

O uso da Espectroscopia de Impedância na análise de eletrólitos fortes

João Victor da Silva Andrade

Orientador: Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista Coorientador: Prof. Dr. Fernando Carlos Messias Freire

Maringá, Maio de 2020



O uso da Espectroscopia de Impedância na análise de eletrólitos fortes

Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, sob orientação do professor Dr. Luiz Roberto Evangelista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

João Victor da Silva Andrade

Orientador: Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista Coorientador: Prof. Dr. Fernando Carlos Messias Freire

Maringá, Maio de 2020

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

| A553u | Andrade, João Victor da Silva O uso da Espectroscopia de Impedância na análise de eletrólitos fortes / João Victor da Silva Andrade Maringá, PR, 2020. 74 f.: il. color., figs., tabs. |
|-------|---|
| | Orientador: Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista. Coorientador: Prof. Dr. Fernando Carlos Messias Freire. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2020. |
| | 1. Espectroscopia de Impedância. 2. Íons dissociados. 3. Eletrólitos Fortes. I. Evangelista, Luiz Roberto, orient. II. Freire, Fernando Carlos Messias, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título. |
| | CDD 23.ed. 537.52 |

Jane Lessa Monção - CRB 9/1173

JOÃO VICTOR DA SILVA ANDRADE

O USO DA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA NA ANÁLISE DE ELETRÓLITOS FORTE

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

Aprovado em: Maringá, 29 de maio de 2020.

BANCA EXAMINADORA

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

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

Prof. Dr. Alexsander Ramos Duarte Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR/Francisco Beltrão

Prof. Dr. Manoel Messias Alvino de Jesus Universidade Tecnológica Federal do Paraná - UTFPR/Apucarana

Resumo

Neste trabalho dedicamos nossa atenção à análise do comportamento dos íons dissociados de soluções eletrolíticas fortes em diferentes concentrações. As soluções em água Milli-Q com o acréscimo dos sais foram: cloreto de potássio, cloreto de sódio, cloreto de cálcio e cloreto de magnésio. Foram feitas medidas de espectroscopia de impedância para diferentes concentrações, em um intervalo aproximado de 10^{-5} mol/L a 10^{-1} mol/L. Também foram feitas medidas de pH nas concentrações estudadas. São apresentados os resultados experimentais e os ajustes para todas as curvas de impedância com os modelos dos osciladores harmônicos amortecido e forçado. Ao final, são apresentados os resultados teóricos e experimentais obtidos e algumas ponderações, que nos levam a crer na possibilidade do desenvolvimento de usar uma nova técnica para estudar a atividade e recombinação dos íons em soluções eletrolíticas salinas.

Palavras chave: Espectroscopia de impedância, íons dissociados, eletrólitos fortes.

Abstract

In this work special attention was devoted to the analysis of the behaviour of ions dissociated from strong electrolyte solutions with varying concentration. The measured solutions were potassium chloride, sodium chloride, calcium chloride and magnesium chloride. Impedance spectroscopy measurements were performed for different concentrations, ranging approximately from 10^{-5} mol/L to 10^{-1} mol/L. PH measurements were also performed at all dilutions. Experimental results have been presented together with the fits of all impedance curves using a damped and forced harmonic oscillator model. Finally, theoretical and experimental results are shown and some possible conclusions have been drawn, which lead us to believe in the possibility of using a new technique to study the activity and recombination of ions in saline electrolyte solutions.

Key words: Impedance spectroscopy, dissociated ions, strong electrolytes.

Agradecimentos

A Deus, pela força espiritual e benefícios para concluir todo este trabalho.

Aos meus pais que me deram forças, me incentivaram, pelo apoio, compreensão e pelo amor. Mesmo hoje, eles não estando presente neste mundo, são meus guias para que eu nunca perca meu caminho.

Ao meu irmão Tiago, pela paciência, pelo carinho e atenção que mesmo longe me ajudou com conselhos sem os quais eu não teria conseguido concluir este trabalho.

Aos meus amigos do grupo de pesquisa (Arthur e Adriel), pela compreensão, pela amizade verdadeira e ensinamentos durante todos estes anos.

Aos meus amigos da sala 09, que me acolheram com tanto carinho, atenção e companheirismo. Por estarem nas horas mais difíceis e me suportarem quando eu estava de mau-humor.

Ao professores: Dr. Fernando Carlos Messias Freire e o Dr. Luiz Roberto Evangelista, pelos ensinamentos valiosos, pela motivação, confiança e suporte.

À CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

"Quanto mais aumenta nosso conhecimento, mais evidente fica nossa ignorância."

John F. Kennedy

Sumário

| Re | esum | 0 | i |
|----------|-------|---|----------|
| Al | ostra | ct | ii |
| Ag | grade | ecimentos | iii |
| In | trod | ução | 1 |
| 1 | Con | aceitos Teóricos | 4 |
| | 1.1 | Circuitos Elétricos | 4 |
| | 1.2 | Impedância Elétrica | 5 |
| | 1.3 | Circuitos de Elementos Passivos | 7 |
| | 1.4 | Associações de Impedâncias | 12 |
| | 1.5 | Ressonância Eletromagnética | 15 |
| | 1.6 | Elemento de Fase Constante (CPE) | 16 |
| 2 | Moo | delo Eletro-Mecânico para Interpretação de EI | 19 |
| | 2.1 | Circuito Equivalente com CPE | 20 |
| | 2.2 | Oscilador Harmônico Simples | 21 |
| | 2.3 | Oscilador Harmônico Modificado | 24 |
| | 2.4 | Oscilador Harmônico com Viscosidade Complexa | 26 |
| 3 | Pro | priedades Eletroquímicas das Amostras | 31 |
| | 3.1 | Eletrólitos | 31 |
| | 3.2 | Solvatação | 32 |
| | 3.3 | Mobilidade Iônica | 35 |
| | 3.4 | Dupla Camada | 38 |

| | 3.5 | Potencial Hidrogeniônico (pH) | 40 |
|----------|----------------|--|----|
| 4 | \mathbf{Ap} | parato experimental e Métodos | 42 |
| | 4.1 | Equipamentos e Metodologias | 43 |
| | 4.2 | Amostras e Métodos | 47 |
| | 4.3 | Preparo das Soluções | 49 |
| | | 4.3.1 Soluções de Cloreto de Potássio | 49 |
| | | 4.3.2 Soluções de Cloreto de Sódio | 50 |
| | | 4.3.3 Soluções de Cloreto de Cálcio | 51 |
| | | 4.3.4 Soluções de Cloreto de Magnésio | 51 |
| | 4.4 | Medidas de pH | 52 |
| 5 | \mathbf{Res} | sultados e Discussões | 56 |
| | 5.1 | Espectroscopia de Impedância | 56 |
| | | 5.1.1 Ajustes Teóricos e Resultados | 58 |
| | | 5.1.2 Análise dos Parâmetros Encontrados | 61 |
| | | 5.1.3 Potencial hidrogeniônico | 64 |
| 6 | Con | nclusões e Perspectivas | 66 |
| Re | eferê | ncias Bibliográficas | 68 |

Lista de Figuras

| 1.1 | Representação de um circuito RC | 4 |
|------|--|----|
| 1.2 | Diagrama de impedância no plano complexo | 6 |
| 1.3 | Representação de um circuito puramente resistivo | 8 |
| 1.4 | Representação de um circuito puramente capacitivo | 9 |
| 1.5 | Representação de um circuito puramente indutivo | 10 |
| 1.6 | Associação em série de impedâncias. | 12 |
| 1.7 | Associação em paralelo de impedâncias | 13 |
| 1.8 | Associação em paralelo de admitâncias | 14 |
| 1.9 | Representação de um circuito RLC misto em regime CA | 15 |
| 1.10 | Circuito RLC em série. | 16 |
| 1.11 | Resistor R e CPE em série | 17 |
| 1.12 | Resistor R e CPE em paralelo | 17 |
| 2.1 | Associação RLC com CPE em série | 20 |
| 2.2 | Representação de um íon oscilando na superfície do eletrodo | 21 |
| 2.3 | Modelo de oscilador harmônio amortecido modificado | 24 |
| 2.4 | Representação da oscilação de um íon nas proximidades da superfície do | |
| | eletrodo | 29 |
| 3.1 | Solvatação do cloreto de sódio | 33 |
| 3.2 | Ilustração simplificada de uma célula eletrolítica | 35 |
| 3.3 | Distribuição das partículas na dupla camada na interface do eletrodo. \ldots . | 39 |
| 4.1 | Analisador de impedância, Solartron® modelo SL 1260 | 43 |
| 4.2 | Porta-amostra A | 44 |
| 4.3 | Porta-amostra B. | 45 |
| 4.4 | Computador conectado ao analisador de impedância e porta-amostra B $\ . \ .$ | 46 |
| | | |

| 4.5 | Peagâmetro | 53 |
|-----|---|----|
| 5.1 | Espectro de impedância experimental das amostras de KCl, NaCl, CaCl ₂ | |
| | $e\ MgCl_2.\ \ldots\ \ldots\$ | 57 |
| 5.2 | Evolução da resistência de platô para as quatro soluções | 58 |
| 5.3 | Espectros de impedância e ajustes das soluções salinas | 60 |
| 5.4 | Número de íons em função da concentração molar para os quatro sais. \ldots | 61 |
| 5.5 | Constante de amortecimento linear (c_2) em função da concentração molar . | 62 |
| 5.6 | $c_1 \in \alpha$ | 62 |
| 5.7 | $k \in k_p$ | 63 |
| 5.8 | Massa | 63 |
| 5.9 | рН | 64 |

Lista de Tabelas

| 3.1 | Número de moléculas de água solvatadas por cada íon | 34 |
|-----|--|----|
| 3.2 | Valores das massas e dos raios dos íons hidratados | 34 |
| 3.3 | Valores da mobilidade iônica. | 37 |
| 3.4 | Valores da constante de amortecimento não anômalo | 38 |
| 3.5 | Valores de pH, pOH e acidez a uma temperatura de 25°C | 41 |
| | | |
| 4.1 | Diluição e concentração molar do soluto | 48 |
| 4.2 | Diluições e concentrações molares | 54 |
| 4.3 | Diluições e concentrações molares corrigidas | 55 |
| | | |
| 5.1 | Tabela dos coeficientes $a \in b$ dos ajustes lineares | 58 |
| 5.2 | Tabela dos coeficientes $A \in B$ dos ajustes logaritmos | 59 |
| | | |

Introdução

A espectroscopia de impedância (EI) é um procedimento experimental que pode ser realizado por um conjunto de métodos e técnicas de análises qualitativas ou quantitativas. É utilizada em várias áreas do conhecimento, principalmente por pesquisadores e estudantes de Engenharia, Física e Química, mas também tem seu uso na indústria e na biomedicina, entre outras aplicações. Um de seus principais usos é para caracterizar propriedades elétricas do material estudado, como a resistividade e a condutividade. Pode ser aplicada no estudo de sólidos e gases, mas nosso principal interesse aqui são os fluidos líquidos e sistemas iônicos [1–3]. As medidas de impedância, de certa forma, são relativamente simples e consistem em monitorar a resposta elétrica de um material ao ser estimulado eletricamente em diferentes frequência. Em geral, usa-se uma interface formada por um capacitor de placas paralelas, no interior do qual a amostra é colocada [4,5].

As amostras estudadas aqui são de soluções eletrolíticas, ou seja, soluções que conduzem corrente elétrica, e a nossa preferência foi a de estudar os sais cloreto de potássio, cloreto de sódio, cloreto de cálcio e cloreto de magnésio. Esses sais foram escolhidos por serem eletrólitos fortes, pois os íons se dissociam por completo em água, desde que se respeite a concentração limite [6]. Além disso, existe uma ampla literatura sobre praticamente todas as características desses sais. Os resultados obtidos foram analisados pelo modelo do oscilador harmônico amortecido com viscosidade complexa, no intuito de se obter uma melhor compreensão desse modelo e de testar a sua validade por meio de dados novos, enfatizando o seu desempenho no estudo de eletrólitos fortes [6,7].

As amostras escolhidas para à análise foram colocadas entre dois eletrodos adequadamente espaçados, idênticos e simétricos. Neste caso, especificamente, o aparato se assemelha a um capacitor de placas paralelas. Ao receber um estimulo elétrico externo do tipo senoidal, uma resposta elétrica é medida varrendo-se um intervalo grande de frequência da tensão elétrica aplicada, que é, geralmente, da ordem de alguns milivolts e como resultado é possível medir tanto a componente real como a componente imaginária da impedância complexa. Neste trabalho, foi usado o analisador de impedância comercial, Solartron® modelo SL 1260, destinado à análise de impedância com frequências de funcionamento automático entre 10μ Hz a 32MHz, viabilizando medidas espectroscópicas tanto em baixa quanto em alta frequência [8].

A proposição de modelos teóricos para a compreensão e a interpretação de dados experimentais é fundamental para a construção de conceitos, tendo como finalidade explicar, de forma coerente e cientifica, uma gama de fenômenos físicos. Na literatura pertinente, há modelos que podem explicar de forma satisfatória os fenômenos relacionados à impedância. Um dos modelos mais conhecido é o modelo contínuo de difusão, ou o chamado modelo PNP – Poisson-Nernst-Planck [3]. Como o nome diz, o modelo PNP é construído considerando partículas carregadas representadas por uma densidade de carga, que se difundem e são transportadas pelo meio [3].

Por outro lado, os modelos mais utilizados são aqueles construídos a partir de circuitos elétricos equivalentes, que, na prática, são menos complexos de aplicar, mas com uma considerável limitação no que diz respeito à obtenção de detalhes relacionados ao que realmente está acontecendo no interior da amostra [9]. Contemporaneamente, um modelo baseado em um oscilador mecânico tem sido estudado e vem sendo aperfeiçoado pelo nosso grupo de pesquisa [10,11]. Este modelo é construído pré-supondo que a partícula carregada oscila no fluido e pode ter sua dinâmica descrita por um oscilador harmônico amortecido e forçado. O modelo leva em consideração a possibilidade de o sistema apresentar uma viscosidade complexa, equivalente ao elemento de fase constante ou à difusão anômala. Além disso, o modelo também considera uma corrente de deslocamento, como predita pela eletrodinâmica clássica e muitas vezes ignorada na literatura recente [10, 12, 13].

Dado o que foi contextualizado, os objetivos principais deste trabalho são: i) estudar eletrólitos fortes em que a dissociação completa pode ocorrer; ii) desenvolver e aperfeiçoar a técnica de medida dessas soluções em diferentes concentrações de soluto; iii) aplicar o modelo teórico aos resultados experimentais como forma de reforçar a validade do modelo oscilador eletromecânico.

Neste sentido, a dissertação foi construída da seguinte forma: No primeiro capítulo, serão abordados aspectos prévios e teóricos dos conceitos de impedância elétrica do ponto de vista circuital, por meio de combinações de associações em série e em paralelo de elementos como resistores, indutores e capacitores. No capítulo 2, descrevemos alguns modelos teóricos utilizados na interpretação de dados de espectroscopia de impedância, levando em consideração efeitos associados à superfície do eletrodo, juntamente com a polarização próxima a eles. O capítulo 3 é dedicado aos estudos das propriedades eletroquímicas das amostras, com ênfase nos eletrólitos fortes, na solvatação, na mobilidade iônica, na dupla camada e no potencial hidrogeniônico. No capítulo 4, são apresentadas uma completa descrição da parte experimental, do preparo das amostras, e as etapas de cada uma das soluções estudadas, bem as metodologias aplicadas aos equipamentos utilizados para a obtenção do espectro de impedância. O capítulo 5 é dedicado as análises dos resultados e as discussões acerca dos dados obtidos das soluções de cloreto de potássio, cloreto de sódio, cloreto de cálcio e cloreto de magnésio e os gráficos associados a essas medições. E por fim, o capítulo 6 é dedicado às conclusões, discussões e possíveis trabalhos futuros.

Capítulo 1

Conceitos Teóricos

1.1 Circuitos Elétricos

Com o desenvolvimento tecnológico nas ultimas décadas e a necessidade de desenvolver novos circuitos integrados menores, foi possível o desenvolvimento de equipamentos mais eficientes como celulares e chips de computadores. O conjunto de componentes eletrônicos como resistores, indutores, capacitores, transistores, entre outros ligados por um ou mais caminhos fechados pelos quais circula corrente elétrica ao longo de uma trajetória é chamado de circuito elétrico [5]. Para ser considerado circuito, não é necessário um conjunto complexo de componentes. Para conjuntos mais simples, há uma classificação feita pelos componentes passivos constituintes deste circuito, assim por exemplo, um circuito com uma fonte, um resistor e um capacitor é chamado de circuito RC, Figura (1.1).

Quando a corrente elétrica no circuito não varia com o tempo ela é chamada de corrente contínua (CC). Se a corrente, por outro lado, circula periodicamente, hora num sentido, hora noutro é chamada de corrente alternada (CA) [14].



Figura 1.1: Representação de um circuito RC em regime CA.

1.2 Impedância Elétrica

Quando um circuito opera em regime (CA) a soma das oposições à passagem da corrente elétrica, imposta por resistores (R), capacitores (C) e indutores (L) é chamada de impedância. De um modo geral, a impedância é a oposição total de um circuito, ou seja, quando um determinado elemento que compõe o circuito, como resistor, capacitor e indutor, impõe uma oposição à passagem da corrente elétrica e esse acarretamento é basicamente por causa da movimentação de partículas no condutor. Por causa deste deslocamento, as partículas chocam uma nas outras e como consequência desses choques há um gasto de energia por causa da dissipação térmica, devido ao Efeito Joule, produzido pela resistência [15]. Se o componente não "perde" energia por dissipação na forma de calor e sim armazenado por campos elétricos no caso do capacitor e no indutor por campos magnéticos, as oposições são chamadas respectivamente de reatância capacitiva e reatância indutiva. Assim, quando estão presentes a oposição da corrente elétrica no sistema por causa da resistência e a reatância chamamos de impedância [15].

A impedância elétrica é uma grandeza complexa, isso implica que tem uma parte real que é representada pelo resistor e uma parte imaginária representada pelas reatâncias capacitivas e indutivas ($\chi_C \in \chi_L$), de modo respectivo. A impedância é usualmente representada pelo símbolo Z. No sistema internacional (SI) tanto a impedância, reatância e resistência tem unidade de medida em Ohms [Ω].

Por volta de 1880, Oliver Heaviside, introduziu pela primeira vez o conceito de impedância elétrica. Subsequentemente, foi desenvolvida em termos de diagramas vetoriais, apresentada por Arthur Kennelly e Charles Steinmetz [16]. Neste contexto, a impedância sendo uma grandeza complexa pode ter sua representação no diagrama no plano complexo, conhecido como diagrama de Argand (ou de Wessel) [1]. Na parte real, o vetor impedância no plano complexo é dado pelo eixo da abscissa que é representado pela resistência R, e a parte imaginária que é dada pela projeção do eixo da ordenada que é representada pela reatância X, como mostrado na Figura (1.2).



Figura 1.2: Diagrama de impedância Z no plano complexo [16].

Para uma melhor compreensão, é possível representar a impedância na forma retangular como Z = R + iX, sendo $i = \sqrt{-1}$. Outra maneira de representar a impedância é na forma exponencial $Z = |Z|e^{i\theta}$, onde seu valor absoluto é dado por $|Z| = \sqrt{R^2 + X^2}$, e o ângulo $\theta = \tan^{-1}\left(\frac{X}{R}\right)$. Como $e^{\pm i\theta} = \cos(\theta) \pm i \operatorname{sen}(\theta)$, então obtemos a relação entre a forma retangular e a exponencial, a saber:

$$Z = |Z|e^{i\theta} = |Z|\cos|\theta| + i|Z|\sin|\theta|.$$
(1.1)

Sempre que há necessidade de se compreender a facilidade da passagem da corrente elétrica, há uma grandeza que explica essa "facilidade" da corrente fluir em um circuito, essa grandeza é chamada de admitância simbolizada por Y que é o inverso da impedância Y = 1/Z [1]. De modo abrangente, assim como a impedância a admitância também é uma grandeza complexa Y = G + iB, onde G é definido como condutância que é o inverso da resistência |1/R|, que representa a parte real e a susceptância B que é o inverso da reatância |1/X|, que representa a parte imaginária [1]. A unidade de medida tanto para a admitância, condutância e susceptância é dada em Siemens [S= $1/\Omega$]. Lembrando-se que a impedância pode ser dada na sua forma retangular:

$$Z = R + iX. \tag{1.2}$$

E a admitância sendo inverso da impedância, isto é:

$$Y = G + iB = \frac{1}{Z} = \frac{1}{R + iX}.$$
(1.3)

Empregando-se o complexo conjugado de $Z, \overline{Z} = R - iX$, tem-se:

$$G = \left(\frac{R}{R^2 + X^2}\right) \quad e \quad B = i\left(\frac{-X}{R^2 + X^2}\right). \tag{1.4}$$

Observa-se que $G \in B$ não são necessariamente recíprocos de $R \in X$.

1.3 Circuitos de Elementos Passivos

Os circuitos que serão abordados a partir daqui, levam em consideração uma fonte de tensão e de corrente alternada, sendo que V = v(t) e I = i(t). Assumindo que [14]:

$$v(t) = v_0 \cos(\omega t), \tag{1.5}$$

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

Um dos circuitos mais comuns e simples é formado por um resistor ligado a uma fonte, como se pode ver na Figura (1.3a). Usando-se a primeira lei de Ohm para encontrar a corrente do circuito, temos:

$$I_R(t) = \frac{v(t)}{R},$$

$$= \frac{v_0}{R}\cos(\omega t),$$

$$= I_{0_R}\cos(\omega t).$$
(1.6)

A equação (1.6) demonstra que a corrente e à tensão estão em fase, isto é, ambas atingem os picos de máximos, mínimos e nulos ao mesmo tempo, o que pode ser expressa graficamente com a concepção de fasor.

Fasor nada mais é um vetor que gira com uma velocidade angular constante num plano fixo, cuja amplitude varia na forma de uma curva que pode ser tanto a uma função cossenoide, quanto uma função senoide, como mostra a Figura (1.3b).



Figura 1.3: Circuito puramente resistivo em regime CA (a). Diagrama de fasor do circuito resistivo (b).

Considerando-se um circuito puramente capacitivo, ou seja, formado por uma fonte geradora de corrente alternada e por um capacitor. Empregando-se a lei das malhas, temos:

$$v(t) - \frac{Q(t)}{C} = 0,$$
 (1.7)

isolando Q(t) na equação (1.7) e substituindo na equação (1.5), temos:

$$Q(t) = Cv(t) = Cv_0 cos(\omega t).$$
(1.8)

Usando a Eq.(1.7), a corrente que passa no capacitor pode ser obtida na forma:

$$I_C(t) = \frac{d}{dt}v(t)C,$$

= $-v_0\omega C \operatorname{sen}(\omega t).$ (1.9)

Empregando a propriedade trigonométrica:

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

= -sen(\omega t), (1.10)

para reescrever a equação (1.9),

$$I_C(t) = v_0 \omega C \cos\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right),$$

= $I_{0_C} \cos\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right),$ (1.11)

onde $I_{0_C} = v_0 \omega C$. A corrente no capacitor está antecipada em 90°, o que significa que quando o valor da corrente está no seu valor máximo, a tensão é nula e quando a tensão é nula a corrente é máxima. Conforme o tempo passa, há um acúmulo substancial de cargas no capacitor e, com isso, a tensão também aumenta, mas a corrente tende a zero, o que leva à carga total do capacitor. Quando isso ocorre, o sentido da corrente inverte. Quando a tensão começa gradativamente a diminuir, a corrente aumenta até o seu ponto máximo, neste caso, o capacitor está totalmente descarregado e, assim, o ciclo se mantém. A Figura (1.4) mostra um circuito capacitivo (a) e diagramas de fasores (b) correspondentes.



Figura 1.4: Representação de um circuito puramente capacitivo em regime CA (a). Diagrama de fasores do circuito capacitivo (b).

A grandeza que define a oposição à corrente elétrica em um capacitor imposta por um campo elétrico é chamada de reatância capacitiva χ_C , definida como:

$$\chi_C = \frac{v_0}{I_{0_C}},$$

= $\frac{1}{\omega C}.$ (1.12)

Consideremos, por fim, um circuito composto por um indutor L, e uma fonte de tensão, como mostra na Figura (1.5a). Partindo da lei das malhas de Kirchhoff:

$$v(t) - L \frac{dI_L(t)}{dt} = 0.$$
 (1.13)

Usando a equação (1.5) na equação (1.13), ela pode ser integrada, e fornece:

$$\frac{dI_L(t)}{dt} = \frac{v(t)}{L},$$

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

$$= \frac{v_0}{\omega L} \sin(\omega t),$$
(1.14)

ou, mais geralmente,

$$I_L(t) = \frac{v_0}{\omega L} \cos\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right).$$
(1.15)

Assumindo que $I_{0_L} = \frac{v_0}{\omega L}$,

$$I_L(t) = I_{0_L} \cos\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right). \tag{1.16}$$

Diferentemente do que ocorre com o capacitor, a corrente em um indutor está atrasada em relação à tensão de 90°, assim tendo uma defasagem entre elas. O diagrama de fasor para o circuito indutivo é mostrado na Figura (1.5b).



Figura 1.5: Representação de um circuito puramente indutivo em regime CA (a). Diagrama de fasores do circuito indutivo (b).

A reatância indutiva χ_L do circuito é dada por:

$$\chi_L = \frac{v_0}{I_{0_L}},$$

= $\omega L.$ (1.17)

Em termos gerais, em um circuito elétrico, a ação conjunta das reatâncias capacitivas χ_C , e reatâncias indutivas χ_L , ligadas ao capacitor e indutor respectivamente e da resistência R, é denominada impedância Z do circuito, é expressa, como vimos por:

$$Z = R + iX. \tag{1.18}$$

Em um circuito puramente resistivo, a impedância \mathbb{Z}_R de um resistor é:

$$Z_R = R + iX = R. \tag{1.19}$$

Para um circuito puramente capacitivo $R=0, X=\chi_C$, temos:

$$Z_C = R + iX = -\frac{i}{\omega C}.$$
 (1.20)

A reatância capacitiva é o elemento imaginário negativo da impedância. O sinal negativo na Eq.(1.20), é devido ao fato de que a corrente está adiantada em relação à tensão.

Finalmente, para um circuito puramente indutivo a reatância indutiva é $\chi_L = \omega L$, de modo que Z_L , a impedância de indutor é dada por:

$$Z_L = R + iX = 0 + i\omega L. \tag{1.21}$$

Nota-se que a impedância do indutor é positiva, pois a corrente está atrasada em relação à tensão. Dessa forma, a soma da impedância do circuito RLC é dada por:

$$Z = R + i\omega L - \frac{i}{\omega C}.$$
(1.22)

1.4 Associações de Impedâncias

Se duas impedâncias Z estiverem em série, a mesma corrente elétrica passará através delas. As diferenças de potencial das duas impedâncias são dadas por $V_1 = Z_1 I$ e $V_2 = Z_2 I$. Somando-as obtemos [17]:

$$V_1 + V_2 = (Z_1 + Z_2)I. (1.23)$$

Pode-se, então, mostrar que para N elementos em série, a impedância equivalente é a soma das impedâncias individuais, ou seja:

$$Z_T = Z_1 + Z_2 + Z_3 + \dots + Z_N. \tag{1.24}$$



Figura 1.6: Associação em série de impedâncias.

Assim, a Eq.(1.22) é a soma da impedância de uma resistência R,

$$Z_1 = R,$$

de uma indutância L,

$$Z_2 = i\omega L,$$

e de uma capacitância C,

$$Z_3 = -\frac{i}{\omega C},$$

todas em série. Vale ressaltar que as impedâncias são somadas como números complexos. Por exemplo, se $Z_1 = R_1 + iX_1$ e $Z_2 = R_2 + iX_2$, então:

$$Z = Z_1 + Z_2 = (R_1 + R_2) + i(X_1 + X_2).$$
(1.25)

Na forma polar, obtém-se:

$$Z = |Z|e^{i\theta},$$

$$|Z| = \sqrt{[(R_1 + R_2)^2 + (X_1 + X_2)^2]},$$

$$\theta = \arctan \frac{X_1 + X_2}{R_1 + R_2}.$$
(1.26)

Podemos observar que a magnitude de Z não é a soma das magnitudes de Z_1 e Z_2 .

Se as impedâncias forem ligadas em paralelo, a diferença de potencial será a mesma em todos os elementos e a corrente será a soma das correntes em cada elemento. Assim a corrente total do sistema será:

$$I = I_1 + I_2 + \dots + I_N = \frac{V}{Z_1} + \frac{V}{Z_2} + \dots + \frac{V}{Z_N} = V\left(\frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \dots + \frac{1}{Z_N}\right),$$

Conclui-se, que:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \dots + \frac{1}{Z_N}.$$
(1.27)



Figura 1.7: Associação em paralelo de impedâncias.

Nos circuitos com elementos em paralelos, como esses componentes têm que estar ligados em pelos menos dois pontos em comum, (se estão apenas compartilhando um único ponto em comum, estes elementos estão em série), isto é, a corrente tem mais caminhos para transitar, isso significa que a corrente elétrica tem uma maior mobilidade para fluir de um ponto a outro na fonte. Por causa dessa característica dos circuitos com elementos paralelos é mais compreensível a análise utilizando a grandeza admitância Y = 1/Z. Como o nome já sugere, admitância de um modo simplificado é a facilidade com que o circuito admite que a corrente flua. Assim, para uma mesma diferença de potencial quanto maior for a admitância maior será o deslocamento dessa corrente [18]. A admitância total pode ser encontrada somando se as admitâncias em paralelo, ou seja:

$$Y_T = Y_1 + Y_2 + Y_3 + \dots + Y_N, \tag{1.28}$$

de modo que:

$$Y_T = \frac{1}{Z_T} = \frac{1}{\frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \frac{1}{Z_3} + \dots + \frac{1}{Z_N}}.$$
 (1.29)

Subtende-se que, para cálculos mais práticos, quando se trata de uma associação em série, o caminho mais apropriado é o uso da somatória de impedância Z, no entanto, para associação em paralelo às vezes dependendo do parâmetro desejado, é mais eficiente somarem-se as admitâncias Y.



Figura 1.8: Associação em paralelo de admitâncias.

Com as Eqs.(1.24) e (1.27), é possível resolver boa parte dos problemas que contenham mais malhas e nós com uma única fonte de tensão aplicada. Considerando-se o circuito como mostrado na Figura (1.9), neste caso, a impedância está associada a um resistor em série com a combinação de um indutor e um capacitor em paralelo:

$$Z = R_1 + \frac{1}{\frac{1}{R_2 + i\omega L} + \frac{1}{1/i\omega C}}.$$
(1.30)

Reescrevendo a equação (1.30), obtemos:

$$Z = R_1 + \frac{(R_2 + i\omega L)[(1 - \omega^2 LC) - i\omega R_2 C]}{(1 - \omega^2 LC)^2 + \omega^2 R_2^2 C^2}.$$
(1.31)

A equação (1.31), pode ser ainda separada em termos de suas partes real e imaginária como abaixo:

$$Z = R_1 + \frac{R_2}{(1 - \omega^2 LC)^2 + \omega^2 R_2^2 C^2} + \frac{\omega L(1 - \omega^2 LC) - \omega R_2^2 C}{(1 - \omega^2 LC)^2 + \omega^2 R_2^2 C^2} i.$$
 (1.32)

As equações acima valem para qualquer impedância, não importando a natureza que

foi criada, que poderia ser de origem resistiva, capacitiva ou indutiva.



Figura 1.9: Representação de um circuito RLC misto em regime CA.

1.5 Ressonância Eletromagnética

Um circuito bastante estudado e utilizado para fins didáticos, e por ser fundamental para a compreensão de uma grande diversidade de sistemas eletrônicos, é o circuito sintonizado ou ressonante [18]. Um circuito ressonante é composto por resistores, capacitores e indutores como mostra a Figura (1.10). As reatâncias tanto capacitivas como indutivas, são funções da frequência, isto é, variam conforme a frequência. Se a frequência for alta, a reatância terá um valor elevado e positivo. Se acontecer o contrário, se a frequência for baixa, a reatância terá um valor elevado também só que com sinal negativo [19]. Quando a reatância capacitiva χ_C e a reatância indutiva χ_L são congruentes $\chi_C = \chi_L$, a reatância integral é nula e a impedância Z tem seu menor valor em R [20]. Quando se tem a corrente de pico no máximo e o ângulo de fase θ é de valor nulo, a corrente está em fase. Isto implica que a amplitude é máxima quando $\omega_T L = 1/\omega_T C$ (a parte imaginária no denominador é zero), assim:

$$\omega_T L = \frac{1}{\omega_T C},\tag{1.33}$$

ou

$$\omega_T = \frac{1}{\sqrt{LC}}.\tag{1.34}$$

Se a reatância total é nula, sendo $Z = \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2}$, tem se que Z = R, ou seja, o módulo da impedância é mínimo e igual a R. Assim, quando a amplitude da corrente é máxima, diz-se que o circuito está em ressonância.



Figura 1.10: Circuito *RLC* em série.

Se a frequência de ressonância for medida em Hertz,

$$f = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}}.\tag{1.35}$$

L será medido em Henry e C em Farads.

1.6 Elemento de Fase Constante (CPE)

O elemento de fase constante CPE (do inglês *Constant Phase Element*) é comumente usado para a harmonização de dados de impedância resultantes de uma vasta gama de sistemas empíricos [21]. Modelos que utilizam parâmetros de CPE são também amplamente utilizados em modelos CEE (circuitos elétricos equivalentes), contribuindo para um bom ajuste de dados experimentais de espectroscopia de impedância [22]. Na literatura, o uso do CPE é empregado em modelos de propriedades físicas de filmes [23], impedância da difusão [24], óxido em aço [25], impedância de pele humana [25, 26], revestimento de polímeros [27, 28], entre outros. O CPE também pode ser usado para descrever as propriedades dos eletrodos, levando em consideração efeitos da interface dos eletrodos com o eletrólito [29].

A impedância do CPE é dada pela relação [30]:

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{Q(i\omega)^n},\tag{1.36}$$

em que Q é um fator de equilíbrio com valores numéricos e n é o CPE que define a mudança de fase. Partindo de um resistor R e CPE conectados em série, partindo da

Eq.(1.36) e utilizando-se a fórmula de De Moivre:

$$[\cos(t) + i\operatorname{sen}(t)]^n = \cos(nt) + i\operatorname{sen}(nt), \qquad (1.37)$$

para escrever

$$i^{n} = \left[\cos\left(\frac{\pi}{2}\right) + i \operatorname{sen}\left(\frac{\pi}{2}\right)\right]^{n},$$

$$= \cos\left(n\frac{\pi}{2}\right) + i \operatorname{sen}\left(n\frac{\pi}{2}\right), \qquad (1.38)$$

е

$$i^{-n} = \left[\cos\left(\frac{\pi}{2}\right) + i \sin\left(\frac{\pi}{2}\right)\right]^{-n},$$

= $\cos\left(-n\frac{\pi}{2}\right) + i \sin\left(-n\frac{\pi}{2}\right).$ (1.39)

A impedância é calculada somando-se as impedâncias e resulta:

$$Z(\omega) = R + \frac{1}{Q(i\omega)^n},$$

= $R + \frac{1}{Q(\omega)^n} \left[\cos\left(-n\frac{\pi}{2}\right) + i \sin\left(-n\frac{\pi}{2}\right) \right],$
= $R + \frac{1}{Q(i\omega)^n} \cos\left(-n\frac{\pi}{2}\right) + i\frac{1}{Q\omega} \sin\left(-n\frac{\pi}{2}\right).$ (1.40)



Figura 1.11: Resistor R e CPE em série.

Para o caso de um modelo com um resistor R e um CPE em paralelo como mostra a Figura (1.12), usando-se a somatória de admitâncias, obtém-se:



Figura 1.12: Resistor R e CPE em paralelo.

$$[Z_{CPE}(\omega)]^{-1} = Q\omega^{n} \cos\left(n\frac{\pi}{2}\right) + i \sin\left(n\frac{\pi}{2}\right),$$

$$Z(\omega) = \frac{1}{\cos\left(n\frac{\pi}{2}\right) + i \sin\left(n\frac{\pi}{2}\right)},$$

$$= \frac{R + QR^{2}\omega^{2}\cos\left(n\frac{\pi}{2}\right)}{1 + 2QR\omega^{n}\cos\left(n\frac{\pi}{2}\right) + Q^{2}R^{2}\omega^{2n}},$$

$$-i \frac{QR^{2}\omega^{n}\sin\left(n\frac{\pi}{2}\right)}{1 + 2QR\omega^{n}\cos\left(n\frac{\pi}{2}\right) + Q^{2}R^{2}\omega^{2n}}.$$
(1.41)

Os conceitos introduzidos até aqui, serão utilizados nas análises dos dados de impedância. De um modo geral, eles serão empregados na discussão dos modelos conceituais elaborados para a interpretação dos resultados. Na seção a seguir, serão abordados os modelos para interpretação de dados de EI.

Capítulo 2

Modelo Eletro-Mecânico para Interpretação de EI

A diferença de potencial aplicada à célula, no experimento destinado a medir a resposta de impedância elétrica do material, normalmente produz reações na interface dos eletrodos. Essas reações podem afetar direta ou indiretamente os resultados das medidas. Na superfície do eletrodo, mesmo que esteja livre de sujeira, oxidação ou de riscos, enfim, mesmo em se tratando de um eletrodo polido, há locais que são cobertos por estratos ou camadas de adsorção formadas pela aglomeração das partículas do fluido [31]. Esse fenômeno importante ocorre devido às forças interatômicas que atuam entre os partículas do sistema e a superfície. O processo de polarização na interface eletrodo-eletrólito dá origem a uma camada em forma de um duplo estrato.

Isso pode ocorrer, por exemplo, quando partículas carregadas positivamente são adsorvidas por um eletrodo e, assim, no equilíbrio termodinâmico uma camada difusa de partículas negativas se aglomera nas vizinhanças dessa superfície carregada. Tipicamente, forma-se uma dupla camada responsável por diversos efeitos que influenciam a resposta elétrica do material. Tais efeitos devem ser incorporados à descrição da resposta efetiva de impedância do eletrólito na presença de um estímulo externo.

Quando se tenta descrever a resposta da célula eletrolítica por meio de um modelo de circuitos elétricos equivalentes, um conjunto de componentes elétricos, como resistores, indutores e capacitores, podem ser combinados adequadamente na construção de um modelo para a impedância elétrica do material, como discutimos no Cap. 1.

Uma abordagem posterior, desenvolvida por Sanabria e Miller, em 2006, parte dos

modelos circuitais e os conecta a um modelo mecânico [12]. O conceito-chave empregado por eles é o de um oscilador harmônico forçado e amortecido, com o qual eles analisam o papel da oscilação dos íons entre as placas (os eletrodos) imersos na solução.

2.1 Circuito Equivalente com CPE

O modelo de circuito equivalente formado por elementos passivos como resistores, capacitores e indutores, em série, pode ser utilizado para explicar os dados de impedância, como sublinhamos acima. Com o acréscimo de um elemento de fase constante (CPE) em série, ele poderia ser formado como pode ser visto na Figura (2.1).



Figura 2.1: Associação RLC com CPE em série.

Com o CPE o modelo leva em consideração efeitos associados à superfície do eletrodo, juntamente com a polarização próxima aos eletrodos na resposta de baixa frequência [12, 13]. A impedância descrita decorrente tem a forma:

$$Z(\omega) = \frac{1}{i\omega C} + i\omega L + R + \frac{1}{A(i\omega)^{\alpha}},$$
(2.1)

e pode ser escrita na forma de uma capacitância equivalente C_{eq} , como:

$$C_{eq} = \frac{1}{C} + \frac{1}{A(i\omega)^{\alpha - 1}}.$$
(2.2)

Assim, a impedância resultante adquire a seguinte forma:

$$Z(\omega) = i\omega L + R + \frac{1}{i\omega C_{eq}}.$$
(2.3)

Com esses elementos, é possível obter um bom ajuste para os dados experimentais juntamente na parte de baixa frequência do espectro, com os dados obtidos nas medidas experimentais de EI.

2.2 Oscilador Harmônico Simples

Um íon em um movimento oscilatório de massa m e carga Q, na presença de um campo elétrico E(t), pode estar na presença de forças dissipativas (atrito viscoso) e sujeitos a colisões com outros íons. O deslocamento desse íon sujeito a forças externas pode ser representado em uma análise unidimensional num modelo de oscilador harmônico amortecido e forçado. A dinâmica desse sistema é governada pela seguinte equação diferencial:

$$m\frac{d^2x}{dt^2} + c\frac{dx}{dt} + kx = F(t), \qquad (2.4)$$

sendo que x é o deslocamento do íon e o termo $c \frac{dx}{dt}$ está vinculado às forças dissipativas e com a força externa sendo dada por F(t). A Figura (2.2), mostra uma representação esquemática de um íon oscilante perto da superfície do eletrodo.



Figura 2.2: Representação de um íon oscilando na superfície do eletrodo.

A força responsável pelo movimento oscilatório das partículas é procedente de um campo elétrico de forma E(t) = F/Q, de modo que a Eq.(2.4), pode ser escrita como [12, 13]:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \frac{k}{m}x = \frac{Q}{m}E(t).$$
(2.5)

A frequência natural de ressonância, ou simplesmente frequência natural, pode ser estabelecida como $\omega_0 = \sqrt{k/m}$, em que k é uma constante elástica e $\gamma = c/m$ é o parâmetro de amortecimento relativo às forças dissipativas que amortecem o movimento da partícula. A álgebra para adquirir uma solução particular e obter uma equação mais simples pode ser desenvolvida por meio da análise complexa, na forma:

$$x_0 \frac{d^2 e^{i\omega t}}{dt^2} + x_0 \gamma \frac{d e^{i\omega t}}{dt} + x_0 \frac{k}{m} e^{i\omega t} = \frac{Q}{m} E_0 e^{i\omega t}.$$
(2.6)

A solução final pode ser obtida tomando-se a parte real de x(t). Uma solução particular para a equação (2.5), pode ser buscada na forma harmônica:

$$x(t) = x_0 e^{i\omega t},\tag{2.7}$$

que, substituída na equação (2.6), transforma-a em:

$$\left(-\omega^2 + \gamma i\omega + \frac{k}{m}\right)x_0 = \frac{Q}{m}E_0,$$
(2.8)

fornecendo,

$$x_0 = \frac{QE_0}{-\omega^2 m + i\omega c + k}.$$
(2.9)

O porta-amostra tem área S, e a distância de um eletrodo do outro é d, sendo o volume da amostra dado por V = dS, e o meio contém N íons dispersos. A densidade de corrente elétrica é dada por:

$$J(t) = \frac{NQ}{V} \frac{dx(t)}{dt}.$$
(2.10)

Usando a forma complexa $J(t) = J_0 e^{i\omega t}$, na equação acima, obtemos:

$$J_{0} = \frac{NQ^{2}}{V} \frac{i\omega}{-\omega^{2}m + i\omega c + k} E_{0},$$

$$= \frac{i\omega\sigma_{m}}{-\omega^{2}m + i\omega c + k} E_{0},$$
 (2.11)

onde,

$$\sigma_m = \frac{NQ^2}{V}.$$

A condutividade também é uma grandeza complexa e pode ser escrita como:

$$\sigma^*(\omega) = \frac{J_0}{E_0},$$

= $\frac{d}{S}Y,$ (2.12)

em que Y é a admitância. A condutividade complexa $\sigma^* = \sigma' + i\sigma''$ é definida como uma parte real σ' , e uma parte imaginária σ'' , respectivamente, por:

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

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

A principal particularidade da condutividade é que podemos obter o espectro de condutividade a partir da condutância $G = \operatorname{Re}(Y)$, e da susceptância $B = \operatorname{Im}(Y)$, que podem ser escritas nas formas:

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

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

Um dos métodos propostos por Sanabria e Miller foi o de aprimorar o modelo do oscilador harmônico amortecido e forçado, tornando-o um modelo mais apropriado para analisar as amostras com altas concentrações produzindo melhores ajustes. Entretanto, é necessário levar em consideração a condutividade da corrente elétrica contínua, que normaliza a condutividade da amostra, sendo:

$$\sigma_T^* = \sigma_{cc} + \sum_{i=1} \sigma_i^*.$$
(2.17)

Para as baixas frequências, ainda há uma desconformidade nas curvas teóricas, e por isso, essas curvas não são facilmente explicáveis. Partindo desses fatos, Freire e Marques [10], propuseram uma extensão do modelo de oscilador harmônico, dando ênfase aos efeitos de superfície, agregando um íon oscilante na interface líquido-eletrodo.
2.3 Oscilador Harmônico Modificado

Partindo do conceito de um modelo de oscilador harmônico modificado, Freire e Andrade [10], propuseram uma modificação no modelo de modo a explanar as interações da superfície do eletrodo e a amostra estudada [10], agora levando-se em consideração dois componentes oscilantes, ao invés de apenas um do modelo do oscilador amortecido apresentado anteriormente. A representação do modelo com uma superfície não-homogênea pode ser vista na Figura (2.3).



Figura 2.3: Ilustração da interação de um íon oscilante próximo à superfície do eletrodo. Modelo de oscilador harmônio amortecido simples modificado com um único íon próximo a superfície do eletrodo (a). Modelo do oscilador modificado com o acréscimo de mais uma componente oscilante na superfície do eletrodo (b). Superfície com um maior grau de irregularidade (c) [10].

Com a adição de mais uma componente, a constante elástica K, contará com duas molas em paralelo; desta forma, tem-se $k \to k + K'$ e ω_0^2 , agora, sendo substituído por $\omega_0^2 + \omega_k^2$, em que $\omega_0 = \sqrt{k/m}$ e $\omega_k = \sqrt{K'/m}$. Admitindo-se que $K' = K/(i\omega)^{\alpha-1}$, a frequência $\omega_k^2 = \omega_s/(i\omega)^{\alpha-1}$ e $\omega_s = K/m$, a equação diferencial desse novo sistema é, agora:

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

A solução para a condutividade complexa pode ser determinada de maneira análoga ao que foi feito com a Eq. (2.5). Usando a notação adequada para a condutividade complexa, obtemos:

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

A equação (2.19), fornece uma admitância complexa em termos de condutividade, expressa por:

$$Y^{*}(\omega) = \frac{S}{d}\sigma^{*}(\omega),$$

$$= \frac{S}{d}\sigma_{m}\frac{1}{i\omega m + c + \frac{k}{i\omega} + \frac{K}{(i\omega)^{\alpha}}}.$$
 (2.20)

Introduzindo-se agora um fator de proporcionalidade definido por:

$$\beta = \frac{S}{d\sigma_m},$$

= $\frac{SV}{dNQ^2} = \frac{1}{N} \frac{1}{\sigma_L^2},$ (2.21)

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

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

de modo que a impedância seja dada por:

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

Com este cálculo simples, é possível acrescentar um novo termo análogo para a impedância, como se faz no caso dos circuitos elétricos. Logo, a resposta mecânica do sistema, chamada de "amortecitência" ou "amortância", nomenclatura usada pelos autores [10], será expressa por:

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

E agora, é possível observar uma correspondência entre as equações deste modelo e as do circuito equivalente. A equação (2.23) é análoga à equação (2.1), que descreve o modelo de circuito misto na presença de CPE. Assim, a equação (2.24), pode ser comparada, termo a termo com a expressão geral da impedância circuital:

$$Z(\omega) = i\omega L + R + \frac{1}{i\omega C} + \frac{1}{A(i\omega)^{\alpha}},$$
(2.25)

de modo a permitir a exploração de uma analogia estrita entre as descrições com circuitos

elétricos e o modelo eletromecânico. Observa-se neste ponto, que os modelos não se excluem mutuamente; antes, completam-se, pois é possível analisar os dados experimentais com o auxílio de um modelo circuital que permite determinar os valores dos parâmetros circuitais convencionais como permissividade elétrica, índice de refração complexa, condutividade, resistividade e permeabilidade magnética. E com o modelo eletromecânico, que fornece informações sobre as características mecânicas do sistema como a massa, viscosidade, coeficiente de amortecimento, raio da partícula e concentração da solução (quantidade de partículas).

2.4 Oscilador Harmônico com Viscosidade Complexa

A criação de modelos teóricos partem muitas vezes de hipóteses que podem ser confirmadas ou descartadas conforme as pesquisas são desenvolvidas. Do ponto de vista teórico, um modelo pode ter inúmeras hipóteses que, por sua vez, podem orientar para chegar-se em uma solução plausível, respeitando parâmetros pré-iniciais estabelecidos. Para cada variável acrescentada ao modelo proposto, é necessário fazer reformulações nesse mesmo modelo de modo a fazê-lo descrever o fenômeno observável dentro de um intervalo de ajuste desejado.

Partindo da ideia do modelo do oscilador harmônico amortecido e forçado, Hugo Sanabria, John Miller e outros colaboradores, propuseram um modelo em que o meio onde o íon oscila é viscoso, levando-se em consideração um fluido não-Newtoniano, cujas propriedades variam diretamente com a taxa de cisalhamento, que não é proporcional à taxa de deformação. Em outras palavras, este modelo leva em consideração a viscosidade complexa que varia conforme a variação da frequência [10, 12].

Para analisar a viscosidade complexa, levaremos em consideração a estrutura de um modelo contínuo em que dois regimes difusivos são sobrepostos. A equação de continuidade define a variação da densidade do íon em função da corrente de deslocamento devido a uma diferença de potencial aplicada à célula. Sendo assim, podemos escrever:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial z} = -\frac{\partial J_i}{\partial z},\tag{2.26}$$

onde $\rho_i = N_i - N_0$ é a variação do número de íons da amostra, N_0 é a densidade iônica no equilíbrio antes de se aplicar o potencial externo e N_i é a densidade iônica dos íons,

tanto positivos como negativos, definida pelos subíndices i = p e i = n, de forma respectiva. A taxa do fluxo do vetor deslocamento elétrico pode ser evidenciada em termos da mobilidade dos íons, em função do fenômeno da difusão, a saber:

$$J_i(z,t) = -D_i \frac{\partial \rho_i}{\partial z} \pm N_0 \mu_i \frac{\partial V}{\partial z}, \qquad (2.27)$$

onde D_i é o coeficiente de difusão, μ_i é a mobilidade iônica dos íons $i \in V$ é referente ao potencial aplicado.

Há dois tipos de processos difusivos a serem considerados aqui: a difusão normal e a difusão anômala, que é caracterizada por um coeficiente fracionário, γ . Nesse contexto, para considerar este dual processo difusivo, Evangelista e colaboradores [32], propuseram o tratamento da difusão por meio das derivadas fracionárias na equação da difusão. Reescrevendo o termo relacionado à difusão na equação da continuidade, temos:

$$A\frac{\partial\rho_i}{\partial t} + B\frac{\partial^{\gamma}\rho_i}{\partial t^{\gamma}} = -\frac{\partial J_i}{\partial z},\tag{2.28}$$

em que A e B são constantes reais adimensionais. Usando a relação de Einstein-Smoluchoski:

$$\frac{\mu_i}{D_i} = \frac{q}{k_B T},\tag{2.29}$$

em que μ_i é a mobilidade iônica, D_i é o coeficiente de difusão, q é a carga elétrica dos íons, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura absoluta. Podemos reescrever a Eq. (2.27), substituindo na Eq. (2.28) e calculando a derivada em ambos os lados, obtendo a expressão:

$$[A(i\omega) + B(i\omega)^{\gamma}]\eta_p(z) = D\left[\eta_p''(z) + \frac{N_0 q}{k_B T}\phi''(z)\right].$$
 (2.30)

Assim, o coeficiente de difusão efetivo $D_i = D$ adquire a forma:

$$D_a = \frac{D_\infty}{A + B(i\omega)^{\gamma - 1}},\tag{2.31}$$

em que o coeficiente de difusão D_{∞} representa o processo difusivo quando $\omega \to \infty$. A mobilidade iônica é proporcional à viscosidade, dada por $\mu = q/c$, onde $c = 6\pi r\eta$ é o

termo de amortecimento de Stokes e r o raio de cada íon. Assim, temos:

$$\eta^*(\omega) = \eta_1(i\omega)^{\gamma-1} + \eta_2,$$
 (2.32)

onde as constantes η_1 e η_2 são dadas por:

$$\eta_1 = \frac{k_B T}{6\pi r D_\infty} B \quad e \quad \eta_2 = \frac{k_B T}{6\pi r D_\infty} A.$$
(2.33)

Ainda é possível reescrever o termo de amortecimento a partir da viscosidade (equação 2.32), por fim:

$$c^*(\omega) = c_1(i\omega)^{\gamma-1} + c_2,$$
 (2.34)

onde

$$c_1 = 6\pi r \eta_1$$
 e $c_2 = 6\pi r \eta_2$, (2.35)

são os coeficientes de amortecimento anômalo e não anômalo. Utilizar a equação do oscilador harmônico amortecido e forçado é um caminho possível para se obter a condutividade complexa do sistema. Partindo da equação (2.34), o coeficiente de amortecimento, agora, dependerá da frequência $c = c^*(\omega)$; dessa forma, a condutividade apresentará a seguinte configuração:

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_m \frac{1}{i\omega m + c^*(\omega) + \frac{k}{i\omega}}.$$
(2.36)

A impedância será obtida da condutividade, sendo escrita como:

$$Z(\omega) = \frac{d}{S} \frac{V}{NQ^2} \left[i\omega m + c_1 (i\omega)^{\gamma - 1} + c_2 + \frac{k}{i\omega} \right], \qquad (2.37)$$

em que $\sigma_m = \frac{NQ^2}{V}$ e $Z(\omega) = \frac{d}{S} \frac{1}{\sigma^*(\omega)}$. Ou na forma compacta da impedância:

$$Z(\omega) = \varphi_N O, \qquad (2.38)$$

em que $\varphi_N = d^2/(NQ^2)$ recebe o nome de amortância O, que, por sua vez, pode ser

definida como:

$$O = i\omega m + c_1 (i\omega)^{\gamma - 1} + c_2 + \frac{k}{i\omega}.$$
 (2.39)

A equação (2.38), apresenta a mesma estrutura da impedância do modelo elétrico com o elemento de fase constante (CPE), que é mostrada na equação abaixo:

$$Z(\omega) = i\omega L + \frac{1}{A(i\omega)^{\alpha}} + R + \frac{1}{i\omega C},$$
(2.40)

onde $\alpha = 1 - \gamma$ com que $0 \le \gamma \le 1$.

A montagem esquemática do modelo descrito na equação (2.38), pode ser vista na Figura (2.4a), para a oscilação de um íon nas proximidades da superfície do eletrodo.



Figura 2.4: Representação da oscilação de um íon nas proximidades da superfície do eletrodo (a). O modelo do oscilador de um íon que representa a interação do íon com as demais partículas do volume (b).

Este modelo se ajusta muito bem aos dados experimentais de espectroscopia de impedância para amostras com uma quantidade de íons significativo, ou seja, para amostras condutivas, como, por exemplo, os sais cloreto de potássio e cloreto de sódio [10]. Para fluidos pouco condutivos, como é o caso da água Milli-Q, água pura e deionizada, os ajustes dos dados experimentais não fornecem um bom comportamento. Levando-se em consideração este fenômeno, é feita a adição de mais de um elemento oscilante, k_P , ao circuito. A constante elástica k_p , Figura (2.4b), é um elemento que foi acrescentado ao modelo considerando-se a interação das partículas do volume com o íon que oscila. Com o acréscimo deste termo, a equação da impedância se torna:

$$P_{p}(\omega) = \frac{1}{O} + \frac{i\omega}{k_{p}},$$

$$Z(\omega) = \varphi_{N} \frac{1}{P_{p}(\omega)}.$$
(2.41)

Destas equações têm-se que O é equivalente à impedância Z e a admitância $Y(\omega)$ é equivalente a $P_p(\omega)$. A partir da equação (2.41), pode se relacionar a impedância do modelo eletromecânico com as equações dos circuitos equivalentes, na forma:

$$Z_{0}(\omega) = i\omega L + \frac{1}{A(i\omega)^{\alpha}} + R + \frac{1}{i\omega C},$$

$$Y_{p}(\omega) = \frac{1}{Z_{0}(\omega)} + i\omega C_{p},$$

$$Z(\omega) = \frac{1}{Y_{p}(\omega)}.$$
(2.42)

De modo que, mais uma vez, os modelos podem ser usados ao mesmo tempo, tanto para fornecer valores efetivos de parâmetros elétricos, quanto para se investigarem as características mecânicas do sistema físico, por meio da técnica de espectroscopia de impedância.

Capítulo 3

Propriedades Eletroquímicas das Amostras

3.1 Eletrólitos

A água, em várias experiências em geral, é um bom solvente para substâncias polares. No estado sólido, os solutos são constituídos de íons positivos (cátions) e íons negativos (ânions) ligados entre si por interações de forças eletroquímicas. Ao se dissociarem, os solutos se quebram, e ao se desagregarem na água formam íons livres que podem se locomover com uma maior facilidade no líquido. Quando os compostos vão se dissociando, os íons ficam rodeados de moléculas de água e por isso recebem o nome de íons hidratados [33].

Os íons presentes na água têm capacidade de conduzir eletricidade, mediante o transporte de carga, proporcionando uma condutividade. Elementos que, por dissociação eletrolítica ou dissolução, têm seus íons separados em uma solução aquosa são denominados eletrólitos. São considerados eletrólitos os sais, os ácidos e as bases [5]. Na separação de substância pura composta de átomos de diferentes elementos como, por exemplo, o cloreto de potássio (KCl), a dissociação acontece quando o sólido se desfaz ou dissolve, o que pode ser ilustrado pela equação:

$$\operatorname{KCl}(s) \longrightarrow \operatorname{K}^+(aq) + \operatorname{Cl}^-(aq).$$

Assim, é possível separar o composto em dois íons, cátions K^+ e ânions Cl^- . Na

literatura, o mais comum é a simbologia (s) e (aq), ambas em parênteses, indicando respectivamente que o sólido (s) forma íons em solução aquosa (aq).

A formação de íons em uma solução não é determinada exclusivamente por compostos iônicos. Compreende-se que existem muitos compostos que apresentam ligações covalentes que reagem com água para a formação de íons, tornando a solução resultante boa condutora de eletricidade [33]. Um exemplo, bem comum na literatura, é o cloreto de hidrogênio (ácido clorídrico): quando o HCl é dissolvido em água, tem-se a seguinte reação:

$$\operatorname{HCl}(aq) + \operatorname{H}_2\operatorname{O} \longrightarrow \operatorname{H}_3\operatorname{O}^+(aq) + \operatorname{Cl}^-(aq).$$

A condutividade depende do número de íons em solução e da concentração da condutividade molar (estudo efetuado por diversos autores, mas principalmente por F. W. G. Kohlrausch e W. Ostwald). Presumivelmente, existem dois tipos de eletrólitos. Os eletrólitos que são completamente ionizados na solução, não estando mais agregados em moléculas, são chamados eletrólitos fortes. Aqueles que se dissociam incompletamente em solução, íons e moléculas diluídos de forma parcial, são chamados eletrólitos fracos [34].

Existem também substâncias que, em solução aquosa, não alteram a condutividade da água, isto é, não conduzem eletricidade, são denominadas de não-eletrolíticas. Por exemplo, a sacarose ($C_{12}H_{22}O_{11}$), acetona ($C_{3}H_{6}O$), etanol ($C_{2}H_{5}OH$), dentre outros.

$$C_{12}H_{22}O_{11}(s) \longrightarrow C_12H_{22}O_{11}(aq),$$

$$C_3H_6O(l) \longrightarrow C_3H_6O(aq),$$

$$C_2H_5OH(l) \longrightarrow C_2H_5OH(aq).$$

A sacarose, acetona e o etanol se comportam como não-eletrólitos quando são dissolvidos em água.

3.2 Solvatação

Se um composto iônico for dissolvido em um componente de maior concentração numa solução, seus íons ou moléculas devem inicialmente se mover de forma desordenada e, logo em seguida, forçar o caminho entre as moléculas do solvente que interagem com as partículas de soluto. Se um sólido composto de ânions e cátions em um retículo cristalino ou cristais iônicos é dissolvido, atuam forças eletrostáticas de contato que devem ser superadas entre os íons. O invólucro das partículas de interação solvente-soluto é denominado de solvatação (hidratação de íons em soluções), como mostrado esquematicamente na Figura (3.1). A hidratação é um caso especial da solvatação [34].



Figura 3.1: Cloreto de sódio (NaCl) dissociado em água: os íons são hidratados. A parte negativa da molécula de água fica em volta do cátion Na^+ e a parte positiva fica em volta do ânion Cl^- .

Os íons solvatados têm uma estrutura complexa. As moléculas de solvente mais contíguas aos íons formam o invólucro de solvatação da camada primária. Como a distância entre os íons é pequena, a interação íon-dipolo neste invólucro é forte e torna a solvatação estável, ou seja, não é alterada pelo movimento térmico das moléculas de íons ou solvente [35]. A perturbação entre as moléculas do solvente, causada pelo íons, pode formar uma camada secundária, com isso gerando associações mais fracas, pois aumenta a distância de interação. A solvatação gera maiores raios efetivos dos íons e, portanto, influencia em suas mobilidades [35].

Na tabela 3.1, vemos alguns íons e os valores da primeira camada de hidratação. Como não se tem um valor exato das moléculas hidratadas n_H , calculou-se uma média, já que nas literaturas estudadas os valores não são iguais.

| Íon | n_H | Referências |
|-----------------|----------|----------------------|
| Li ⁺ | 3,82 | [36-43] |
| Na ⁺ | 5,49 | [38, 42-46] |
| K^+ | 6,79 | [38, 42, 43, 46, 47] |
| Rb^+ | $6,\!33$ | [36, 42 - 44, 48] |
| Mg^{2+} | 6,00 | [49-51] |
| Ca^{2+} | $7,\!60$ | [49, 52 - 55] |
| F^{-} | 6,20 | [43, 56] |
| Cl^{-} | $7,\!27$ | [40, 43, 44, 56] |
| Br ⁻ | 7,60 | [43, 56] |
| I- | 7,95 | [40, 43, 56] |

Tabela 3.1: Quantidade de moléculas de água referente a cada íon que as retém na primeira camada de hidratação.

Os íons em uma solução ao serem solvatados por moléculas de água (formando uma espécie de invólucro) fazem com que eles tenham um aumento de massa. A massa do íon mais a adição de algumas moléculas de água é conhecida como massa hidratada m_H . A tabela 3.2, expõe valores aproximados da massa do íon $m_{\rm ion}$ e valores da massa do íon hidratado m_H , além do raio do íon $r_{\rm ion}$ e do raio do íon hidratado r_H . Leva-se em consideração que a massa de uma molécula de água é $m_{\rm H_2O} = 2,99 \times 10^{-26}$ kg.

Tabela 3.2: Valores das massas e dos raios dos íons hidratados [7].

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

O raio hidratado se obtém somando-se a espessura da camada de moléculas de água em volta do íon e o raio do íon $r_H = r_{\text{fon}} + \Delta r$, onde r_{fon} é o raio do íon sem a hidratação e Δr é a espessura da camada de hidratação [7,57]. Existem alguns métodos para se estimar aproximadamente o número de moléculas de água que formam a primeira ou até mais camadas de solvatação. Dentre esses métodos se destacam a espectroscopia Raman, métodos baseados no transporte em solução, *ra-diotracer*, simulação computacional Monte Carlo, simulação computacional da dinâmica molecular, cálculo em mecânica quântica, espectroscopia estrutural fina por absorção estendida de raios X e difração de nêutrons [7,58,59].

3.3 Mobilidade Iônica

A condutividade de soluções iônicas têm um aspecto importante no estudo para interpretar medições de condutividade em geral. Com efeito, é imprescindível compreender que os íons se deslocam em todas as coordenadas de um lado para o outro em diferentes direções de forma aleatória, no entanto, quando o íon está presente em um campo elétrico, ele sofre a influência em seu fluxo durante todo o seu deslocamento na solução [60].



Figura 3.2: Representação simplificada de uma célula eletrolítica.

Quando é aplicada uma diferença de potencial entre dois eletrodos $\Delta \phi$, separados por uma distância d, como é mostrado na Figura (3.2), os íons na solução como resposta são atraídos por um campo elétrico uniforme de magnitude:

$$E = \frac{\Delta\phi}{d}.\tag{3.1}$$

Nesse campo elétrico, um íon de carga Q = ze, sofre uma força elétrica:

$$F = zeE,$$

$$= \frac{ze\Delta\phi}{d}.$$
 (3.2)

A força aplicada aos íons faz com que eles sejam acelerados, o que leva os cátions a se acelerarem em direção ao eletrodo negativo e os ânions a se acelerarem em direção ao eletrodo positivo [60]. Ao se movimentar na solução, a interação e os atritos dos íons solvente-soluto aumentam; como consequência, surgirá uma força que se opõe ao seu deslocamento. Esta força de atrito viscoso é proporcional à sua velocidade.

Considerando-se que os íons são partículas e estão se movendo à baixa velocidade. Podemos usar a fórmula de Stokes, que está relacionada ao atrito viscoso do solvente, então, escrevendo esta força da seguinte forma:

$$F_{atrito} = 6\pi\eta r v, \tag{3.3}$$

em que r é o raio da partícula, η está relacionado à viscosidade do fluido e v é a velocidade da partícula.

As duas forças, elétrica e de atrito, agem de forma oposta, ocasionando uma velocidade escalar terminal, conhecida como velocidade de deriva [60]. Quando as forças se equilibram, o íons têm uma velocidade de deriva constante:

$$F = F_{atrito},$$

$$Q = 6\pi\eta r v,$$

$$v_d = \frac{QE}{6\pi\eta r}.$$
(3.4)

A velocidade de deriva v_d de um íon é proporcional à força do campo. Sendo assim, reescrevendo-se a equação (3.4), tem-se:

$$v_d = \mu E, \tag{3.5}$$

sendo que

$$\mu = \frac{Q}{6\pi\eta r},\tag{3.6}$$

onde μ é a mobilidade do íon. Na tabela 3.3, podemos ver valores de mobilidade para alguns íons.

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

Tabela 3.3: Valores da mobilidade iônica em água a uma temperatura de 25 °C [60].

A velocidade de deriva determina a taxa com a qual a carga é transportada. É esperado que a condutividade decresça com o aumento da viscosidade da solução e do tamanho do íon [60]. Esta análise é validada por experiências que confirmam essas previsões para íons volumosos, entretanto, não para os íons pequenos, mas se os íons pequenos têm o raio aumentado, também aumenta a condutividade.

Esta incongruência é solucionada quando se considera que o raio da fórmula de Stokes é o raio hidratado do íon, seu raio efetivo na solução, levando-se em consideração todas as moléculas de H₂O que ele carrega em sua camada de hidratação. Íons pequenos dão origem a campos elétricos maiores que íons grandes, sendo que o campo elétrico na superfície de uma esfera de raio r é proporcional a Q_{int}/r^2 e fica evidente na relação do campo elétrico que, quanto menor o raio, mais forte será o campo.

Os íons pequenos são mais dinamicamente solvatados do que os íons grandes. Assim sendo, um íon pequeno tem um raio iônico que pode ter um grande raio hidrodinâmico, pois carrega muitas moléculas do solvente através da solução, à medida que se desloca periodicamente sob a ação do campo elétrico [60].

A movimentação do íons através de um meio, em resposta a um campo elétrico, pode ser escrita em função do coeficiente de amortecimento não anômalo c_2 , apresentado na seção (2.4) pela equação (2.35), onde $c_2 = 6\pi r \eta_2$. Se considerarmos $\eta = \eta_2$ como sendo a viscosidade do solvente, a equação (3.6), pode ser escrita como:

$$\mu = \frac{Q}{c_2}, \tag{3.7}$$

se c_2 for isolado, tem-se:

$$c_2 = \frac{Q}{\mu}.\tag{3.8}$$

Empregando-se o conjunto de dados da tabela 3.3, é possível obter os valores de c_2 para cada íon, como mostrado na tabela 3.4.

| Cátions | $c_2 \ [\times 10^{-12} \ \mathrm{kg \ s^{-1}}]$ | Anion | $c_2 \; [\times 10^{-12} \; \mathrm{kg \; s^{-1}}]$ |
|-----------------|--|-----------------|---|
| Li ⁺ | 4,00 | F^- | 2,81 |
| Na ⁺ | 3,09 | Cl- | 2,03 |
| K^+ | 2,10 | Br^- | 1,98 |
| Rb^+ | 2,02 | Ι- | 2,01 |
| Mg^{2+} | 5,82 | | |
| Ca^{2+} | 5,20 | | |

Tabela 3.4: Valores referentes à constante de amortecimento não anômalo a uma temperatura de 25 °C, como exposto no modelo eletro-mecânico de viscosidade complexa.

O valores mostrados na tabela 3.4, tornar-se-ão profícuos para calcular os parâmetros do modelo de impedância elétrica referido pelo oscilador harmônico amortecido com viscosidade complexa, que foi apresentado na seção (2.4).

3.4 Dupla Camada

Quando um eletrodo é submerso em um meio aquoso que contém eletrólitos dissociados (cátions e ânions), ocorre o acúmulo de cargas em excesso relacionado aos íons do eletrólito nas proximidades da interface do eletrodo carregado, onde uma maior diferença de potencial ocorre [61]. O arranjo gerado por partículas carregadas interagindo quimicamente próximo da superfície do eletrodo é denominado de dupla camada como pode ser visto na Figura (3.3).



Figura 3.3: Representação da distribuição das partículas na dupla camada na interface do eletrodo.

Um eletrodo imerso em solução eletrolítica modifica a camada da solução rapidamente próxima à superfície do eletrodo [62]. Partindo deste pressuposto, surge um dos primeiros modelos para tentar explicar o conceito da existência da dupla camada, conhecido como modelo de Helmholtz [63]. Helmholtz partiu da ideia de que as distribuições de cargas das interações entre os íons da solução, sendo atraídos para a superfície do eletrodo, formam uma camada que neutraliza as cargas do eletrodo e, com isso, levando ao equilíbrio do sistema [64]. Este modelo da interface é muito parecido com o problema clássico de um capacitor de placas paralelas [63–65].

As partículas do solvente sofrem uma forte atração eletrostática nas proximidades do eletrodo. Partículas adsorvidas não apresentam mobilidade nesta área, pois sofrem forças de interação eletrostática de Van der Waals [64]. Posteriormente, o modelo foi melhorado por Gouy, Chapman e Stern [66].

O modelo de Gouy-Chapman descreve a existência de cargas fixadas nas proximidades de uma determinada superfície carregada, associando-se a carga do potencial aplicado e carga da concentração iônica difusa [66].

O modelo de Stern inclui correções ao modelo de Gouy-Chapman, considerando o tamanho finitos dos íons. Isso implica que os íons não poderiam encostar na superfície do eletrodo, e sim manter-se a uma distância da ordem de alguns nanômetros [66].

3.5 Potencial Hidrogeniônico (pH)

Potencial hidrogeniônico (pH) consiste em basicamente um índice que indica se o meio têm íons hidrônio (hidrogênio) na solução. A concentração de íons hidrônio determina a acidez, alcalinidade ou neutralidade do meio desejado. Por exemplo, uma solução ácida contêm mais íons hidrônio do que íons hidróxido. Se a solução for básica têm mais hidroxilas do que íons hidrônio, isto implica que $[OH^-]$ supera em quantidade o $[H^+]$. Caso o número de $[OH^-]$ é igual a $[H^+]$, diz-se que a solução é neutra [67].

As concentrações do íon hidrogênio e hidroxila em uma solução podem variar desde valores muito pequenos, como 1×10^{-15} mol/L, até valores relativamente altos, de 10 mol/L [67]. Como nem sempre os números de pH são inteiros, é mais conveniente usar a notação da função logarítmica, pois a simplificação é mais adequada [68]. O cálculo de pH pode ser feito pela expressão matemática:

$$pH = -\log[H^+], \tag{3.9}$$

ou ainda,

$$pH = -\log[H_3O^+].$$
(3.10)

Desse modo, pH é o logaritmo da concentração da atividade hidrogeniônica [69]. Para uma solução que apresenta $[H^+] = 1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, o pH é 4,0, considerado ácido. E uma solução com $[H^+] = 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ é neutra, com pH 7,0. Em uma solução básica o pH é maior que 7,0 [68]. Para maioria dos casos, o pH das soluções aquosas apresenta valores entre 0 e 14 [69,70].

O potencial hidroxiliônico (pOH) é ocasionalmente usado de forma análoga para determinar os íons hidroxila [70]. Assim:

$$pOH = -\log[OH^{-}],$$
$$= \log \frac{1}{[OH]^{-}}.$$
(3.11)

Para quaisquer soluções aquosas, vale a relação [67–70]:

$$pH + pOH = 14.$$

A correspondência entre [H⁺], [OH⁻], pH e pOH, e acidez e base está condensada na tabela 3.5.

| | $[\mathrm{H^+}], \mathrm{mol/L}$ | рН | $[OH^-], mol/L$ | pOH |
|-------------|----------------------------------|----|-----------------|-----|
| | 10 | -1 | 10^{-15} | 15 |
| | 1 | 0 | 10^{-14} | 14 |
| | 10^{-1} | 1 | 10^{-13} | 13 |
| Mojo Ágido | 10^{-2} | 2 | 10^{-12} | 12 |
| Meio Acido | 10^{-3} | 3 | 10^{-11} | 11 |
| | 10^{-4} | 4 | 10^{-10} | 10 |
| | 10^{-5} | 5 | 10^{-9} | 9 |
| | 10^{-6} | 6 | 10^{-8} | 8 |
| Neutro | 10^{-7} | 7 | 10^{-7} | 7 |
| | 10^{-8} | 8 | 10^{-6} | 6 |
| | 10^{-9} | 9 | 10^{-5} | 5 |
| | 10^{-10} | 10 | 10^{-4} | 4 |
| Mojo Básico | 10^{-11} | 11 | 10^{-3} | 3 |
| MEIO Dasico | 10^{-12} | 12 | 10^{-2} | 2 |
| | 10^{-13} | 13 | 10^{-1} | 1 |
| | 10^{-14} | 14 | 1 | 0 |
| | 10^{-15} | 15 | 10 | -1 |

Tabela 3.5: Valores de pH, pOH e acidez a uma temperatura de 25 °C [67]

Capítulo 4

Aparato experimental e Métodos

O processo experimental é uma das etapas iniciais preestabelecidas para analisar fenômenos físicos com o intuito de obter dados. Do ponto de vista prático e teórico, as medidas são de extrema importância, uma vez que, feitas de forma inadequada, impossibilitarão uma compreensão adequada e não terão valor de cunho científico.

Para se ter um controle adequado e uma melhor precisão experimental, uma regra básica da experimentação é variar um ente de cada vez e manter os outros parâmetros fixos. A implicação disto, leva a dois motivos para serem considerados nesta regra. O primeiro motivo é que, ao se variarem ao mesmo tempo dois parâmetros diferentes e se for observado algo novo, não há como dizer que este algo novo é devido a um ou devido ao outro. O segundo motivo é que se não for notado ou observado algo de novo ou simplesmente algum efeito sucinto diferente, não há como se determinar que isso é por causa de um ou por causa do outro termo, ou se é devido às diferenças entre os termos, pois pode ocorrer que um possa estar neutralizando o outro [71]. Se o experimento científico é controlado de forma adequada, e se analisa uma variável por vez, uma metodologia científica está criada, caracterizando o que é conhecido como grupo de controle.

De um modo geral, a experiência científica, para ser feita de forma adequada requer uma aparelhagem experimental. O material que será utilizado e os procedimentos no mínimo adequados para que as medidas possam ser feitas com qualidade e rigor pelo experimentador. Uma das etapas mais importantes (senão a principal) é a de anotar de forma detalhada tudo o que foi feito e as condições em que se encontram os equipamentos do laboratório. Somente assim poderemos tirar algumas conclusões das medidas efetuadas.

4.1 Equipamentos e Metodologias

Os experimentos foram realizados com equipamentos presentes no laboratório do grupo de pesquisa de Fluidos Complexos Experimental da Universidade Estadual de Maringá (UEM). Para obtenção dos dados experimentais, o equipamento que faz as medidas de impedância é o analisador de impedância comercial, Solartron® modelo SL 1260, ilustrado na Figura (4.1), com uma frequência de trabalho de 10^{-2} Hz até 32×10^{6} Hz.



Figura 4.1: Analisador de impedância comercial, Solartron® modelo SL 1260.

Conectado a um computador responsável pela aquisição dos dados via software Lab-VIEW 8.5, que faz as leituras e preparação prévia dos dados. O aparelho consta de cabos coaxiais de aproximadamente um metro de comprimento e com resistência nominal de 50 ohms (Ω) e com conectores BNC, seguindo os padrões do equipamento.

Para uma medida confiável é necessário uma calibração inicial do equipamento que leva aproximadamente doze minutos. O equipamento antes desse tempo não permite executar medidas ou outras tarefas, já que os comandos iniciais para o funcionamento do mesmo não respondem de forma apropriada, impossibilitando o seu uso.

Posteriormente, após a calibração, os cabos já estão conectados nos terminais do porta-amostra A. Este porta-amostra A é do conjunto que veio junto com Solartron®, Figura (4.2).



Figura 4.2: Porta-amostra A utilizado nas medidas de impedância.

O terminal **Hi** é responsável por enviar o sinal e o terminal **Lo** é responsável por mandar o sinal de volta para ser interpretado pelo equipamento. No porta-amostra A, há um micrômetro digital acoplado que facilita o ajuste manual preciso da distância entre os eletrodos planos de área circular de aço inoxidável. A placa superior tem uma área de aproximadamente 7,07cm² e a parte inferior de 3,14cm².

O suporte inferior de inox é constituído de uma câmera oca em toda sua circunferência, que pode ser preenchida por um fluido de banho térmico, controlando e estabilizando a temperatura da amostra quado for necessário. Este modelo de câmara de inox do portaamostra A foi projetado e construído pelo grupo de fluídos complexos.

Para uma compreensão maior do equipamento e de seu funcionamento para as medidas de impedância, são necessários alguns testes iniciais com amostras conhecidas na literatura. Entretanto, mesmo o porta-amostra A sendo ideal, ou bem próximo disso para fazer as medidas, ele apresentou problemas de desgaste e oxidação, que são infelizmente normais com o tempo de uso. Mesmo fazendo uma manutenção completa no porta-amostra A, os problemas com as medidas ainda persistiram. Tendo em vista que os problemas não puderam ser resolvidos imediatamente, optou-se fazer a troca de forma preventiva dos cabos coaxiais para ver ser o defeito estava nos cabos, porém percebeu-se que o mau contato não era nos cabos, pois fez-se um teste com um porta-amostra diferente que foi nomeado de porta-amostra B (constituído de um par de eletrodos fixos), e as medidas escolhidas para os testes saíram boas, assim descartando-se a princípio os cabos como possíveis responsáveis pelos erros congruentes nas medições.

O analisador de impedância utilizado neste trabalho é um equipamento bem sensível, qualquer variável indesejada como sujeira, ferrugem ou qualquer tipo de coisa que não é para ser medido de forma direta, leva a erros que prejudicam as análises e as interpretações essenciais nas medidas de impedância. Por causa dos eventuais problemas do porta-amostra A, foi necessário a substituição pelo porta-amostra B que é constituído de eletrodos planos de área circular de aço inoxidável com área de 3,14 cm² e de distância entre os eletrodos de 650μ m. Como é um par de eletrodos de perfil bastante simples, foi necessária apenas a criação de um molde para fixá-los com resina acrílica. Como os eletrodos estão fixos de forma paralelas na resina, não é possível trabalhar variando a espessura dos mesmos.

Como o porta-amostra B é formado por apenas dois eletrodos planos e circulares e não tem peças adicionais (evitando oxidações, mau contato e quinas que possam aglomerar resíduos), o mesmo se mostrou ser totalmente funcional e tem uma ótima resposta na qualidade das medições deste trabalho. O porta-amostra B pode ser visto na Figura (4.3).



Figura 4.3: Porta-amostra B. Eletrodos utilizados para as medidas experimentais.

O porta-amostra foi devidamente limpo com o uso de uma lavadora ultrassônica por 5 minutos a uma temperatura de 40°C. Posteriormente, foi enxaguado com água destilada deionizada. Após essa limpeza prévia, os equipamentos são colocados mais uma vez na lavadora ultrassônica por mais 5 minutos e depois enxaguados novamente para garantir que não ficará nenhum detrito da lavagem anterior. A Figura (4.4), mostra o computador conectado ao analisador de impedância usado para medições (a). Béquer com o portaamostra B (b).



Figura 4.4: Computador conectado ao analisador de impedância usado para as medições dos sais (a). Béquer utilizado como recipiente do porta-amostra B (b).

As medidas inicias de KCl (amostras de teste) foram feitas com o porta-amostra A. Para este porta-amostra deve-se executar o seguinte procedimento para cada medida: 1 - Limpeza do porta-amostra; 2 - Montagem e conexão dos cabos; 3 - Zerar o micrômetro que controla a espessura da amostra (deixando o eletrodo superior tocar no eletrodo inferir e assim zerar o micrômetro digital); 4 - Separar os eletrodos e depositar a solução a ser medida (de 2 a 3 ml) com auxílio de uma micro-pipeta com uma ponteira de aproximadamente 1 ml de volume; 5 - Aproximar os eletrodos até a espessura desejada (no caso, 500 micrômetros) tendo o cuidado de não criar bolhas de ar entre os eletrodos; 6 - Fixar as constantes de medidas e disparar o equipamento para obter as curvas de impedância; 7 - Desmontagem e descarte da solução para executar uma nova medida. Vale lembrar que a concentração molar desejada deve ser preparada em um recipiente à parte. É possível notar que o protocolo usando o porta-amostra A é bem longo aumentando as possibilidades de acumular erros experimentais. Por este motivo, surge a necessidade de executar o experimento de forma a subtrair o máximo de possíveis erros.

Como foi dito anteriormente, como o porta-amostra B é de estrutura relativamente simples (formado basicamente de um par de eletrodos fixos), a execução de cada medida é parecida com a do porta-amostra A, mas tendo variação em algumas etapas: 1 - Limpeza do porta-amostra; 2 - Béquer de vidro que serve como recipiente; 3- Despejar água pura no béquer e acrescentar a solução do sal até chegar na concentração molar desejada; 4-Conectar os cabos nos eletrodos; 5 - Descer os eletrodos no béquer de forma que fiquem cobertos por inteiro; 6 - Fixar as constantes pré-estabelecidas, dar início no equipamento e esperar como resposta as curvas de impedância; 7 - Descartar e limpar para uma nova medida.

4.2 Amostras e Métodos

As amostras estudadas neste trabalho foram os sais: cloreto de potássio (KCl), cloreto de sódio (NaCl), cloreto de cálcio (CaCl₂) e cloreto de magnésio (MgCl₂). Algo que deve ser bem evidenciado é que todas as amostras com os sais foram preparadas com água ultra pura (Milli-Q), coletada sempre no mesmo dia ou no dia anterior e sempre em quantidade suficiente para preparar todas as soluções, isto é, suficiente para preparar o concentrado inicial e as outras diluições.

O armazenamento destas soluções foi feito em frascos devidamente limpos e de tonalidade escura, preservando o máximo das propriedades físicas e químicas das amostras. Para uma obtenção de melhores dados experimentais, as amostras de sais foram feitas em duplicata, para que tivesse uma garantia que os passos experimentais estabelecidos foram mantidos.

Inicialmente, foram feitas amostras testes de KCl, levando em consideração que era o sal mais abundante que se tinha no laboratório, por esta razão, foi usado para teste com a finalidade de adquirir um conhecimento mínimo prévio das metodologias laboratoriais necessárias para, aí sim, dar ênfase às amostras principais.

Umas das vantagens de se trabalhar com o cloreto de potássio é o fato de ser um sal consideravelmente barato (mesmo sendo de alta qualidade), inócuo à saúde e fácil de ser encontrado em laboratórios e indústrias de produtos químicos. Para se obter a concentração molar inicial de 10^{-1} mol/L, foi usada a seguinte relação:

$$M = \frac{\mu_{sol}}{\mu_m . v},\tag{4.1}$$

onde M é a concentração molar (mol/L), μ_{sol} é a massa molar do soluto (g), μ_m é a massa molar (g/mol) e v é o volume dado em litros (L). Logo após o preparo da solução de KCl de 10⁻¹mol/L, são feitas as diluições acrescentando-se água ultra pura (Milli-Q), até chegar nas concentrações desejadas. O cálculo da diluição parte de uma equação simples:

$$C_i V_i = C_f V_f, (4.2)$$

sendo C_i a concentração inicial, V_i o volume inicial, C_f a concentração final, e V_f é o volume final. Com as equações (4.1) e (4.2), é possível encontrar a concentração molar e a diluição, respectivamente. Os valores do volume total, adição da concentração de KCl (10^{-1}mol/L) e a concentração molar, podem ser vistas na tabela 4.1.

| Volume Total | Adição da Concentração | Concentração Molar |
|-----------------|----------------------------|--------------------|
| $[\mathbf{ml}]$ | $[10^{-1} \mathrm{mol/L}]$ | [m mol/L] |
| 500,0 | 0,0 ml | |
| 500,1 | 0,1 ml | $2x10^{-5}$ |
| 500,2 | 0,1 ml | $4x10^{-5}$ |
| 500,3 | 0,1 ml | $6 x 10^{-5}$ |
| 500,4 | 0,1 ml | $8 x 10^{-5}$ |
| 500,5 | 0,1 ml | $1 x 10^{-4}$ |
| 501,5 | 1,0 ml | $2x10^{-4}$ |
| 502,5 | $1,0 \mathrm{ml}$ | $4x10^{-4}$ |
| $503,\!5$ | $1,0 \mathrm{ml}$ | $6 x 10^{-4}$ |
| 504,5 | 1,0 ml | $8 x 10^{-4}$ |
| 505,5 | $1,0 \mathrm{ml}$ | $1 x 10^{-3}$ |
| $515,\!5$ | $10,0 \mathrm{ml}$ | $2x10^{-3}$ |
| $525,\!5$ | $10,0 \mathrm{ml}$ | $4x10^{-3}$ |
| $535,\!5$ | $10,0 \mathrm{ml}$ | $6 x 10^{-3}$ |
| 545,5 | 10,0 ml | $8x10^{-3}$ |
| 555,5 | 10,0 ml | $1 x 10^{-2}$ |
| 655,5 | 100,0 ml | $2x10^{-2}$ |

Tabela 4.1: Diluição e concentração molar do soluto.

O sais cloreto de potássio, cloreto de sódio e cloreto de magnésio utlizados neste trabalho são da marca Vetec Química Fina, com alto grau de pureza. Já o cloreto de cálcio é da marca Nuclear, adquirido na Casa da Química (CAQ) em Maringá, com alto grau de pureza.

4.3 Preparo das Soluções

4.3.1 Soluções de Cloreto de Potássio

As soluções de cloreto de potássio (KCl) foram preparadas utilizando um erlenmeyer de volume de 1000 ml, devidamente lavado com sabão líquido neutro, enxaguado com água destilada e deionizada e posteriormente seco. Em uma balança analítica da marca METTLER TOLEDO AT201, como uma precisão de 10^{-5} gramas, foi colocado um copo plástico descartável forrado com papel alumínio, tomando-se o cuidado para não ficarem dobras ou elevações que pudessem juntar material na folha de alumínio.

O copo foi devidamente preparado para receber o sal foi colocado no centro da balança de precisão. Esperou-se a balança registrar a medida sem flutuações (em equilíbrio), apertou-se o botão da tara manual para desconsiderar o peso do copo. Posteriormente, com auxílio de uma colher de inox limpa e devidamente seca, pegou-se aos poucos o KCl e foi se acrescentando o sal até que chegasse na massa de 7,455 gramas.

Com o erlenmeyer em mãos, ele foi preenchido com água Milli-Q até que completasse o volume de 1000 ml. O KCl foi despejado aos poucos no erlenmeyer. Com o cloreto de potássio já despejado por completo dentro do erlenmeyer, usou-se um bastão de vidro longo para mexer de forma uniforme até que o sal se dissociasse por completo na água.

Para poder armazenar de forma adequada, com auxílio de um funil de vidro, foi colocada a amostra em um frasco âmbar marrom de volume de um pouco mais de 1000 ml. O armazenamento adequado é necessário para se preservar o máximo de suas propriedades químicas. Por fim, vedou-se e rotulou detalhadamente o frasco com o nome da amostra e a data que foi criada.

Com a massa de 7,455 gramas de cloreto de potássio para um litro de água, a concentração molar é de 10^{-1} mol/L, concentração que será usada como base para a diluição das amostras posteriores.

O cloreto de potássio é um sal sólido branco cristalino que submerso em água se

dissocia totalmente desde que o sal não esteja em excesso (saturação), isto significa que as moléculas de KCl separar-se-ão em cátions K⁺ e ânions Cl⁻. As moléculas de água da solução envolvem os íons formando uma espécie de casca em torno deles, num processo chamado de hidratação.

Para os íons que estão em uma solução aquosa, o número de moléculas de água n_H que hidratam o íon depende de fatores como tamanho, raio e tipo de íon. Para os íons K^+ e Cl⁻, a quantidade de moléculas que hidratam são aproximadamente: para o cátion $n_{H_{K^+}} = 6,79$ e para o ânion $n_{H_{Cl^-}} = 7,27$. Sobre os valores aproximados obtidos em algumas literaturas, foi feito uma média, pois os valores não são iguais nas literaturas abordadas, sendo assim, o íon que oscila no fluido não terá mais sua massa inicial e sim a soma da massa do íon mais massa das moléculas de água agregadas. A massa hidratada para o cátion é de $m_{H_{K^+}} = 26,794 \times 10^{-26}$ kg e para o ânion $m_{H_{Cl^-}} = 27,624 \times 10^{-26}$ kg. Os valores abordados aqui do número de hidratação n_H e da massa hidratada m_H foram relatados na seção 3.2, e encontram-se nas tabelas 3.1 e 3.2, nesta ordem.

Os íons que estão oscilando têm uma maior probabilidade de se chocarem com outras partículas do meio, e por causa disso, sofrem uma força de amortecimento referente ao atrito viscoso. Parte desta força é exposta pelo regime não-anômalo da viscosidade complexa.

Na relação que descreve o modelo eletromecânico, a viscosidade não-anômala está associada ao termo c_2 . Este valor é conhecido na literatura; para o cátion é $\mu_{\rm K^+} = Q/c_{2_{\rm K^+}} = 7,62 \times 10^{-8} {\rm m}^2 {\rm s}^{-1} {\rm V}^{-1}$ e para o ânion é $\mu_{\rm Cl^-} = Q/c_{2_{\rm Cl^-}} = 7,91 \times 10^{-8} {\rm m}^2 {\rm s}^{-1} {\rm V}^{-1}$, à temperatura de 25 °C. Sendo assim, a constante c_2 de cada íon será $c_{2_{\rm K^+}} = 2,10 \times 10^{-12} {\rm kg \ s^{-1}}$ e $c_{2_{\rm Cl^-}} = 2,03 \times 10^{-12} {\rm kg \ s^{-1}}$. Os valores de mobilidade μ e da constante de amortecimento c_2 foram tratados na seção 3.3, e estão nas tabelas 3.3 e 3.4, respectivamente.

4.3.2 Soluções de Cloreto de Sódio

As soluções de cloreto de sódio (NaCl) foram preparadas do mesmo modo que a do cloreto de potássio, portanto, serão descritas somente as diferenças principais. No caso do NaCl foram necessários 5,846 gramas de soluto para preparar a mesma concentração molar de 10^{-1} mol/L.

O cloreto de sódio também é um sal cristalino de coloração branca muito utilizado na culinária, cujo nome mais comum é o sal de cozinha. Evidentemente que os sais utilizados neste trabalho são de alta pureza, próprios para uso em laboratório.

O número de hidratação do sódio é $n_{H_{\text{Na}^+}} = 5,49$ e o número de hidratação para o cloro é $n_{H_{\text{Cl}^-}} = 7,27$. A massa hidratada para o cátion é de $m_{H_{\text{Na}^+}} = 20,233 \times 10^{-26}$ kg e para o ânion $m_{H_{\text{Cl}^-}} = 27,624 \times 10^{-26}$ kg.

Na relação que descreve o modelo eletromecânico, os valores são para o cátion $\mu_{\text{Na}^+} = Q/c_{2_{\text{Na}^+}} = 5, 2 \times 10^{-8} \text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$ e para o ânion $\mu_{\text{Cl}^-} = Q/c_{2_{\text{Cl}^-}} = 7,91 \times 10^{-8} \text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$, na temperatura de 25 °C. De modo consequente, a constante c_2 de cada íon será $c_{2_{\text{Na}^+}} = 3,09 \times 10^{-12} \text{kg s}^{-1}$ e $c_{2_{\text{Cl}^-}} = 2,03 \times 10^{-12} \text{kg s}^{-1}$. Os valores de mobilidade μ e da constante de amortecimento c_2 foram abordados na seção 3.3, e estão nas tabelas 3.3 e 3.4, respectivamente.

4.3.3 Soluções de Cloreto de Cálcio

Semelhantemente, as soluções de cloreto de cálcio (CaCl₂) foram preparadas de forma similar a das outras soluções anteriores. No caso do (CaCl₂) foram necessários 14,702 gramas de soluto para preparar a concentração molar de 10^{-1} mol/L.

Algo que vale ressaltar é que o cloreto de cálcio tem massa de $\mu_m = 110,98$ g/mol, entretanto, essa concentração é pura, mas é difícil de ser separado em laboratório. O mais comum de se encontrar é o cloreto de cálcio dihidratado, mais especificamente CaCl₂2H₂O, o cloreto de cálcio é combinado com duas moléculas de água. Por causa desta hidratação a massa do cloreto de cálcio hidratado é de $\mu_m = 147,02$ g/mol. Para os cálculos de concentração, tem que se levar em consideração a massa hidratada.

As moléculas de água n_H que hidratam os íon têm os seguintes números $n_{H_{\text{Ca}^+}} = 7,60$ e o número de hidratação para o cloro $n_{H_{\text{Cl}^-}} = 7,27$. A massa do íon aumenta para o cátion é de $m_{H_{\text{Ca}^+}} = 29,374 \times 10^{-26}$ kg e para o ânion $m_{H_{2\text{Cl}^-}} = 49,354 \times 10^{-26}$ kg.

Os valores usados no modelo eletro-mecânico são para o cátion $\mu_{Ca^+} = Q/c_{2_{Ca^+}} = 6, 2 \times 10^{-8} \text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$ e para o ânion $\mu_{Cl^-} = Q/c_{2_{Cl^-}} = 7, 91 \times 10^{-8} \text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$, à temperatura de 25 °C. Consequentemente, a constante c_2 de cada íon será $c_{2_{Ca^+}} = 2, 6 \times 10^{-12} \text{kg s}^{-1}$ e $c_{2_{Cl^-}} = 2, 03 \times 10^{-12} \text{kg s}^{-1}$.

4.3.4 Soluções de Cloreto de Magnésio

Para o preparo das soluções de cloreto de magnésio $(MgCl_2)$ a uma concentração de 10^{-1} mol/L, foram necessários adicionar a massa de 20,33 gramas de soluto.

O cloreto de magnésio é hexahidratado (MgCl₂6H₂O) e, por isso, tem uma massa molar de $\mu_m = 203,33$ g/mol. Então, para os cálculos deve levar em consideração a massa hidratada.

O cloreto de magnésio é um composto químico sólido cristalino branco formado por magnésio e cloro. Sendo um sal que dissocia em contato com água desde que não esteja saturado na solução, todas as moléculas do composto iônico são separadas em dois íons, cátion Mg^+ e um ânion $6Cl^-$.

O número de hidratação do magnésio é $n_{H_{Mg^+}} = 6,0$ e o número de hidratação para o cloro é $n_{H_{Cl^-}} = 7,27$. A massa hidratada para o cátion é de $m_{H_{Mg^+}} = 21,976 \times 10^{-26}$ kg e para o ânion $m_{H_{6Cl^-}} = 136,311 \times 10^{-26}$ kg.

Para a expressão que descreve o modelo eletromecânico, os valores são os seguintes: para o cátion $\mu_{Mg^+} = Q/c_{2_{Mg^+}} = 5, 5 \times 10^{-8} \text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$ e para o ânion $\mu_{Cl^-} = Q/c_{2_{Cl^-}} = 7,91 \times 10^{-8} \text{m}^2 \text{s}^{-1} \text{V}^{-1}$, à temperatura de 25 °C. Assim sendo, a constante c_2 de cada íon será $c_{2_{Mg^+}} = 2,91 \times 10^{-12} \text{kg s}^{-1}$ e $c_{2_{Cl^-}} = 2,03 \times 10^{-12} \text{kg s}^{-1}$.

4.4 Medidas de pH

As medidas de potencial hidrogeniônico (PH) foram feitas com o medidor de pHmetro (ou peagâmetro) de bancada, do modelo METTLER TOLEDO S220 SEVENCOMPACT, que oferece versatilidade de modo intuitivo, facilitando a operação bastando apenas um aperto do botão, e as medidas se iniciam de forma imediata. Com este equipamento, é possível, além de fazer medidas com precisão de até 4 casas decimais de pH, também é capaz de medir a temperatura da amostra, tendo uma precisão de mais ou menos 0,1 °C. O equipamento pode ser visto na Figura (4.5).



Figura 4.5: Equipamento utilizado para medidas de pH.

As medidas de pH foram feitas para todas as soluções de cloreto de potássio (KCl), cloreto de sódio (NaCl), cloreto de cálcio (CaCl₂) e cloreto de magnésio (MgCl₂) em 16 diferentes concentrações (veja a Tabela 4.3). Além disso, também foi medido o pH da água pura Milli-Q.

Inicialmente, com um béquer de vidro de volume 600 ml, foi acrescentada água Milli-Q até que chegasse na marca de 500 ml. Logo em seguida, o peagâmetro já calibrado foi inserido até aproximadamente um pouco acima da metade do béquer, tomando-se cuidado para que a ponteira não tocasse nem o béquer e nem o eletrodo de medida de impedância.

Primeiramente, foi feita uma medida da água Milli-Q. Esperou-se por dois minutos e, somente assim, o equipamento foi inicializado para fazer a leitura. O equipamento avisa quando a medida está pronta com um tipo de apito característico.

Logo após a primeira medida, com uma micropipeta foi se acrescentando aos poucos o sal desejado na concentração 10^{-1} mol/L, como pode ser visto na tabela 4.2, não dando ênfase para o volume e sim levando em consideração a concentração molar.

Um bastão de vidro foi utilizado para agitar suavemente as soluções. A cada vez que se acrescentava o soluto, a solução era agitado constantemente por cerca de 30 segundos e deixada em repouso por cerca de dois minutos. Foi mantido este parâmetro para todas as amostras seguintes.

Algo que deve ser relatado é que mesmo a micro-pipeta sendo um instrumento vo-

lumétrico para transferência de volumes com uma alta precisão, o seu êmbolo tem um limite para se pipetar de forma correta, e ao pressionar acima deste limite, ocorrerão erros indesejados.

O equipamento tem o limite para que haja precisão volumétrica. Ao se manusear a micro-pipeta, este cuidado não foi levado em consideração quando foram feitas as medidas de pH. Ao pipetar as soluções dos sais a micro-pipeta foi pressionada até o final do êmbolo, levando a erros nas medidas de 0,1 ml até 1,0 ml. Mesmo com estes erros, não foi necessário o descarte das amostras, pelo fato de que a pipetagem foi a mesma para todas as concentrações, sendo assim, foi possível fazer as devidas correções.

A tabela 4.2 apresenta os valores esperados inicialmente e na tabela 4.3, vemos os valores reais corrigidos das medidas de concentração.

| Volume Total | Adição de Concentração | Concentração Molar |
|-----------------|----------------------------|----------------------|
| $[\mathbf{ml}]$ | $[10^{-1} \mathrm{mol/L}]$ | [mol/L] |
| 500,0 | 0,0 ml | |
| 500,1 | 0,1 ml | $2x10^{-5}$ |
| 500,2 | 0,1 ml | $4x10^{-5}$ |
| 500,3 | 0,1 ml | $6 x 10^{-5}$ |
| 500,4 | 0,1 ml | $8x10^{-5}$ |
| 500,5 | 0,1 ml | $1 x 10^{-4}$ |
| 501,5 | 1,0 ml | $2x10^{-4}$ |
| 502,5 | 1,0 ml | $4x10^{-4}$ |
| 503,5 | 1,0 ml | $6 x 10^{-4}$ |
| 504,5 | 1,0 ml | $8 \text{x} 10^{-4}$ |
| 505,5 | 1,0 ml | $1 x 10^{-3}$ |
| 515,5 | 10,0 ml | $2x10^{-3}$ |
| $525,\!5$ | 10,0 ml | $4x10^{-3}$ |
| 535,5 | 10,0 ml | $6x10^{-3}$ |
| 545,5 | 10,0 ml | $8 \text{x} 10^{-3}$ |
| 555,5 | 10,0 ml | $1 x 10^{-2}$ |
| 655,5 | 100,0 ml | $2x10^{-2}$ |

Tabela 4.2: Diluições e concentrações molares.

| Volume Total | Adição de Concentração | Concentração Molar |
|--------------|----------------------------|--------------------------|
| [ml] | $[10^{-1} \mathrm{mol/L}]$ | [mol/L] |
| 500,0 | $0,0 \mathrm{ml}$ | |
| 500,275 | 0,275 ml | $5,5x10^{-5}$ |
| 500,550 | 0,275 ml | $1,1x10^{-4}$ |
| 500,825 | 0,275 ml | $1,6x10^{-4}$ |
| 501,1 | 0,275 ml | $2,2x10^{-4}$ |
| 501,375 | $0,275 \mathrm{ml}$ | $2,7x10^{-4}$ |
| 502,565 | 1,190 ml | $5,1x10^{-4}$ |
| 503,755 | 1,190 ml | $7,5x10^{-4}$ |
| 504,945 | $1,190 {\rm \ ml}$ | $9.8 \mathrm{x} 10^{-4}$ |
| 506,135 | 1,190 ml | $1,2x10^{-3}$ |
| 507,325 | 1,190 ml | $1,4x10^{-3}$ |
| 517,325 | 10,0 ml | $3,3x10^{-3}$ |
| 527,325 | 10,0 ml | $5,2x10^{-3}$ |
| 537,325 | 10,0 ml | $6,9x10^{-3}$ |
| 547,325 | 10,0 ml | $8,6x10^{-3}$ |
| 557,325 | 10,0 ml | $1,0x10^{-2}$ |
| 657,325 | 100,0 ml | $2,4x10^{-2}$ |

Tabela 4.3: Diluições e concentrações molares corrigidas.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

Nas seções anteriores, ficou detalhado como foram feitas as medidas de impedância dos sais cloreto de potássio, cloreto de sódio, cloreto de cálcio e cloreto de magnésio. Também ficou pormenorizado como foram obtidas as concentrações. Na sequência, apresentaremos os principais resultados obtidos, lembrando que tais medidas foram feitas, no mínimo, em duplicata. Cabe aqui então, apresentar os melhores resultados e suas observações. Os resultados a seguir são referentes àqueles feitos com o porta-amostra B.

5.1 Espectroscopia de Impedância

Os gráficos a seguir (Fig. 5.1(a) a Fig. 5.1(h)) são das medidas experimentais das componentes reais e imaginárias para os quatro conjuntos de soluções salinas. Todas as medidas foram feitas com o mesmo intervalo de frequência de 10^{-2} Hz até 32×10^{6} Hz.

Para as medidas de cada conjunto apresentado nos gráficos, é possível notar que a evolução da cor azul para o vermelho representa o aumento da concentração molar na solução, onde a primeira curva em azul representa a água Milli-Q, ou seja, a solução sem o acréscimo de soluto.

Os gráficos à esquerda representam à parte real do espectro de impedância de cada solução e, consequentemente, os do lado direito representam a parte imaginária do espectro de impedância. Como dito anteriormente, a primeira curva em azul é da água Milli-Q que está mais deslocada do que os outros espectros; isso se reflete por conta de a quantidade de íons presentes nesta solução ser muito baixa, tornando-a muito resistiva, por isso apresenta este comportamento discrepante comparado com os outros espectros.



Figura 5.1: Espectro de impedância das amostras de KCl, NaCl, CaCl₂ e MgCl₂.

5.1.1 Ajustes Teóricos e Resultados

O principal resultado que podemos ver logo de cara é que a resistência de platô (a parte constante da curva do gráfico da parte real Z' da impedância) diminui com o aumento da concentração para todas as amostras. Outra observação que podemos fazer é que o tamanho do intervalo de frequência da região de platô (onde a parte real do espectro de impedância permanece constante) diminui com o aumento da concentração molar da solução. Podemos ver os valores da resistência de platô mais detalhadamente na Fig. (5.2).



Figura 5.2: Evolução da resistência de platô (círculo) para as quatro soluções e seus respectivos ajustes lineares (tracejado).

A Figura (5.2) apresenta também um ajuste linear dos valores de resistência de platô. Os ajustes lineares foram feitos inicialmente com a equação de uma reta y = ax + b, com y representando a resistência de platô R', x representando a concentração molar C_{mol} , e $a \in b$ os coeficientes a determinar. Tais resultados são mostrados na tabela 5.1.

| | all | 0001101011000 | a c c acc aj |
|---|---|----------------------|-----------------------|
| | Soluto | $a [\times 10^{-1}]$ | $b \ [imes 10^{-1}]$ |
| | KCl | -9,70 | -6,83 |
| | NaCl | -9,62 | -5,91 |
| - | CaCl_2 | -9,63 | -8,95 |
| | $MgCl_2$ | -9,68 | -9,75 |
| | | | |

Tabela 5.1: Tabela dos coeficientes $a \in b$ dos ajustes lineares.

No entanto, estes valores se referem a um gráfico logarítmico de base 10, devemos então obter a equação correta elevando todos os termos à potência de 10. Já na representação final, temos:

$$R_p = BC^A_{mol},$$

com *A* assumindo valores negativos, devido a inclinação negativa da reta. Podemos escrever o comportamento da resistência de platô de forma mais didática, da seguinte forma:

$$R_p = \frac{B}{C_{mol}^A}.$$
(5.1)

Agora $A \in B$ assumem valores positivos, como estão apresentados na tabela 5.2.

| Soluto | A | $B \left[\Omega Lmol^{-1}\right]$ |
|----------|-------|-----------------------------------|
| KCl | 0,970 | 0,208 |
| NaCl | 0,962 | 0,256 |
| $CaCl_2$ | 0,963 | 0,127 |
| $MgCl_2$ | 0,968 | 0,133 |

Tabela 5.2: Tabela dos coeficientes $A \in B$ dos ajustes logaritmos.

Podemos perceber que a potência de C_{mol} é muito próximo de um. Sendo assim, vemos que a resistência de platô R_p praticamente varia com o inverso da concentração molar. Em uma primeira aproximação, a condutividade é o inverso da resistividade, portanto, podemos dizer que a condutividade aumenta proporcionalmente com a concentração molar.

Na sequência, apresentaremos os resultados dos ajustes teóricos usando como base a equação do oscilador harmônico amortecido e forçado, apresentada na Sec. 2.4, mais especificamente a equação (2.41).

A seguir, podemos ver o resultado de todos os ajustes realizados para o conjunto de medidas de todas as soluções, Fig. (5.3). As curvas sólidas representam os ajustes teóricos e os círculos representam os dados experimentais. Nota-se uma ótima concordância do modelo teórico com os resultados experimentais, tanto para a parte real quanto imaginária. A única divergência se dá em algumas curvas da parte real na região de alta frequência, acima de MHz, quase no limite do instrumento.


Figura 5.3: Espectros de impedância e seus respectivos ajustes respectivamente para as soluções de KCl, NaCl, CaCl₂ e MgCl₂.

5.1.2 Análise dos Parâmetros Encontrados

A primeira análise a ser verificada é o número de íons N, pois este parâmetro deve estar em conformidade com a concentração molar, nem que seja em ordem de grandeza. O número de íons experimental é aquele baseado na tabela de diluição experimental (ver tabela 4.3) e pode ser calculado pela seguinte equação:

$$N_{\rm ions}^{exp} = C_{mol} \ V \ mol, \tag{5.2}$$

onde N_{fons}^{exp} é o número de íons experimental, C_{mol} a concentração molar da solução, Vo volume de solução entre os eletrodos e *mol* é a quantidade de substância (1*mol* = $6, 22 \times 10^{23}$ moléculas). Os resultados obtidos pelo ajuste e o previsto experimentalmente podem ser vistos no gráfico da Figura (5.4). É possível notar que os valores estão de acordo com o previsto para cada solução preparada.



Figura 5.4: Número de íons em função da concentração molar para os quatro sais e o valor previsto experimentalmente (linha tracejada).

A próxima variável a ser analisada é o parâmetro c_2 que está diretamente relacionado com a mobilidade iônica, como ficou descrito na seção 3.3. Nesse caso podemos ver no gráfico da Figura (5.5), que a mobilidade não deve variar se o solvente em questão não sofreu alterações, como pressão e temperatura. Com base na tabela 3.3, foram obtidos os dados de c_2 utilizados nos ajustes, ficou decidido fixar tais valores para cada conjunto de médias de cada soluto, o resultado pode ser visto no gráfico abaixo, Figura (5.5).



Figura 5.5: Constante de amortecimento linear (c_2) em função da concentração molar.

Já os parâmetros relacionados a viscosidade anômala, isto é, $c_1 \in \alpha$, Figura (5.6), apresentam crescimento com o aumento da concentração molar.



Figura 5.6: Coeficiente e potência do termo de amortecimento anômalo, $c_1 \in \alpha$, em função da concentração.

Podemos entender a viscosidade anômala como tendo principal contribuição próxima das paredes dos eletrodos, devido à modificação local com acúmulo de cargas nas vizinhanças das superfícies. Se assim for, concordamos que o aumento de íons na solução implicará também um aumento dos íons próximos às superfícies dos eletrodos ao aumentar a concentração molar. Tal resultado vai em direção ao apresentado no gráfico da Figura (5.6). Na sequência apresentamos os resultados dos ajustes para as constantes elásticas k e k_p . As duas apresentam comportamento crescente com a concentração, como pode ser visto nos gráficos da Figura (5.7).



Figura 5.7: Comportamento das constantes elásticas, $k \in k_p$, em função da concentração.

Finalizaremos analisando o resultado dos ajustes para a massa m do íons hidratados. Para baixas concentrações, os valores das massas dos íons hidratados condizem com aqueles apresentados na tabela 3.2. Porém, a uma determinada concentração, os valores das massas devem ser reajustados para que os ajustes fiquem de acordo com as medidas obtidas, isto é, para que seja possível ajustar corretamente as curvas de impedância. Esta liberdade necessária para o parâmetro m resultou no gráfico da Figura (5.8).



Figura 5.8: Valores encontrados para a massa hidratada das soluções.

Podemos entender este gráfico como um processo de recombinação devido ao aumento de íons na solução, levando ao surgimento de nano cristais de cloreto de sódio, por exemplo.

Por ser um eletrólito forte a baixíssimas concentrações, os íons K^+ e Cl^- se dissociam e preferem estar separados e envolvidos por moléculas de água até que se atinja determinada concentração, a partir da qual não será mais viável (energeticamente) permanecerem hidratados, e então preferem voltar à configuração anterior de molécula e se recombinam. Se isto realmente ocorre, espera-se um crescimento significativo na massa da partícula portadora de carga que está sujeita à ação de um campo elétrico externo. Este resultado é muito interessante e deverá ser explorado mais a fundo em trabalhos posteriores.

Os resultados apresentados indicam a possibilidade de desenvolvimento de uma nova técnica para determinar quando uma solução diluída e dissociada pretenderá se recombinar, que é diferente de uma medida de saturação da solução.

5.1.3 Potencial hidrogeniônico

Por último, apresentaremos os valores medidos do pH de cada solução. Inicialmente, a água pura, isto é, aquela antes da diluição apresentou as seguintes medidas de pH antes da diluição: 6.10 para KCl; 5.79 para NaCl; 5.92 para CaCl₂ e 5.99 para MgCl₂. As medidas feitas para cada solução e para cada concentração podem ser visto no gráfico da Figura (5.9).



Figura 5.9: Valores medidos do pH para cada concentração, para as quatro soluções.

Em relação aos valores de pH, podemos considerar que as variações ocorridas não são significativas o suficiente para modificar a condutividade das soluções. A maior variação ocorreu nas solução de cloreto de sódio alcançando um pH neutro na mais alta concentração preparada.

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

Uma introdução sobre a importância e aplicações sobre espectroscopia de impedância foi apresentada, passando dos modelos circuitais até a apresentação do modelo do oscilador harmônico amortecido e forçado. Também, uma abordagem sobre as características químicas das soluções estudadas foi apresentada, com particular interesse nos efeitos de dissociação e solvatação.

Foi apresentada uma modificação importante sobre a técnica de medida utilizada. Esta apresentou melhores resultados quando se tratou de fazer muitas medidas sequenciais, sem alterar muito, ou quase nada, as configurações iniciais, como aquelas relacionadas à temperatura, à limpeza, à preparação e ao controle da espessura.

Em todos os sentidos, quando se deve alterar a concentração de uma solução e se executarem medidas, a melhor forma de fazê-lo é adicionando uma solução mais concentrada à solução a ser medida após o preparo de ambas, sem alterar mais nenhuma configuração do sistema. O controle do aumento da concentração fica restrito somente a precisão da "pipetada", isto é, do volume adicionado para cada concentração desejada. A água Milli-Q, por si só, já é bem complicada de ser medida e, por esse motivo, qualquer troca de configuração leva a desvios nos resultados de impedância. Consideramos, portanto, que este procedimento leva a menores erros experimentais.

Notou-se que, na literatura, não há muitos trabalhos usando a espectroscopia de impedância para caracterizar os eletrólitos fortes, talvez por serem já bem explorados em aplicações químicas. Isto é, existem muitos trabalhos sobre eletrólitos fortes, porém, poucos usando a espectroscopia de impedância como ferramenta de análise. Na maioria dos casos, os estudos dessas soluções são de viés mais físico. Também estamos aqui interessados no comportamento iônico de soluções eletrolíticas do ponto de vista físico, mas os resultados podem indicar uma nova direção para a compreensão do fenômeno de recombinação. No fundo, é difícil separar o que é química ou o que é física nesses casos.

Devido às recentes modificações no modelo do oscilador harmônico amortecido e forçado, estamos interessados em aplicá-lo na interpretação de medidas experimentais, na tentativa de explorar e validar a sua utilização. Este foi o motivo para estudar tais soluções eletrolíticas. Estas soluções apresentam muitos aspectos semelhantes, como a dissociação e a hidratação; no entanto, cada um destes sais ao serem dissociados apresentam características diferentes como a massa do íon e, consequentemente, a massa do íon hidratado, a mobilidade, a viscosidade, o raio da molécula hidratada e, por fim, a carga, que neste caso pode ser +e para o K e o Na, +2e para o Ca e o Mg, e -e para o Cl. Todas essas características estão contidas no modelo de impedância do oscilador harmônico amortecido e forçado. Por conter estes elementos, após a realização dos ajustes, foi possível perceber um aumento abrupto da massa a partir de determinadas concentrações. Essas observações foram exploradas e notou-se que bons ajustes retornavam somente se a massa dos íons hidratados aumentasse repentinamente, enquanto os outros parâmetros apresentavam comportamento basicamente linear com o aumento da concentração.

Além das medidas apresentadas de espectroscopia de impedância, foram apresentadas medidas de potencial hidrogeniônico. Tais medidas serviram basicamente para se ter um controle adicional do comportamento da solução.

Perspectivas: Além da possível apresentação destes dados em uma revista científica, o grupo de pesquisa está voltando sua atenção para a compreensão de dois fenômenos relacionados a esses fluidos. O primeiro diz respeito à utilização da espectroscopia de impedância como técnica para determinar a condutividade molar de soluções eletrolíticas e o segundo está relacionado à teoria de Debye-Hückel, que trata dos aspectos da atividade iônica e da participação do íon na condutividade elétrica.

Referências Bibliográficas

- E. Barsoukov and J. R. Macdonald, Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications. Wiley-Interscience, 03 2005.
- [2] J. R. Macdonald, "Impedance spectroscopy," Annals of Biomedical Engineering, vol. 20, pp. 289–305, may 1992.
- [3] G. Barbero and L. R. Evangelista, Adsorption Phenomena and Anchoring Energy in Nematic Liquid Crystals. 07 2005.
- [4] D. Chinaglia, G. Gozzi, R. Alfaro, and R. Hessel, "Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino," *Revista Brasileira de Ensino de Física*, pp. 4504–1, 2008.
- [5] H. Macedo, *Dicionário de física*. Editora Nova Fronteira, 1976.
- [6] D. A. MacInnes and I. A. Cowperthwaite, "The ionisation of some typical strong electrolytes," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 23, pp. 400–404, 1927.
- Y. Marcus, "Effect of ions on the structure of water: Structure making and breaking," *Chemical Reviews*, vol. 109, p. 1346 to 1370, 03 2009.
- [8] J. W. Dixon and R. E. Schmukler, "Computer control of the solartron 1260 impedance analyzer,"
- [9] O. G. Martinsen and S. Grimnes, *Bioimpedance and Bioelectricity Basics*. Academic press, 08 2014.
- [10] F. Freire and T. Andrade, "Surface-like over-damped oscillator model to interpret impedance spectroscopy data," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 778, 10 2016.

- [11] A. Santana, A. Silva, A. Duarte, T. Andrade, and F. Freire, "Thermodynamic analysis of the aqueous solution of KCl by electric characterization," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 296, p. 111828, Dec. 2019.
- [12] H. Sanabria and J. H. Miller, "Relaxation processes due to the electrode-electrolyte interface in ionic solutions," *Physical Review E*, vol. 74, 11 2006.
- [13] J. D. Jackson, *Classical electrodynamics*. 10 1975.
- [14] K. Machado, Teoria do eletromagnetismo. Ponta Grossa: UEPG, 2006.
- [15] H. Young, Sears Zemansky fisica III eletromagnetismo. Pearson Addison Wesley, 12 ed.
- [16] V. F. Lvovich, Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena. Wiley, 07 2012.
- [17] J. Reitz, F. Milford, and R. Christy, Fundamentos da teoria eletromagné. Rio de Janeiro: Campus, 3 ed., 1982.
- [18] R. L. Boylestad and J. L. do Nascimento, Introdução à análise de circuitos. Pearson Educación, 2012.
- [19] J. E. Villate, *Eletricidade, Magnetismo e Circuitos.* 09 2015.
- [20] P. Tipler, Fisica para cientistas e engenheiros : fisica moderna : eletricidade e magnetismo, otica. Rio de Janeiro: Livros Tecnicos e Científicos, 2 ed., 2006.
- [21] C. L. Alexander, B. Tribollet, and M. E. Orazem, "Contribution of surface distributions to constant-phase-element (cpe) behavior: 1. influence of roughness," *Electrochimica Acta*, vol. 173, pp. 416–424, 2015.
- [22] F. C. M. Freire, G. Barbero, and M. Scalerandi, "Electrical impedance for an electrolytic cell," *Physical Review E*, vol. 73, 05 2006.
- [23] P. Córdoba-Torres, "Relationship between constant-phase element (cpe) parameters and physical properties of films with a distributed resistivity," *Electrochimica Acta*, vol. 225, pp. 592–604, 2017.

- [24] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, P. Bueno, E. Longo, and L. Bulhoes, "Impedance of constant phase element (cpe)-blocked diffusion in film electrodes," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 452, no. 2, pp. 229–234, 1998.
- [25] C. L. Alexander, B. Tribollet, and M. E. Orazem, "Contribution of surface distributions to constant-phase-element (cpe) behavior: 1. influence of roughness," *Electrochimica Acta*, vol. 173, pp. 416–424, 2015.
- [26] M. E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, S. Marcelin, N. Pébère, A. L. Bunge, E. A. White, D. P. Riemer, I. Frateur, and M. Musiani, "Interpretation of dielectric properties for materials showing constant-phase-element (cpe) impedance response," *ECS Transactions*, vol. 45, no. 13, pp. 15–35, 2013.
- [27] A. S. Nguyen, M. Musiani, M. E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, and V. Vivier, "Impedance analysis of the distributed resistivity of coatings in dry and wet conditions," *Electrochimica Acta*, vol. 179, pp. 452–459, 2015.
- [28] M. Musiani, M. E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, and V. Vivier, "Determination of resistivity profiles in anti-corrosion coatings from constant-phase-element parameters," *Progress in Organic Coatings*, vol. 77, no. 12, pp. 2076–2083, 2014.
- [29] T. De Andrade, F. Freire, G. Barbero, and A. Alexe-Ionescu, "Interface description of milli-q water cells: Temperature dependence of the cpe parameters," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 777, pp. 19–25, 2016.
- [30] X.-Z. R. Yuan, C. Song, H. Wang, and J. Zhang, Electrochemical Impedance Spectroscopy in PEM Fuel Cells. 12 2009.
- [31] L. Blinov, A. Y. Kabayenkov, and A. Sonin, "Invited lecture. experimental studies of the anchoring energy of nematic liquid crystals," *Liquid Crystals*, vol. 5, no. 2, pp. 645–661, 1989.
- [32] L. R. Evangelista, E. K. Lenzi, G. Barbero, and J. R. Macdonald, "Anomalous diffusion and memory effects on the impedance spectroscopy for finite-length situations," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 23, p. 485005 to, 11 2011.
- [33] J. E. Brady and G. E. Humiston, *Química geral*, vol. 1. 2 ed., 1986.

- [34] J. Koryta, J. Dvořák, and L. Kavan, Principles of electrochemistry. 2 ed., 02 1993.
- [35] V. S. Bagotsky, Fundamentals of electrochemistry. John Wiley & Sons, 2 ed., 2005.
- [36] E. Vinogradov, P. Smirnov, and V. Trostin, "Structure of hydrated complexes formed by metal ions of groups i—iii of the periodic table in aqueous electrolyte solutions under ambient conditions," *Russian chemical bulletin*, vol. 52, no. 6, pp. 1253–1271, 2003.
- [37] A. Novikov, M. Rodnikova, V. Savostin, and O. Sobolev, "The study of hydration effects in aqueous solutions of licl and cscl by inelastic neutron scattering," *Journal* of molecular liquids, vol. 82, no. 1-2, pp. 83–104, 1999.
- [38] A. Tongraar, K. R. Liedl, and B. M. Rode, "Born- oppenheimer ab initio qm/mm dynamics simulations of na+ and k+ in water: From structure making to structure breaking effects," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 102, no. 50, pp. 10340– 10347, 1998.
- [39] H. H. Loeffler and B. M. Rode, "The hydration structure of the lithium ion," The Journal of chemical physics, vol. 117, no. 1, pp. 110–117, 2002.
- [40] H. Du, J. C. Rasaiah, and J. D. Miller, "Structural and dynamic properties of concentrated alkali halide solutions: a molecular dynamics simulation study," *The Journal* of Physical Chemistry B, vol. 111, no. 1, pp. 209–217, 2007.
- [41] W. Rudolph, M. H. Brooker, and C. C. Pye, "Hydration of lithium ion in aqueous solutions," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, no. 11, pp. 3793–3797, 1995.
- [42] B. Hribar, N. T. Southall, V. Vlachy, and K. A. Dill, "How ions affect the structure of water," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 124, p. 12302 to 12311, 10 2002.
- [43] S. H. Lee and J. C. Rasaiah, "Molecular dynamics simulation of ion mobility. 2. alkali metal and halide ions using the spc/e model for water at 25 °c[†]," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 100, p. 1420 to 1425, 01 1996.
- [44] R. Mancinelli, A. Botti, F. Bruni, M. Ricci, and A. Soper, "Hydration of sodium, potassium, and chloride ions in solution and the concept of structure maker/breaker," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, no. 48, pp. 13570–13577, 2007.

- [45] J. A. White, E. Schwegler, G. Galli, and F. Gygi, "The solvation of na+in water: First-principles simulations," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 113, p. 4668 to 4673, 09 2000.
- [46] B. Tanganov, "About sizes of the hydrated salt ions-the components of sea water," European Journal of Natural History, no. 1, pp. 36–37, 2013.
- [47] A. K. Soper and K. Weckström, "Ion solvation and water structure in potassium halide aqueous solutions," *Biophysical chemistry*, vol. 124, no. 3, pp. 180–191, 2006.
- [48] Y. Kameda, R. Takahashi, T. Usuki, and O. Uemura, "Hydration structure of scnin concentrated aqueous sodium thiocyanate solutions," *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol. 67, no. 4, pp. 956–963, 1994.
- [49] M. Bernal-Uruchurtu and I. Ortega-Blake, "A refined monte carlo study of mg2+ and ca2+ hydration," *The Journal of chemical physics*, vol. 103, no. 4, pp. 1588–1598, 1995.
- [50] F. C. Lightstone, E. Schwegler, R. Q. Hood, F. Gygi, and G. Galli, "A first principles molecular dynamics simulation of the hydrated magnesium ion," *Chemical Physics Letters*, vol. 343, no. 5-6, pp. 549–555, 2001.
- [51] C. C. Pye and W. Rudolph, "An ab initio and raman investigation of magnesium (ii) hydration," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 102, no. 48, pp. 9933–9943, 1998.
- [52] A. Tongraar, K. R. Liedl, and B. M. Rode, "Solvation of ca2+ in water studied by born- oppenheimer ab initio qm/mm dynamics," *The Journal of Physical Chemistry* A, vol. 101, no. 35, pp. 6299–6309, 1997.
- [53] C. F. Schwenk, H. H. Loeffler, and B. M. Rode, "Dynamics of the solvation process of ca2+ in water," *Chemical physics letters*, vol. 349, no. 1-2, pp. 99–103, 2001.
- [54] F. M. Floris, M. Persico, A. Tani, and J. Tomasi, "Hydration shell structure of the calcium ion from simulations with ab initio effective pair potentials," *Chemical physics letters*, vol. 227, no. 1-2, pp. 126–132, 1994.

- [55] Y. S. Badyal, A. C. Barnes, G. J. Cuello, and J. M. Simonson, "Understanding the effects of concentration on the solvation structure of ca2+ in aqueous solution. ii: Insights into longer range order from neutron diffraction isotope substitution," *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 108, no. 52, pp. 11819–11827, 2004.
- [56] J. C. Rasaiah and R. Lynden-Bell, "Computer simulation studies of the structure and dynamics of ions and non-polar solutes in water," *Philosophical Transactions* of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, vol. 359, p. 1545 to 1574, 08 2001.
- [57] Y. Marcus, "Thermodynamics of solvation of ions. part 5.—gibbs free energy of hydration at 298.15 k," J. Chem. Soc., Faraday Trans., vol. 87, p. 2995 to 2999, 1991.
- [58] H. H. Girault, Analytical and physical electrochemistry. Lausanne Great Britain: EPFL, 2004.
- [59] A. Nag, D. Chakraborty, and A. Chandra, "Effects of ion concentration on the hydrogen bonded structure of water in the vicinity of ions in aqueous nacl solutions," *Journal of Chemical Sciences*, vol. 120, no. 1, pp. 71–77, 2008.
- [60] P. W. Atkins, Chemical principles : the quest for insight. New York: W.H. Freeman, 5 ed., 2010.
- [61] F. Yang, "Size effect on electric-double-layer capacitances of conducting structures," *Physics Letters A*, vol. 383, no. 20, pp. 2353–2360, 2019.
- [62] L. M. Aleixo, "Voltametria: conceitos e técnicas," *Revista Chemkeys*, no. 3, pp. 1–21, 2003.
- [63] F. Scholz et al., Electroanalytical methods, vol. 1. Springer, 2010.
- [64] W. F. Pacheco, F. S. Semaan, V. G. K. Almeida, A. G. S. L. Ritta, and R. Q. Aucélio, "Voltammetry: A brief review about concepts," *Revista Virtual de Química*, vol. 5, no. 4, 2013.
- [65] C. M. A. Brett and A. M. O. Brett, *Electrochemistry*. 02 1993.

- [66] L. Alleoni and O. de Camargo, "Modelos de dupla camada difusa de gouy-chapman e stern aplicados a latossolos ácricos paulistas," *Scientia Agricola*, vol. 51, no. 2, pp. 315–320, 1994.
- [67] J. B. RUSSELL, Química Geral, vol. 2. São Paulo: Editora Makron Books, 2 ed., 2002.
- [68] J. E. Brady and G. E. Humiston, Química geral, vol. 2. 2 ed., 1986.
- [69] E. SALVADOR and J. Usberco, "Química volume único," Editora Saraiva, 2002.
- [70] A. Vogel, Quimica analitica qualitativa. Sao Paulo (SP: Mestre Jou, 1981.
- [71] F. W. Westaway, Scientific method: its philosophy and its practice. Blackie and son, limited, 1912.