \frac{k}{i\omega} + \frac{K}{(i\omega)^{\alpha}}.$$
(3.22)

Note a semelhança entre a equação da amortância 3.22 e da impedância 3.2 de um circuito elétrico RLC com CPE, a saber: $Z = R + i\omega L + 1/i\omega C + 1/A(i\omega)^p$. Da mesma forma, pode-se definir uma termo equivalente elástico que depende da frequência

$$O(\omega) = i\omega m + c + \frac{K_{eq}}{i\omega}, \qquad (3.23)$$

onde

$$K_{eq} = k + \frac{K}{(i\omega)^{\alpha - 1}}.$$
(3.24)

Uma vez determinada a resposta mecânica, pode-se obter sua equivalente elétrica usando a seguinte relação

$$Z_{osc} = \frac{S}{d} \frac{V}{Nq^2} \left[i\omega m + c + \frac{K_{eq}}{i\omega} \right].$$
(3.25)

Que pode ser simplificada como

$$Z_{osc} = \beta O. \tag{3.26}$$

Ou seja, existe um fator de proporcionalidade que faz uma "ligação" direta entre a impedância elétrica e a amortância. Fazendo uma análise dimensional desse coeficiente β

$$\beta = \frac{S}{d} \frac{V}{Nq^2} = \frac{S^2}{Nq^2} = \frac{1}{N} \left(\frac{S}{q}\right)^2 = \frac{1}{N} \left(\frac{1}{\sigma_L}\right)^2,$$
(3.27)

onde σ_L é uma densidade superficial de carga.

Essa correspondência estabelecida na Eq.3.25 é vantajosa no domínio de baixas frequências, pois uma vez alcançado um bom acordo com o modelo teórico circuital, é possível

¹ No apêndice A, foi feita uma comparação individual de cada elemento elétrico com seu análogo mecânico.

imediatamente obter novas informações sobre o sistema, convertendo para o modelo mecânico ou vice-versa. Em outras palavras, conhecendo os parâmetros $R, L, C, A \in p$ obtêm-se diretamente as variáveis dinâmicas $\gamma, m, \omega_0, \omega_s \in \alpha = p$. Essa tranformação para o modelo mecânico pode ser feita para qualquer tipo de circuito elétrico, em série ou paralelo, contanto que sejam feitas modificações certas, ou seja, incluindo novos elementos de superfície.

Um teste foi feito com o modelo do oscilador harmônico modificado, realizado como nos demais sistemas, usando os mesmo dados experimentais de água pura, mas com uma adição de HEC e KCl, isto é, um fluido bastante condutivo. Posteriormente, compararamse as curvas experimentais com as teóricas. Os parâmetros utilizados foram: massa do íon $m=6\times10^{-26}~{\rm Kg}$, coeficiente de viscosidade $c=3.45\times10^{-19}~{\rm Kg/s}$, constante elástica $k=2\times10^{-16}~{\rm N/m}$, constante do efeito de superfície $K=3\times10^{-16}{\rm N/m}$ e o número de íons $N=1.9\times10^{11}.$



Figura 3.6: A condutância G representada em vermelho e a susceptância B em azul. A linha sólida representa os dados teóricos do modelo mecânico modificado. Para os dados usados, $\beta = 4.5 \times 10^{18} \text{ C/m}$. Reprodução autorizada por [Freire and Andrade, 2016].

As curvas teóricas possuem um bom acordo com as experimentais, mostrando ser uma equivalência eficaz para descrever a impedância física por meio de outro mecanismo, que não seja somente de elementos circuitais. Percebe-se que o correspondente mecânico introduzido provoca as mesmas mudanças que o CPE nos modelos circuitais.

Outra análise importante a ser feita é que, na Eq. 3.8, a corrente de deslocamento não foi considerada. Caso ela seja incluída, a densidade de corrente será representada como

$$J = \frac{Nq}{V}\frac{dx}{dt} + \varepsilon \frac{dE}{dt}.$$
(3.28)

A expressão para a admitância imaginária também é alterada com a integração de um termo dependente da frequência

$$Y^* = \frac{S}{d} \sigma_m \frac{i\omega}{i\gamma_s \omega - \omega^2 + \omega_0^2 + \omega_s (i\omega)^{1-\alpha}} + i\omega\varepsilon.$$
(3.29)

De maneira simplificada

$$Y^* = \frac{1}{Z^*} + i\omega\varepsilon. \tag{3.30}$$

A permissividade elétrica presente no termo da corrente de deslocamento é dada por $\varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0$, onde ε_r é a permissividade relativa e $\varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ F/m a permissividade no vácuo. A contribuição da corrente de deslocamento na parte imaginária da admitância é significativa á altas frequências, acima de 10 MHz, onde a permissividade absoluta é em torno de $\varepsilon = 80\varepsilon_0$ para amostras cujo solvente é a água. Esse complemento à densidade da corrente é fundamental quando o material a ser estudado é resistivo, ajudando na descrição física do experimento.

Nos casos apresentados por Freire e Marques, em que o objetivo é principalmente investigar sistemas no regime de baixas frequências e as amostras utilizadas são condutoras, a presença do termo da corrente de deslocamento não altera o modelo teórico, ou apareceria para frequências muito mais altas. Levar-se em conta a corrente de deslocamento no modelo circuital, é o mesmo que acoplar um capacitor de capacitância $C_p = \varepsilon S/d$ em paralelo com todo circuito RLC com CPE. Essa mudança no sistema mecânico corresponde a uma mola de constante elástica k_d , associada em paralelo com todos os outros elementos oscilantes. No entanto, do ponto de vista físico, é indispensável essa contribuição para uma correta fundamentação física do modelo.

Acabamos de apresentar dois modelos mecânicos interessantes, e caberia aqui também o terceiro modelo, mas este último será apresentado com mais detalhes no próximo capítulo.

CAPÍTULO 4

OSCILADOR ELETRO-MECÂNICO COM VISCOSIDADE COMPLEXA

Nas seções anteriores foram propostos modelos para a interpretação dos dados experimentais da espectroscopia de impedância. É comum na literatura a apresentação de modelos teóricos baseados em circuitos elétricos equivalentes que mostram a mesma resposta. Com a adição de um componente chamado elemento de fase constante, a analogia elétrica tornou-se mais coerente com as curvas experimentais. Nessa mesma perspectiva, Sanabria e Miller propuseram uma teoria em que, para baixas frequências, os íons da solução possuem um comportamento idêntico ao mostrado por um oscilador harmônico amortecido e forçado. Posteriormente, Freire e Andrade modificaram esse modelo oscilatório a fim de explicar os efeitos de superfície e, para isso, consideraram uma adição de novos elementos oscilantes ao modelo anterior, trazendo uma melhor interpretação para o sistema físico e concedendo um bom acordo com os dados experimentais.

Nesse capítulo será desenvolvida uma nova concepção do modelo oscilatório, dando um foco maior à viscosidade, responsável pelo movimento amortecido. Um estudo resumido sobre um meio viscoso, no qual o íon oscilante está imerso, é feito no apêndice B, apresentando a diferença entre um fluido newtoniano e um não newtoniano. Quando analisadas as características de um material, pode-se classificá-lo como um sólido elástico ou um fluido viscoso, dependendo de como este se comporta sobre a presença de uma força externa. Ademais, tais qualidades permitem fazer uma comparação desses materiais com elementos circuitais, contribuindo para uma melhor elaboração de modelos teóricos que estudem a espectroscopia de impedância.

Desse modo, para desenvolver a modificação no modelo mecânico, como foi estabelecido no capítulo 2, será feito primeiramente uma abordagem dos fenômenos difusivos com base na definição de alguns autores [Machado, 2004, Barbero and Evangelista, 2005]. Na seção posterior, um novo parâmetro será definido, o qual trará os elementos essenciais para a construção da nova analogia eletro-mecânica.

4.1 Equação de difusão

Suponha que em uma sala fechada, uma pessoa esteja prestes a tomar uma boa xícara de café, não demora muito para que ela possa sentir o cheiro da bebida. Porém, uma segunda pessoa, que está localizada no outro lado do mesmo ambiente, inicialmente não é capaz de detectar o cheiro do café. Após um tempo, considerando que a sala não seja muito grande, será possível identificar o aroma em todos os pontos do recinto. O fenômeno de espalhamento do gás proveniente do café, denominado difusão, é um dos mais comuns na natureza, podendo ser normal ou anômalo. Esse processo é regular do ponto de vista macroscópico, mas em um nível microscópico, devido a interação de seus constituintes, apresenta uma alta irregularidade.

Outro exemplo é o caso da corrente elétrica em um sistema, a qual permanece circulando até que seja estabelecido um equilíbrio de cargas entre todos os condutores. Tanto no exemplo do café como neste, é importante notar que, quando o meio em que a substância desloca-se fica homogêneo, a difusão cessa. Portanto, uma grandeza física que requer atenção nesse estudo é a concentração, ou a densidade da substância de que se trata. Essa concentração, que varia tanto no tempo como no espaço, pode ser definida como

$$\rho = \rho(\mathbf{r}, t). \tag{4.1}$$

Quando essa substância com densidade ρ for colocada em um volume fechado V, ela tende naturalmente a se difundir, como foi mencionado nos exemplos anteriores. No entanto, a quantidade total dessa subtância permanece constante, mesmo o volume podendo variar de tamanho. Considerando uma pequena quantidade dessa substância

$$\Delta \sigma = \rho \Delta V. \tag{4.2}$$

Essa quantidade σ deve ser conservada. Matematicamente, pode ser expressada como

$$\frac{d}{dt}\Delta\sigma = 0,\tag{4.3}$$

ou também

$$\frac{d}{dt}\Delta\sigma = \frac{d}{dt}(\rho\Delta V) = 0.$$
(4.4)

Desmembrando a Eq. 4.4

$$\Delta V \frac{d\rho}{dt} + \rho \frac{d}{dt} \Delta V = 0.$$
(4.5)

Será feito o cálculo dos dois termos separadamente. O primeiro pode ser escrito como

$$\frac{d\rho(\mathbf{r},t)}{dt} = \frac{\partial\rho(\mathbf{r},t)}{\partial t} + \frac{\partial\rho(\mathbf{r},t)}{\partial x}\frac{dx}{dt} + \frac{\partial\rho(\mathbf{r},t)}{\partial y}\frac{dy}{dt} + \frac{\partial\rho(\mathbf{r},t)}{\partial z}\frac{dz}{dt}.$$
(4.6)

Veja que as derivadas totais referem-se as velocidades em cada coordenada e as parciais ao gradiente de $\rho(\vec{r}, t)$. Desse modo, a expressão 4.6 é reescrita da seguinte forma

$$\frac{d\rho(\mathbf{r},t)}{dt} = \frac{\partial\rho(\mathbf{r},t)}{\partial t} + \mathbf{v}\cdot\nabla\rho.$$
(4.7)

Obtido esse resultado, agora será feita a segunda parte da Eq. 4.5

$$\frac{d}{dt}V = \frac{d}{dt}(\Delta x \Delta y \Delta z) = \Delta y \Delta z \frac{d}{dt} \Delta x + \Delta x \Delta z \frac{d}{dt} \Delta y + \Delta x \Delta y \frac{d}{dt} \Delta z.$$
(4.8)

Note que o termo $\frac{d}{dt}\Delta x$ é a taxa de variação do comprimento Δx em relação ao tempo, ou seja, é a diferença da velocidade entre o ponto inicial e final do intervalo Δx . A partir da definição de derivada, podemos fazer para cada coordenada

$$\frac{d}{dt}\Delta x = \frac{\partial v_x}{\partial x}\Delta x. \tag{4.9}$$

Então, a Eq. 4.8 fica

$$\frac{d}{dt}V = \Delta x \Delta y \Delta z \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z}\right).$$
(4.10)

Veja que o termo entre parênteses é o divergente de v. Portanto

$$\frac{d}{dt}\Delta V = \Delta V \ \nabla \cdot \mathbf{v}. \tag{4.11}$$

Juntando as expressões 4.7 e 4.11 em 4.5, teremos

$$\Delta V \left(\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \rho \right) + \rho \Delta V \ \nabla \cdot \mathbf{v} = 0.$$
(4.12)

Que pode ser escrita como

$$\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \rho + \rho \nabla \cdot \mathbf{v} = 0.$$
(4.13)

Simplificando 1 a equação acima tem-se

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0. \tag{4.14}$$

A relação obtida é a equação da continuidade e a grandeza física entre parênteses é uma corrente de difusão

 ${}^{1}\nabla\cdot\left(\rho\mathbf{v}\right)=\rho\nabla\cdot\mathbf{v}+\mathbf{v}\cdot\nabla\rho$

$$\mathbf{j} = \rho(\mathbf{r}, t)\mathbf{v},\tag{4.15}$$

a qual representa a quantidade de substância que flui por uma certa área do meio na unidade de tempo. À vista disso, obtém-se

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0. \tag{4.16}$$

Uma característica da difusão é que esse fenômeno ocorre em uma situação onde o sistema encaminha-se para um estado de equilíbrio. Especificamente falando, ocorre na região onde há uma maior concentração da substância para a região de menor concentração. O transporte de massa explicado no capítulo 1, no qual as partículas movem-se do seio da solução para o eletrodo devido às reações de óxido-redução, é um exemplo disso. A corrente de difusão, gerada por essa diferença de concentração, possui uma direção e sentido, podendo ser escrita em termos do gradiente da densidade ρ . Desse modo

$$\mathbf{j} = -D\nabla\rho. \tag{4.17}$$

Onde D é o coeficiente de difusão. O sinal negativo se dá em virtude de a corrente fluir no sentido oposto ao de maior variação da função, ou seja, do seu gradiente. A Eq. 4.17 é conhecida como Lei de Fick e pode ser dita como [Tateishi, 2010]: "A taxa de difusão para espécies químicas em uma solução aumenta com a diferença na concentração entre duas regiões adjacentes. Essa diferença atua como uma força motriz para o movimento espontâneio das partículas do soluto em direção da região de menor concentração".

Substituindo o resultado da 4.17 na equação da continuidade

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (-D\nabla \rho) = 0, \qquad (4.18)$$

chegando em

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} - D\nabla^2 \rho = 0. \tag{4.19}$$

A relação 4.19 é a equação de difusão do sistema. Para se obter a primeira lei de Fick, considerou-se que o sistema não estava submetido a nenhuma força externa. Assim sendo, se for considerada uma força externa \mathbf{F} sobre uma quantidade ρ , uma corrente originará no sistema. No limite de $|\mathbf{F}|$ pequeno, tem-se que

$$\mathbf{J}_F = \mu \rho \mathbf{F}.\tag{4.20}$$

Essa equação é a corrente de arraste do sistema e μ é a mobilidade de carga. Tendo em vista a lei de Fick e a corrente de arraste recentemente definida, pode-se escrever a corrente total

$$\mathbf{J}_T = \mathbf{J} + \mathbf{J}_F = -D\nabla\rho + \mu\rho\mathbf{F}.$$
(4.21)

Como a força pode ser expressa em termos do gradiente de potencial $\mathbf{F} = -\nabla U$, então, a Eq. 4.21 fica da seguinte maneira

$$\mathbf{J}_T = \mathbf{J} + \mathbf{J}_F = -D\nabla\rho - \mu\rho\nabla U. \tag{4.22}$$

Note que a equação da continuidade contém um divergente da corrente total do sistema. Então, aplicando o divergente na Eq. 4.22 e substituindo o resultado em 4.16

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \nabla \cdot (D\nabla \rho + \mu \rho \nabla U). \tag{4.23}$$

Essa equação no caso unidimensional pode ser reduzida em

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial \rho}{\partial z} + \mu \rho \frac{\partial U}{\partial t} \right). \tag{4.24}$$

No estado estacionário, tem-se que $\partial \rho / \partial t = 0$, ou seja, a densidade ρ não varia com o tempo, logo $\rho = \rho(z)$. Então

$$\frac{\partial}{\partial z} \left(D \frac{\partial \rho}{\partial z} + \mu \rho \frac{\partial U}{\partial t} \right) = 0.$$
(4.25)

Em outras palavras, o termo entre parênteses deve ser igual a uma constante C

$$D\frac{\partial\rho}{\partial z} + \mu\rho\frac{\partial U}{\partial t} = C.$$
(4.26)

Essa expressão corresponde à densidade total de corrente. No entanto, no estado estacionário, $\mathbf{J}_T = 0$, por esse motivo, a constate C deve ser nula. Consequentemente

$$\frac{1}{\rho}\frac{d\rho}{dt} = -\frac{\mu}{D}\frac{dU}{dz}.$$
(4.27)

Realizando uma integração em ambos os lados da equação, obtém-se

$$\rho(z) = A \, \exp\left(-\frac{\mu U(z)}{D}\right). \tag{4.28}$$

Onde A é uma constante de integração e pode ser determinada impondo-se a conservação do número de partículas. Entretanto, segundo a mecânica estatística de Boltzmann, a distribuição $\rho(z)$ é dada por

$$\rho(z) = A \, \exp\left(-\frac{U(z)}{k_B T}\right). \tag{4.29}$$

Sendo k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura. Comparando as Eq. 4.28 e 4.29, encontra-se o seguinte resultado

$$\frac{\mu}{D} = \frac{1}{k_B T}.\tag{4.30}$$

A Eq. 4.30 é conhecida como relação de Einstein-Smoluchowski. Essa equação é um vínculo entre as características macroscópicas relacionadas com a difusão e as propriedades microscópicos do movimento de partículas.

4.2 Viscosidade fractal

A equação da continuidade determina a variação da densidade iônica em função da corrente de deslocamento, devido a uma diferença de potencial aplicada no sistema. Assim, pode-se escrever

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -\frac{\partial j_i}{\partial z},\tag{4.31}$$

onde $n_i = N_i - N_0$ é a variação do número de íons da amostra e o subíndice i = p, npode ser tanto referente as cargas positivas (p) como as negativas (n). O parâmetro N_i corresponde à densidade dos íons e N_0 à densidade iônica inicial, antes de se aplicar o potencial externo. A corrente de deslocamento pode ser expressa em termos da mobilidade de íons e em função da difusão das partículas

$$j_i(z,t) = -D\frac{\partial n_i}{\partial z} \mp N\mu \frac{\partial V}{\partial z}.$$
(4.32)

Substituindo a expressão para densidade de corrente na equação de continuidade

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D \frac{\partial n_i}{\partial z} \pm N \mu \frac{\partial V}{\partial z} \right].$$
(4.33)

Para relacionar as propriedades microscópicas da dinâmica das partículas com as características macroscópicas difusivas, pode-se utilizar a relação de Einstein- Smoluchoski, encontrada na seção anterior ($\mu/D = q/k_BT$). Assim, a Eq. 4.33 se torna

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{\partial n_i}{\partial z} \pm \frac{Nq}{K_B T} \frac{\partial V}{\partial z} \right].$$
(4.34)

No limite linear, pode-se escrever $n_i = \eta_i e^{i\omega t}$ e $V(z,t) = \phi_i e^{i\omega t}$. Então

$$i\omega n_i(z) = D\left[\eta_i''(z) + \frac{Nq}{k_B T}\phi''(z)\right].$$
 (4.35)

Utilizando as condições de contorno para eletrodos bloqueantes², é possível encontrar a equação para a impedância elétrica da célula eletroquímica em função da frequência da

 $^{^2{\}rm O}$ eletrodo é dito bloque ante quando não há troca de cargas entre ele e a solução, com ou sem a presença de uma fonte externa.

fonte externa. Esse cálculo já foi realizado [Barbero and Evangelista, 2005, Freire et al., 2006, Evangelista et al., 2011, De Andrade et al., 2016], e o seu resultado fornece diversos parâmetros, como o coeficiente de difusão, constante dielétrica do meio, temperatura da amostra e outros. O cálculo da impedância é extenso e o resultado final será omitido, pois nosso objetivo agora está na análise da equação da continuidade. Todavia, a solução para a impedância elétrica não fornece um bom acordo com os dados experimentais, especialmente à baixas frequências. Um meio alternativo de solucionar isso foi feito por Evangelista e colaboradores [Evangelista et al., 2011]. Nesse trabalho, os autores sugeriram um comportamento difusivo anômalo para os íons. Matematicamente, esse comportamento é descrito por derivadas fracionárias na equação de difusão. Desse modo, existem dois tipos de processos: uma difusão normal e outra anômala, caracterizada pelo coeficiente fractal γ . Essa nova sugestão para a corrente de deslocamento é dada por

$$A\frac{\partial n_i}{\partial t} + B\frac{\partial^{\gamma} n_i}{\partial t^{\gamma}} = -\frac{\partial j_i}{\partial z}.$$
(4.36)

Onde $A \in B$ são constantes reais e admensionais. Substituindo esse resultado na Eq. 4.34

$$A\frac{\partial n_i}{\partial t} + B\frac{\partial^{\gamma} n_i}{\partial t^{\gamma}} = D\frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{\partial n_i}{\partial z} \pm \frac{Nq}{k_B T}\frac{\partial V}{\partial z}\right].$$
(4.37)

Fazendo a derivada em ambos os lados

$$[A(j\omega) + B(j\omega)^{\gamma}]\eta_p(z) = D\left[\eta_i''(z) + \frac{Nq}{k_BT}\phi''(z)\right].$$
(4.38)

Desse modo, pode-se comparar as equações 4.35 e 4.38

$$\frac{D\left[\eta_{p}^{''}(z) + \frac{Nq}{k_{B}T}\phi^{''}(z)\right]}{i\omega\eta_{p}} = \frac{D_{\infty}\left[\eta_{p}^{''}(z) + \frac{Nq}{k_{B}T}\phi^{''}(z)\right]}{\left[A(j\omega) + B(j\omega)^{\gamma}\right]\eta_{p}(z)}.$$
(4.39)

Obtendo que o coeficiente de difusão é da forma

$$D = \frac{D_{\infty}}{A + B(i\omega)^{\gamma - 1}}.$$
(4.40)

Onde o coeficiente de difusão D_{∞} representa o processo difusivo quando $\omega \to +\infty$. Como a mobilidade iônica é dada por $\mu = q/c$, sendo $c = 6\pi r\eta$ o termo de amortecimento de Stoke's, r o raio de cada íon e η o coeficiente de viscosidade. Substituindo essas relações na equação de Einstein-Smoluchoski tem-se

$$\eta(\omega) = \frac{k_B T}{6\pi r D_{\infty}} \left[A + B(i\omega)^{\gamma - 1} \right].$$
(4.41)

A qual pode ser simplificada como

$$\eta(\omega) = d_1 (i\omega)^{\gamma - 1} + d_2. \tag{4.42}$$

Onde os termos d_1 e d_2 são consequentemente³:

$$d_1 = \frac{k_B T}{6\pi r D_\infty} B,\tag{4.43}$$

$$d_2 = \frac{k_B T}{6\pi r D_\infty} A. \tag{4.44}$$

A Eq. 4.42 é um resultado muito importante, pois determina uma expressão para a viscosidade com um termo não-linear proveniente do regime de difusão anômala, que é a principal modificação do modelo que será descrito a seguir.

4.3 Modelo eletro-mecânico com viscosidade complexa

Anteriormente, foi mostrado que, em determinadas situações, é possível interpretar à dinâmica dos íons como se estivessem oscilando próximos à superfície condutora. Em seguida, uma nova grandeza física foi definida, a amortância, que corresponde a uma impedância mecânica, diferindo da elétrica apenas por um fator de proporção β , a saber

$$Z = \beta \left[i\omega m + c + \frac{k}{i\omega} \right] = \beta O, \qquad (4.45)$$

em que o termo entre colchetes foi denominado de amortância do sistema mecânico e $\beta = dV/SNq^2$. O modelo do oscilador harmônico amortecido e forçado pode ser ilustrado, como na figura 4.1



Figura 4.1: Íon de carga q e massa m oscilando próximo a superfície condutora. A constante elástica é representada por $k \in c$ é o termo de viscosidade.

O objetivo principal do trabalho é fazer uma nova modificação no modelo mecânico. Só que, dessa vez, enfatizando o comportamento da carga oscilante em função do meio no

 $^{^3\}mathrm{Em}$ 1941, Cole e Cole encontraram uma equação parecida com essa para a constante dielétrica complexa

qual está presente. Suponhamos que o termo c de amortecimento, agora complexo, seja decomposto como

$$c^*(\omega) = c_1(i\omega)^{\gamma - 1} + c_2. \tag{4.46}$$

A teoria de Stoke's expressa a viscosidade de uma partícula de raio $r \operatorname{como} \eta = c/6\pi r$. Usando o resultado anterior da Eq. 4.46 e resolvendo para a viscosidade η , vem:

$$\eta^*(\omega) = \frac{c_1}{6\pi r} (i\omega)^{\gamma-1} + \frac{c_2}{6\pi r}.$$
(4.47)

Essa equação modifica o termo da amortância, que pode ser reescrito da seguinte maneira:

$$O = i\omega m + c_1 (i\omega)^{\gamma - 1} + c_2 + \frac{k}{i\omega}.$$
 (4.48)

Consequentemente, a impedância se torna

$$Z = \beta \left[i\omega m + c_1 (i\omega)^{\gamma - 1} + c_2 + \frac{k}{i\omega} \right].$$
(4.49)

A Eq. 4.49 possui a mesma estrutura da impedância do modelo elétrico com o termo de CPE, que é recordado abaixo

$$Z = i\omega L + \frac{1}{A(i\omega)^{\alpha}} + R + \frac{1}{i\omega C},$$
(4.50)

 $\operatorname{com} \gamma = 1 - \alpha \text{ e que } 0 \leq \gamma \leq 1.$

Assim como o modelo mecânico apresentado anteriormente, em que foi feita uma modificação na teoria mecânica usual para explicar os efeitos de superfície, neste capítulo, foi elaborada uma remodelação, com base em uma análise mais minuciosa a respeito do meio viscoso em que se encontra o íon oscilante. O resultado obtido na Eq. 4.49 funciona bem, fornecendo um bom acordo com os dados experimentais para as soluções condutoras, como uma solução de água e NaCl [Silva et al., 2017].

Todavia, algumas substâncias, como é o caso da água Milli-Q, água pura ou deionizada, não são amostras condutoras e, graficamente, exibem dois regimes difusivos, como pode ser visto na figura 4.2.

Como é mostrado no gráfico, a altas frequências o modelo não fornece um bom ajuste. Para considerar todos os fenômenos envolvidos, é feita a adição de um elemento oscilante com constante elástica k_p , como é representado na figura 4.3.

O propósito de acrescentar mais uma mola é que esse novo elemento representa a interação das partículas do volume com o íon que está oscilando. Essa adição modifica a equação da impedância da seguinte forma.



Figura 4.2: Dados experimentais da água Milli-Q. A linha sólida representa a curva prevista teoricamente pela Eq. 4.49. A cor vermelha representa a parte real da impedância e a azul a parte imaginária.



Figura 4.3: Modelo do oscilador com o termo de viscosidade complexa e uma constante elástica k_p , adicional, representando o termo de interação da carga com o volume [Silva et al., 2017].

$$O_s = i\omega m + c_1 (i\omega)^{\gamma - 1} + c_2 + \frac{k}{i\omega}, \qquad (4.51)$$

$$P_p = \frac{1}{O_s} + \frac{i\omega}{k_p},\tag{4.52}$$

$$Z = \beta \frac{1}{P_p}.\tag{4.53}$$

Nessas equações, O_s é equivalente à impedância Z e P_p à admitância Y. Pode-se fazer essa mesma análise para as equações do modelo circuital, considerando o termo de correção para altas frequências

$$Z_s = i\omega L + \frac{1}{i\omega C} + R + \frac{1}{A(i\omega)^{\alpha}},\tag{4.54}$$

$$Y_p = \frac{1}{Z_s} + i\omega C_p, \tag{4.55}$$

$$Z = \frac{1}{Y_p}.\tag{4.56}$$

O circuito elétrico com a impedância correspondente à Eq. 4.55 é representado esquematicamente na figura 4.4:



Figura 4.4: Modelo circuital com o CPE e, em paralelo, um capacitor de capacitância C_p , as vezes chamado de capacitor geométrico.

A função do capacitor de capacitância Cp, em paralelo no modelo circuital, é enriquecer o sistema para fornecer um bom ajuste com as informações experimentais a altas frequências. Utilizando os dados da tabela 4.1, na Eq. 4.56, é possível se obter uma perfeita correspondência com as curvas experimentais de água Milli-Q, como mostra o gráfico da figura 4.5



Figura 4.5: Gráfico da parte real (em vermelho) e da parte imaginária (em azul) da impedância. A linha contínua é o resultado do ajuste com o modelo teórico circuital da Eq. 4.56.

Isso prova que, mesmo para substâncias com baixa condutividade, os modelos teóricos oferecem um bom ajuste para interpretação de dados experimentais de espectroscopia de impedância. A inclusão do capacitor em paralelo contribui para deixar a teoria mais completa, mostrando que oferece um bom acordo no regime de altas frequências.

A tabela 4.1 mostra uma correspondência das quantidades mecânicas que, quando multiplicadas pelo fator β , leva diretamente aos parâmetros elétricos. Nas análises feitas, o fator é escrito como $\beta = (1/N)(S/q)^2$, onde $q = 1.6 \times 10^{-19}$ C e a distância entre os eletrodos é d = 0,5mm. Comparando os dois modelos, é possível extrair alguns parâmetros, como: temperatura, tamanho da partícula, massa, viscosidade, constante elástica de

parâmetro	mecâ $nico$	circuital
massa do íon	$m = L/\beta = 7.17 \times 10^{-21} kg$	$L = 1 \times 10^{-6} H$
coeficiente de viscosidade c_2	$C_2 = R/\beta = 2.5 \times 10^{-11} kg/s$	$R=3500\Omega$
coeficiente de viscosidade c_1	$C_1 = 1/\beta \text{ A} = 7.80 \times 10^{-11} \text{kg/s}$	$C=6.2 \times 10^{-5} F$
const. elástica de superfície	$k = 1/C\beta = 1.16 \times 10^{-10} N/m$	A=9.2 ×10 ⁵
const. elástica do meio	$k_p = 1/C_p\beta = 1.59 \times 10^{-5} \mathrm{N/m}$	$C_p = 4.5 \times 10^{-10} \mathrm{F}$
número de íon	$N = 7 \times 10^{16}$	$\alpha = 0,65$

Tabela 4.1: Relação de equivalência entre as grandezas circuitais e mecânicas.

interação com a superfície condutora e com as demais partículas da solução. Diferente do trabalho feito por Freire e Marques, no qual o comportamento do CPE era correspondente aos novos termos referentes a irregularidades na superfície, nesse caso, a correspondência se dá com a viscosidade.

Assim sendo, o capítulo final desse trabalho será dedicado a explorar as possíveis variações de cada termo deste último modelo eletro-mecânico, representado pelas Eqs. 4.54-4.56, fazendo uma investigação do comportamento de cada parâmetro no regime de baixas e altas frequências.

CAPÍTULO 5

ANÁLISE QUALITATIVA DO MODELO

Essa última parte do trabalho se dedicará à análise do modelo eletro-mecânico com viscosidade complexa, apresentado no capítulo 3, explorando os limites e variações de cada termo. Para isso, serão usados os parâmetros encontrados no ajuste de uma curva característica de água pura, como retratado anteriormente.

Considerando que este trabalho apresenta alguns exemplos de medidas experimentais mas que é fundamentalmente teórico, detalhes das medidas experimentais podem ser vistos no apêndice C.

5.1 Variando a massa do íon

Inicialmente, será mostrado como as variações na massa podem alterar a curva de impedância. Os parâmetros utilizados para as análises apresentam-se na legenda da figura 5.1, mantendo todas as outras variáveis da equação 4.54 constantes, isto é, aquelas apresentadas na tabela 4.1

A massa do íon está relacionada com o parâmetro indutivo circuital da seguinte forma

$$m = \frac{Ls}{\beta}.$$
(5.1)

Como β é fixo, quanto maior for o valor de m, maior será o valor de L_s . Inicialmente, os três valores estipulados para a massa apresentam comportamento semelhante, diminuindo a resistência com o aumento da frequência. No entanto, em aproximadamente 100 KHz, surge um deslocamento da curva vermelha (de maior massa). Isso ocorre porque um íon mais pesado oscilando em um meio viscoso move-se mais lentamente do que um corpo de massa menor (curva azul). Logo, é necessário uma frequência grande para que o íon de maior massa m oscile rapidamente, caracterizando o sistema como condutor.



Figura 5.1: Parte real da impedância. A diferença só é manifestada à altas frequências.

A equação 5.1 mostra que a massa do íon é proporcional à indutância de um circuito elétrico. Isso é coerente, uma vez que, assim como o indutor possui um certo valor para começar a provocar mudanças na impedância elétrica (pois a baixas frequências não causa influências como foi visto anteriormente), a resistência oferecida por íons de diferentes valores de m só exibem diferença a altas frequências. Em outras palavras, para massas muito pequenas, as variações não alteram os valores para a impedância. Não é possível ver alterações significativas na parte imaginária, por esse motivo o gráfico foi omitido.

5.2 Variando o coeficiente de viscosidade não-linear.

O coeficiente de viscosidade não-linear c_1 é escrito da seguinte forma

$$c_1 = \frac{1}{A\beta}.\tag{5.2}$$

Observa-se na figura 5.2, para baixas frequências, a curva que se mostra mais resistiva é a azul, onde o coeficiente c_1 tem maior valor. Em altas frequências, as curvas descrescem juntas, sem exibirem diferenças. Isso ocorre pois a frequência é tamanha que a resistência é a mesma para diferentes valores de c_1 .

Esse parâmetro, que está presente na equação 4.52, foi inserido quando se considera a difusão anômala dos íons contidos na solução. Caso o íon se movesse no volume, este estaria se movendo num fluido isotrópico em uma viscosidade praticamente linear e constante.

Devido à teoria mecânica, apresentada no capítulo anterior, considerar os fenômenos



Figura 5.2: No regime de altas frequências, a parte real da impedância tem a mesma resposta para diferentes valores de c_1 .

que ocorrem perto da parede (assim como nos demais modelos), o fluido pode ser, em geral, isotrópico, mas os efeitos na superfície condutora (como a dupla camada) modificam as caracteristicas locais do volume. Isso altera não só a relação de interação com as partículas mas, também, a viscosidade do meio de uma forma não-linear. Então, assim como o CPE no modelo elétrico representa a influência da dupla camada e a mola extra no modelo mecânico modificado de Freire e Marques serve para indicar os efeitos de superfície, é intuitivo assumir que c_1 é um termo de viscosidade proveniente da superfície.

5.3 Variando a potência da viscosidade não-linear.

O elemento CPE escrito matematicamente em função de um expoente fracionário, pode manifestar diferentes comportamentos

Como já mencionado no modelo teórico circuital, diferentes valores de γ trazem distintas interpretações para o papel do CPE . Nesse caso, a constante γ é dada por

$$\gamma = 1 - \alpha. \tag{5.3}$$

O gráfico 5.3(b) é referente a um esboço de log R e log f. Em termos da variável γ do CPE, a curva vermelha equivale a $\alpha = 0, 7$, a verde a $\alpha = 0, 8$ e a curva azul a $\alpha = 0, 9$. Assim, quanto maior o valor de α , menos resistivo é o sistema descrito pelo elemento de fase constante. Nesse sentido, é plausível que a curva vermelha tenha maior resistência do que as demais 5.3(a).

Essa investigação do mesmo parâmetro mostra que a potência γ está relacionada com



Figura 5.3: (a) tem-se o comportamento da parte real da impedância para distintos valores de γ . Em (b) é feito o esboço de log R em função do log f.

a inclinação da curva.

5.4 Variando o coeficiente linear de viscosidade.

O termo de viscosidade c_2 está diretamente relacionado com o elemento resistivo circuital da seguinte forma

$$c_2 = \frac{R_s}{\beta}.\tag{5.4}$$

Essa variável representa o termo de amortecimento do regime não anômalo e é diretamente proporcional à resistência da solução. Dessa forma, é intuitivo concluir que, quanto maior o valor de c_2 , ou seja, maior a viscosidade, maior a dificuldade do íon se mover e, consequentemente, mais resistivo é o material.



Figura 5.4: A parte real da impedância em função do coeficiente c_2 indica o quão resistente é o fluido em que o íon se desloca.

Em comparação com o termo de viscosidade descendente do regime anômalo, a medida de c_2 está relacionada com a resistência viscosa do fluido, sem se ater apenas a efeitos de superfície. Por isso, há uma diferença significativa entre as resistências, mesmo a altas frequências.

5.5 Variando a constante elástica de superfície.

No modelo, a mola que conecta o íon com a superfície, executando um movimento oscilatório, pode ser escrita em termos da capacitância C_s da seguinte forma:

$$k = \frac{1}{C_s \beta},\tag{5.5}$$

indicando que a constante k tem um comportamento análogo ao de um capacitor. Como a análise dessa variável é feita em um regime linear, ou seja, de pequenas oscilações, a resposta do íon deve ser a mesma, e a parte real da impedância é a mesma para valores diferentes de k.



Figura 5.5: A curva da parte real, quando atribuídos diferentes valores para k, é a mesma em um regime linear.

5.6 Variando a constante elástica de volume

Essa variável pode ser interpretada como um elemento oscilatório que depende da interação dos outros íons em torno da partícula oscilante. Algebricamente, pode ser expressa como

$$k_p = \frac{C_p}{\beta}.\tag{5.6}$$

A Fig. 5.6 refere-se à parte real da impedância, quando são atribuídos diferentes valores de k_p . A função dessa grandeza física é a mesma que a do elemento C_p do modelo circuital, pois descreve o termo da corrente de deslocamento para fornecer um bom ajuste,

principalmente quando o fluido mensurado apresenta mais de um regime, como é o caso da água pura, por exemplo. O C_p também é interpretado como um capacitor geométrico, isto é, um termo referente as características geométricas do porta amostra, como a área e a espessura.



Figura 5.6: A constante elástica do íon com o volume só apresenta distinção para diferentes valores de k_p à altas frequências.

Portanto, a parte real da curva de impedância não manifesta diferenças no regime de baixas frequências, visto que as partículas nas vizinhanças do íon oscilante só influenciam na resistência do sistema quando ω for relativamente grande.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Este trabalho trata do estudo de modelos teóricos com o intuito de interpretar dados experimentais de espectroscopia de impedância. Os modelos mais usuais encontrados na literatura são compostos de associações de resistores, capacitores e indutores. No entanto, a impedância fornecida por um circuito formado apenas por esses elementos não traz um bom acordo para a maioria das curvas experimentais. Existem vários fenômenos envolvidos que não são contemplados por modelos circuitais, como os fenômenos que ocorrem na interface do eletrodo com a solução. Estes precisam ser levados em consideração, pois contribuem para a impedância total do sistema. Na tentativa de melhorar a resposta dos modelos circuitais, é incorporado o elemento de fase constante, o CPE. Este artifício tem o papel de explicar os efeitos na superfície e, matematicamente, é escrito em termos de um lei de potência fracionada para a frequência que, junto com os outros componentes do circuito, oferecem uma impedância total correspondente à aquela determinada experimentalmente.

Em 2006, Sanabria e Miller investigaram a espectroscopia de impedância do ponto de vista da condutividade de determinadas substâncias. Perceberam um efeito de relaxação no regime de baixas frequências e que o esboço da parte imaginária da condutividade complexa em função da frequência possuía a mesma configuração de uma curva de um oscilador harmônico amortecido e forçado. À vista disso, o sistema eletrodo-eletrólito poderia ser interpretado como íons oscilando próximos à placa condutora, executando um movimento harmônico amortecido e forçado. Porém, essa aproximação teórica por si só não correspondeu bem aos dados experimentais. Então os autores propuseram uma estratégia para melhorar o modelo mecânico e, ao invés de considerarem o movimento de um único tipo de íon, deveriam ser levados em conta íons positivos e negativos na solução, ou seja, a analogia mecânica passou a ser um modelo multicomponente. Todavia, mesmo o

modelo apresentando um bom acordo com as curvas experimentais, ainda era complicado explicar o comportamento a baixas frequências.

Nessa perspectiva, Freire e Marques fizeram uma extensão do modelo mecânico, sugerindo a adição de molas em paralelo com aquela já existente para explicar os efeitos de superfície. Esse modelo mecânico modificado é correspondente ao modelo elétrico circuital com o CPE e, assim, quando obtém-se um bom ajuste para os dados experimentais usando circuitos elétricos equivalentes, o mesmo acordo é contemplado por meio do modelo mecânico com duas constantes elásticas. Também mostraram que essa correspondência é válida para qualquer modelo elétrico, com elementos em série ou em paralelo. Essa proposta é vantajosa, pois aumenta a capacidade de interpretar dados experimentais complicados, incluindo efeitos de superfície, na região de baixas frequências. Outra modificação feita foi a inclusão de uma corrente de deslocamento no modelo elétrico, com isso o modelo ajusta-se bem no domínio de altas frequências.

Posteriormente, nessa mesma linha, Silva et. al. (2017) propuseram uma remodelagem no modelo mecânico, com a perspectiva de investigar a viscosidade dependente da frequência, partindo da ideia do movimento difusivo de íons nas vizinhanças do eletrodo. Utilizando a relação de Einstein-Smoluchowski, pode-se obter uma relação direta entre a viscosidade e o coeficiente de difusão. Logo, assim como no modelo do CPE, as principais variações da resposta da impedância ocorrem próximas à parede, onde a viscosidade aumenta devido ao acúmulo de partículas, diferente do restante do volume. Essa concentração de cargas poderia ser interpretada como responsável por uma modificação do regime difusivo na interface da superfície com a solução. Além disso, esse novo modelo continua permitindo fazer a conexão direta entre os componentes mecânicos e os componente circuitais. Isto é, se soubermos os valores dos ajustes usando os parâmetros do circuito para uma curva experimental (R, L, C, etc), pode-se obter diretamente os equivalentes mecânicos (c, m, k, etc) para o modelo do oscilador amortecido e forçado.

Esse último modelo tem a vantagem de apresentar uma interpretação mais simples do ponto de vista físico. Ademais, a mesma correção feita no modelo circuital, introduzindo o capacitor geométrico para justificar as variações no regime de altas frequências, foi feita no caso mecânico, incorporando uma mola em paralelo, a qual representa uma interação das demais partículas do volume que interagem com o íon que oscila próximo à superfície condutora.

Desse modo, usando medidas de um fluido não condutivo, como a água Milli-Q, foi demonstrado que a inserção desse elemento em paralelo é fundamental para trazer um bom acordo com os dados experimentais à altas frequências.

As próximas pesquisas desenvolvidas na continuidade deste trabalho serão a análise desses modelos com novos dados experimentais, a exploração de novas depedências como a temperatura e a comparação com os modelos já existêntes, como o PNP. Outro estudo a ser feito é interpretar os análogos mecânicos do ponto de vista energético e também adicionar nos modelos a influência da forma geométrica dos íons oscilantes, para um melhor fundamentação física.

APÊNDICE A

CONCEITOS FUNDAMENTAIS

A.1 Frequência fracionária

O modelo eletro-mecânico modificado apresentado na seção 2.3, ω_k^2 é reescrito como

$$X_K = \frac{K}{(i\omega)^{\alpha}} = \frac{F_0}{v_0} \tag{A.1}$$

$$v_0 = \frac{(i\omega)^{\alpha}}{K} F_0 \tag{A.2}$$

$$v_0 e^{i\omega t} = \frac{(i\omega)^{\alpha}}{K} F_0 e^{i\omega t} \tag{A.3}$$

$$v_0 e^{i\omega t} = \frac{(i\omega)}{K} (i\omega)^{\alpha - 1} F_0 e^{i\omega t}$$
(A.4)

$$v_0 e^{i\omega t} = \frac{(i\omega)^{\alpha-1}}{K} \underbrace{\underbrace{F_0 e^{i\omega t}}_{F}(i\omega)}_{\underbrace{F}} \underbrace{\frac{dF}{dt}}$$
(A.5)

$$v_0 e^{i\omega t} = \frac{(i\omega)^{\alpha-1}}{K} \frac{dF}{dt}$$
(A.6)

$$v = \frac{(i\omega)^{\alpha-1}}{K} \frac{dF}{dt} = \frac{1}{K^*} \frac{dF}{dt}$$
(A.7)

$$\frac{1}{K^*} = \frac{(i\omega)^{\alpha-1}}{K} \therefore K^* = \frac{K}{(i\omega)^{\alpha-1}}$$
(A.8)

A.2 Impedância Vs. Amortância

A.2.1 Circuito capacitivo

Por meio da lei das Malhas de Kirchhoff, tem-se que



Figura A.1: Circuito capacitivo

$$\varepsilon - \frac{Q}{C} = 0.$$
 (A.9)

Como $I = \frac{dQ}{dt}$,

$$I = C \frac{dV}{dt} \tag{A.10}$$

$$I_0 e^{i\omega t} = C \frac{d}{dt} (V_0 e^{i\omega t}).$$
 (A.11)

$$I_0 e^{i\omega t} = i\omega C V_0 e^{i\omega t}.$$
 (A.12)

$$I_0 = i\omega CV_0. \tag{A.13}$$

$$\therefore X_C = \frac{V_0}{I_0} = \frac{1}{i\omega C}.$$
 (A.14)

A.2.2 Sistema massa-mola

Aplicando a segunda lei de Newton no sistema massa mola

$$F_e - kx = 0. \tag{A.15}$$

Como
$$v = \frac{dx}{dt}$$
,
 $v = \frac{d}{dt} \left(\frac{F_e}{k}\right)$. (A.16)

$$v_0 e^{i\omega t} = \frac{1}{k} \frac{d}{dt} (F_0 e^{i\omega t}).$$
 (A.17)

$$v_0 e^{i\omega t} = \frac{i\omega}{k} F_0 e^{i\omega t}.$$
 (A.18)

$$v_0 = \frac{i\omega}{k} F_0. \tag{A.19}$$

$$\therefore O_k = \frac{F_0}{V_0} = \frac{k}{i\omega}.$$
 (A.20)

A.2.3 Circuito indutivo

Aplicando a lei das Malhas de Kirchhoff



Figura A.2: Circuito indutivo

$$\varepsilon - L \frac{d^2 Q}{dt^2} = 0. \tag{A.21}$$

$$V_L = L \frac{d^2 Q}{dt^2} = L \frac{dI}{dt}.$$
 (A.22)

$$V_0 e^{i\omega t} = L \frac{d}{dt} (I_0 e^{i\omega t}).$$
 (A.23)

$$V_0 e^{i\omega t} = Li\omega I_0 e^{i\omega t}.$$
 (A.24)

$$\therefore X_L = \frac{V_0}{I_0} = i\omega L. \tag{A.25}$$

A.2.4 Sistema forçado

Empregando a segunda lei de Newton em um sistema forçado

$$F_e - m \frac{d^2}{dt^2} = 0.$$
 (A.26)

$$F_e = m \frac{dv}{dt}.$$
 (A.27)

$$F_0 e^{i\omega t} = m \frac{d}{dt} (v_0 e^{i\omega t}).$$
 (A.28)

$$F_0 e^{i\omega t} = m v_0 i \omega e^{i\omega t}. \tag{A.29}$$

$$\therefore O_m = \frac{F_0}{v_0} = i\omega m. \tag{A.30}$$

A.2.5 Circuito resistivo

Usando a lei das Malhas de Kirchhoff



Figura A.3: Circuito resistivo

$$\varepsilon - IR = 0. \tag{A.31}$$

Como $V_R = IR$

$$V_0 e^{i\omega t} = RI_0 e^{i\omega t}.$$
 (A.32)

$$\therefore \frac{V_0}{I_0} = R. \tag{A.33}$$

A.2.6 Sistema amortecido

Aplicando a segunda lei de Newton em um sistema amortecido

$$F_e - c\frac{dx}{dt} = 0. (A.34)$$

 $Como \ F_e = cv$

$$F_0 e^{i\omega t} = cv_0 e^{i\omega t}.$$
 (A.35)

$$\therefore O_c = \frac{F_0}{v_0} = c. \tag{A.36}$$

A.2.7 Circuito RLC

Então, a impedância do sistema será



Figura A.4: Circuito RLC

$$Z_{ele} = i\omega L + R + \frac{1}{i\omega C}.$$
 (A.37)

$$Z_{ele} = i\omega L + R + \frac{1}{i\omega C} + \frac{1}{A(i\omega)^p}.$$
 (A.38)

A.2.8 Sistema completo

A amortância do sistema será dada por

$$O = i\omega m + c + \frac{k}{i\omega}.$$
 (A.39)

$$O = i\omega m + c + \frac{k}{i\omega} + \frac{K}{(i\omega)^{\alpha}}.$$
 (A.40)

APÊNDICE B

VISCOSIDADE

Quando mexemos uma colher em um recipiente contendo água pura, a força exercida para agitar a colher não será a mesma se no lugar da água for mel. A resistência que o fluido oferece à um fluxo é denominada viscosidade. No exemplo mencionado, maior será a força necessária para mover a colher no recipiente que contém mel. Essa resistência ocorre em virtude do atrito produzido pelas moléculas do fluido. Assim, um líquido ou gás com alta viscosidade terá o seu movimento dificultado pela intensa fricção molecular da sua composição.

Outro fator significativo na caracterização da viscosidade é a temperatura. Em líquidos, com o aumento da temperatura, a viscosidade diminui. Em contrapartida, tratandose de gases, a viscosidade aumenta com o acréscimo de temperatura. Nesse caso, as moléculas movem-se mais rapidamente, ocasionando uma maior interação entre elas e proporcionando uma maior resistência ao escoamento.

Suponhamos que um fuido viscoso esteja entre duas placas planas e paralelas de área A, separadas por uma distância y, no tempo t = 0. Uma força atua sobre a placa superior, fazendo com que ela se movimente com uma velocidade v e a inferior permaneça imóvel. Durante o movimento, a região do fluido mais próxima da placa superior se move com uma velocidade v [Fox et al., 2000].

Conforme vão se distanciando da placa em movimento, as camadas do fluido terão velocidades menores, gerando, assim, um gradiente de velocidade.

$$\frac{du}{dy} = \frac{V}{l}.\tag{B.1}$$

Veja que, durante um intervalo de tempo infinitesimal dt, a barra superior deslocase entre os pontos MN por uma distância infinitesimal da = Vdt, girando um ângulo infinitesimal $d\beta$. Assim, a deformação pode ser expressada como



Figura B.1: Fluido confinado entre duas placas. A placa superior é submetida a uma tensão, causando um gradiente de velocidade no interior do fluido [Fox et al., 2000, Cengel and Cimbala, 2015].

$$d\beta \approx tg(d\beta) = \frac{da}{l} = \frac{Vdt}{l} = \frac{du}{dy}dt.$$
 (B.2)

Portanto

$$\frac{d\beta}{dt} = \frac{du}{dy}.\tag{B.3}$$

Desse modo, pode-se ver que a taxa de deformação é proporcional ao gradiente de velocidade. A grandeza física que torna essa relação uma igualdade é a viscosidade do meio η . Essa relação é a Lei de Newton da viscosidade, expressa da seguinte forma

$$\sigma = \eta \frac{du}{dy}.\tag{B.4}$$

Nesse viés, pode-se dizer que há dois grupos de fluidos: aqueles que obedecem a lei de Newton serão denominados de fluidos newtonianos, onde o coeficiente de viscosidade é constante. No entanto, aqueles em que o coeficiente μ varia com o tempo serão intitulados de fluidos não newtonianos, matematicamente descritos por

$$\sigma = \kappa \left(\frac{du}{dy}\right)^n,\tag{B.5}$$

em que *n* é chamado de índice de comportamento do escoamento e κ o índice de consistência. Veja que, quando n = 1 e $\kappa = \eta$, (B.5) reduz-se à lei de Newton para fluidos viscosos. Aqueles materiais em que $\eta < 1$ são denominados fluidos pseudoplásticos, já aqueles com $\eta > 1$ são conhecidos como fluidos dilatantes.



Figura B.2: Representação gráfica de fluido newtoniano e de dois tipos de não-newtonianos, os dilatantes e os pseudoplásticos [Fox et al., 2000].

Para sólidos, o comportamento é um pouco diferente, pois quando o material é submetido a uma tensão, este sofrerá uma deformação e, durante todo o tempo em que a força externa estiver atuando, ele permanecerá deformado[Eldred et al., 1995]. Caso essa tensão não ultrapasse o limite do material que constitui o sólido, ele retorna ao seu estado inicial. Por essa razão, pode-se concluir que esses materiais são sólidos elásticos [Navarro, 2017, Greco and Marano, 2015]. Devido a esse comportamento flexível, a expressão matemática para descrever o perfil desses elementos é dada pela lei de Hook:

$$\sigma_M = E\varepsilon,\tag{B.6}$$

em que a tensão aplicada τ é proporcional à deformação δ sofrida pelo material, e a constante de proporcionalidade, nesse caso, é a constante elástica do material G ou o módulo de tensão. É possível buscar um análogo mecânico para um sistema elétrico e, da mesma forma, pode-se também representar materiais sólidos elásticos e fluidos viscosos por molas e amortecedores respectivamente [Hartnett and Cho, 1998]. Diante disso, o material sólido pode ser representado por uma mola



Figura B.3: A figura C.3(a) é uma mola representando o comportamento dos sólidos elásticos. Já a figura C.3(b) é um amortecedor caracterizando um líquido viscoso. Pode-se fazer uma analogia para elementos de um circuito elétrico como resistor e capacitor [Morozov and Spagnolie, 2015].

Assim como existe para fluidos newtonianos uma relação entre a tensão aplicada e a taxa de deformação, para um líquido viscoso linear, a comparação mecânica se dá por um

amortecedor. Matematicamente, a relação fica

$$\sigma_A = \eta \frac{d\varepsilon}{dt} = \eta \dot{\varepsilon}. \tag{B.7}$$

Os sólidos são materiais que podem se deformar, exibindo uma certa rigidez quando uma tensão externa é imposta. Já os fluidos viscosos tendem a escoar, revelando um aspecto de atrito ao movimento. Esses comportamentos podem ser encontrados em conjunto nos materiais viscoelásticos e, consequentemente, sua analogia com elementos mecânicos é uma junção de molas com amortecedores que, assim como os elementos passivos elétricos, podem se associar em série e em paralelo. Por essa razão, vários modelos foram propostos para explicar materiais mais complexos. Um deles é conhecido como o modelo de Maxwell para materiais viscoelásticos que pode ser representado como uma associação em série de uma mola com um amortecedor [Gee and Lyon, 1957, Koeller, 1984, Morozov and Spagnolie, 2015, Gloeckle and Nonnenmacher, 1991]



Figura B.4: Modelo de Maxwell [Navarro, 2017]

A combinação em série de uma mola e amortecedor descreve um fluido viscoelástico. Nessa associação, a tensão é a mesma em ambos os elementos e a deformação será a soma de cada um deles

$$\sigma_T = \sigma_M = \sigma_A. \tag{B.8}$$

$$\varepsilon_T = \varepsilon_M + \varepsilon_A,$$
 (B.9)

em que os parâmetros com índice A referem-se à parcela do amortecedor e com índice M à parte da mola. Tomando a derivada da equação C.5, temos:

$$\frac{d\varepsilon_T}{dt} = \frac{d\varepsilon_M}{dt} + \frac{d\varepsilon_A}{dt}.$$
(B.10)

Porém, por meio da lei de Hook, temos também:

$$\varepsilon_M = \frac{\sigma_M}{E_1}.\tag{B.11}$$

Consequentemente,

$$\frac{d\varepsilon_M}{dt} = \frac{1}{E_1} \frac{d\sigma_M}{dt}.$$
(B.12)

Usando a Lei de Newton para fluidos lineares, podemos escrever

$$\frac{d\varepsilon_A}{dt} = \frac{1}{\eta_1} \sigma_A. \tag{B.13}$$

Desse modo, substituímos as equações C.8 e C.9 na expressão C.6 para obter:

$$\frac{d\varepsilon_T}{dt} = \frac{1}{E_1} \frac{d\sigma_M}{dt} + \frac{1}{\eta_1} \sigma_A.$$
(B.14)

A expressão C.10 é a equação reológica para o modelo de Maxwell.

Outro modelo muito usual na literatura é o de Voigt, que é feito pela combinação de uma mola em paralelo com um amortecedor. Tal modelo trata de materiais viscoelásticos de carater sólido.



Figura B.5: Modelo de Voigt [Navarro, 2017]

Para uma associação em paralelo, a deformação será a mesma em cada componente e a tensão total será a soma de cada parte

$$\sigma_T = \sigma_M + \sigma_A. \tag{B.15}$$

$$\varepsilon_T = \varepsilon_M = \varepsilon_A.$$
 (B.16)

Dessa forma, a equação C.11 pode ser escrita substituindo as expressões C.2 e C.3

$$\sigma_T = E_1 \varepsilon_M + \eta_1 \frac{d\epsilon_A}{dt}.$$
 (B.17)
Como a expressão C.12 deixa claro, a deformação é a mesma para os dois componentes, então

$$\sigma_T = E_1 \varepsilon + \eta_1 \frac{d\epsilon}{dt}.\tag{B.18}$$

A equação C.14 é a equação reológica para o modelo de Voigt.

APÊNDICE C

INFORMAÇÕES EXPERIMENTAIS

O aparato experimental usado na realização das medidas é composto por dois eletrodos de aço inoxidável, a placa superior possui uma área de 7,07 cm^2 , e do eletrodo inferior é de 3,14 cm^2 . Em torno deste, há um invólucro, feito do mesmo material que os eletrodos, com o propósito de manter a solução confinada entre as duas superfícies condutoras.

Além disso, ele dispõe de duas entradas que permitem a passagem de um fluxo líquido pelo seu interior, destinadas ao preparo de medidas em função da temperatura. Para diminuir o efeito de borda devido ao campo elétrico dos eletrodos, o anel de guardo é colocado em torno do eletrodo inferior. A Fig.C.1 ilustra o porta amostra usado nas medidas experimentais deste trabalho. Esse instrumento pode ser encontrado no Laboratório de Fluidos Complexos, do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá.

Como pode ser visto, o dispositivo possui duas entradas denominadas Hi e Lo, responsáveis por fazer a conexão com um aparelho medidor de impedância, neste caso o SOLARTRON 1260. Geralmente, as amostras são submetidas a uma tensão sinusoidal de amplitude de 10 mV e a distância entre os dois eletrodos é de d = 0,5mm, com temperatura fixa de 20°C. Com o auxílio do programa computacional apropriado, pode-se controlar todos os parâmetros possíveis, como frequência, potencial,



Figura C.1: Célula eletrolítica usada para medidas experimentais de espectroscopia de impedância.

tipo de medidas, etc.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [Alexe-Ionescu et al., 2010] Alexe-Ionescu, A., Barbero, G., Freire, F., and Merletti, R. (2010). Effect of composition on the dielectric properties of hydrogels for biomedical applications. *Physiological measurement*, 31(10):S169.
- [Andrade, 2016] Andrade, T. M. d. (2016). Análise de modelos teóricos em fluídos iônicos via espectroscopia de impedância. PhD thesis, Universidade Estadual de Maringá.
- [Barbero and Evangelista, 2005] Barbero, G. and Evangelista, L. R. (2005). Adsorption phenomena and anchoring energy in nematic liquid crystals. CRC press.
- [Bard et al., 1980] Bard, A. J., Faulkner, L. R., Leddy, J., and Zoski, C. G. (1980). Electrochemical methods: fundamentals and applications, volume 2. wiley New York.
- [Barsoukov and Macdonald, 2018] Barsoukov, E. and Macdonald, J. R. (2018). Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications. John Wiley & Sons.
- [Bianchi et al., 1999] Bianchi, R., Leal Ferreira, G., Lepienski, C., and Faria, R. (1999). Alternating electrical conductivity of polyaniline. *The Journal of chemical physics*, 110(9):4602–4607.
- [Brett and Oliveira Brett, 1993] Brett, C. and Oliveira Brett, A. M. (1993). *Electroche*mistry: principles, methods, and applications. Number 544.6 BRE.
- [Brug et al., 1984] Brug, G., Van Den Eeden, A., Sluyters-Rehbach, M., and Sluyters, J. (1984). The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, 176(1-2):275–295.
- [Carvalho et al., 2006] Carvalho, L. A. d., Andrade, A. R. d., and Bueno, P. R. (2006). Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. *Química Nova*, pages 796–804.

- [Cengel and Cimbala, 2015] Cengel, Y. A. and Cimbala, J. M. (2015). Mecânica dos fluidos-3. AMGH Editora.
- [Cole and Cole, 1941] Cole, K. S. and Cole, R. H. (1941). Dispersion and absorption in dielectrics i. alternating current characteristics. *The Journal of chemical physics*, 9(4):341–351.
- [De Andrade et al., 2016] De Andrade, T., Alexe-Ionescu, A., Saracco, G., and Barbero, G. (2016). Insight on the surface polarisation for non-blocking electrodes. *Journal of Applied Physics*, 119(9):095305.
- [Duarte et al., 2013] Duarte, A. R., Batalioto, F., Barbero, G., and Neto, A. M. (2013). Electric impedance of a sample of dielectric liquid containing two groups of ions limited by ohmic electrodes: A study with pure water. *The Journal of Physical Chemistry B*, 117(10):2985–2991.
- [Eldred et al., 1995] Eldred, L. B., Baker, W. P., and Palazotto, A. N. (1995). Kelvinvoigt versus fractional derivative model as constitutive relations for viscoelastic materials. AIAA journal, 33(3):547–550.
- [Evangelista et al., 2011] Evangelista, L., Lenzi, E., Barbero, G., and Macdonald, J. R. (2011). Anomalous diffusion and memory effects on the impedance spectroscopy for finite-length situations. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23(48):485005.
- [Fox et al., 2000] Fox, R. W., Pritchard, P. J., and McDonald, A. T. (2000). Introdução À Mecânica Dos Fluidos. Grupo Gen-LTC.
- [Freire and Andrade, 2016] Freire, F. and Andrade, T. (2016). Surface-like over-damped oscillator model to interpret impedance spectroscopy data. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 778:74–79.
- [Freire et al., 2006] Freire, F., Barbero, G., and Scalerandi, M. (2006). Electrical impedance for an electrolytic cell. *Physical Review E*, 73(5):051202.
- [Freire et al., 2010] Freire, F., Becchi, M., Ponti, S., Miraldi, E., and Strigazzi, A. (2010). Impedance spectroscopy of conductive commercial hydrogels for electromyography and electroencephalography. *Physiological measurement*, 31(10):S157.
- [Fricke, 1932] Fricke, H. (1932). Xxxiii. the theory of electrolytic polarization. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 14(90):310–318.
- [Gee and Lyon, 1957] Gee, R. and Lyon, J. (1957). Nonisothermal flow of viscous nonnewtonian fluids. *Industrial & Engineering Chemistry*, 49(6):956–960.

- [Gloeckle and Nonnenmacher, 1991] Gloeckle, W. G. and Nonnenmacher, T. F. (1991). Fractional integral operators and fox functions in the theory of viscoelasticity. *Macro-molecules*, 24(24):6426–6434.
- [Gozzi et al., 2006] Gozzi, G., Chinaglia, D., Schmidt, T., Walmsley, L., Constantino, C., Job, A., Santos, L., and Oliveira Jr, O. (2006). Electric characterization of a hybrid composite based on poma/p (vdf-trfe)/zn2sio4: Mn using impedance spectroscopy. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39(17):3888.
- [Greco and Marano, 2015] Greco, R. and Marano, G. C. (2015). Identification of parameters of maxwell and kelvin–voigt generalized models for fluid viscous dampers. *Journal* of Vibration and Control, 21(2):260–274.
- [Hartnett and Cho, 1998] Hartnett, J. and Cho, Y. (1998). Non-newtonian fluids. Handbook of Heat Transfer, 3rd ed., W. Rohsenow, J. Hartnett, and Y. Cho, eds., McGraw-Hill, New York, pages 10–1.
- [Humayun et al., 2007] Humayun, M., Weiland, J., and Chader, G. (2007). Basic research, biomedical engineering and clinical advances. 2007, pages 151–206.
- [Jorcin et al., 2006] Jorcin, J.-B., Orazem, M. E., Pébère, N., and Tribollet, B. (2006). Cpe analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 51(8-9):1473–1479.
- [Koeller, 1984] Koeller, R. (1984). Applications of fractional calculus to the theory of viscoelasticity. Journal of Applied Mechanics, 51(2):299–307.
- [Lasia, 1995] Lasia, A. (1995). Impedance of porous electrodes. Journal of Electroanalytical chemistry, 397(1-2):27–33.
- [Lasia, 2002] Lasia, A. (2002). Electrochemical impedance spectroscopy and its applications. In Modern aspects of electrochemistry, pages 143–248. Springer.
- [Lisdat and Schäfer, 2008] Lisdat, F. and Schäfer, D. (2008). The use of electrochemical impedance spectroscopy for biosensing. Analytical and bioanalytical chemistry, 391(5):1555.
- [Lvovich, 2012] Lvovich, V. F. (2012). Impedance spectroscopy: applications to electrochemical and dielectric phenomena. John Wiley & Sons.
- [Macdonald, 2006] Macdonald, D. D. (2006). Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 51(8-9):1376–1388.
- [Machado, 2004] Machado, K. D. (2004). Equações diferenciais aplicadas à física. Editora UEPG.

- [Martinsen and Grimnes, 2011] Martinsen, O. G. and Grimnes, S. (2011). *Bioimpedance and bioelectricity basics*. Academic press.
- [Morozov and Spagnolie, 2015] Morozov, A. and Spagnolie, S. E. (2015). Introduction to complex fluids. In *Complex Fluids in Biological Systems*, pages 3–52. Springer.
- [Mueller and Urban, 1998] Mueller, J. T. and Urban, P. M. (1998). Characterization of direct methanol fuel cells by ac impedance spectroscopy. *Journal of Power Sources*, 75(1):139–143.
- [Navarro, 2017] Navarro, R. F. (2017). Modelos viscoelásticos aplicáveis a materiais reais: Uma revisão. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, 1(1).
- [Nussenzveig, 2007] Nussenzveig, H. M. (2007). Curso de física básica, vol. 3. São Paulo, SP. Edgar Blücher, 1 ed.
- [Ribeiro et al., 2015] Ribeiro, D., Souza, C., and Abrantes, J. (2015). Use of electrochemical impedance spectroscopy (eis) to monitoring the corrosion of reinforced concrete. *Revista IBRACON de Estruturas e Materiais*, 8(4):529–546.
- [Sanabria and Miller Jr, 2006] Sanabria, H. and Miller Jr, J. H. (2006). Relaxation processes due to the electrode-electrolyte interface in ionic solutions. *Physical Review E*, 74(5):051505.
- [Santoro, 2014] Santoro, P. A. (2014). Uma análise de espectros de impedância utilizando o modelo de Poisson-Nernst-Planck com difusão anômala. PhD thesis, Universidade Estadual de Maringá.
- [Scholz et al., 2010] Scholz, F. et al. (2010). Electroanalytical methods, volume 1. Springer.
- [Sidebottom, 2009] Sidebottom, D. (2009). Colloquium: Understanding ion motion in disordered solids from impedance spectroscopy scaling. *Reviews of modern physics*, 81(3):999.
- [Silva et al., 2017] Silva, A. E., Andrade, T. M., and Freire, F. C. (2017). Overdamped oscillator model with a complex viscosity to interpret impedance spectroscopy data. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(44):24557–24561.
- [Sluyters-Rehbach, 1994] Sluyters-Rehbach, M. (1994). Impedances of electrochemical systems: Terminology, nomenclature and representation-part i: Cells with metal electrodes and liquid solutions (iupac recommendations 1994). Pure and applied chemistry, 66(9):1831–1891.

- [Sousa, 2011a] Sousa, M. A. M. d. (2011a). Modelos de circuitos equivalentes para explicar espectros de impedância de dispositivos de efeito de campo. PhD thesis, Universidade de São Paulo.
- [Sousa, 2011b] Sousa, M. A. M. d. (2011b). Modelos de circuitos equivalentes para explicar espectros de impedância de dispositivos de efeito de campo. PhD thesis, Universidade de São Paulo.
- [Tateishi, 2010] Tateishi, A. A. (2010). Desenvolvimento do Conceito de Difusão: De Fourier ao Modelo de Pente. PhD thesis, Universidade Estadual de Maringá.
- [YOUNG and FREEDMAN III, 2003] YOUNG, H. and FREEDMAN III, R. (2003). Física iii, iv–sears e zemansky, 12^a edição.
- [Zoltowski, 1998] Zoltowski, P. (1998). On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behaviour. Journal of Electroanalytical Chemistry, 443(1):149–154.