



Pós-Graduação em Física

**Aspectos Cinemáticos do Modelo do
Oscilador Harmônico Amortecido e Forçado
na Interpretação de Espectroscopia de
Impedância em Eletrólitos**

Arthur Ernandes Torres da Silva

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

2022



Pós-Graduação em Física

**Aspectos Cinemáticos do Modelo do
Oscilador Harmônico Amortecido e Forçado
na Interpretação de Espectroscopia de
Impedância em Eletrólitos**

Qualificação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá, sob orientação do professor Dr. Luiz Roberto Evangelista e coorientação do professor Dr. Fernando Carlos Messias Freire, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física.

Arthur Ernandes Torres da Silva

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

Maringá, 2022

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

S586a

Silva, Arthur Ernandes Torres da

Aspectos cinemáticos do modelo do oscilador harmônico amortecido e forçado na interpretação de espectroscopia de impedância em eletrólitos / Arthur Ernandes Torres da Silva. -- Maringá, PR, 2023.

112 f.: il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Roberto Evangelista.

Coorientador: Prof. Dr. Fernando Carlos Messias Freire.

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2023.

1. Oscilador harmônico. 2. Espectroscopia de impedância. 3. Viscosidade complexa. 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

ARTHUR ERNANDES TORRES DA SILVA

**ASPECTOS CINEMÁTICOS DO MODELO DO OSCILADOR HARMÔNICO
AMORTECIDO E FORÇADO NA INTERPRETAÇÃO DE
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA EM ELETRÓLITOS**

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

Aprovado em: Maringá, 15 de dezembro de 2022.

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

Prof. Dr. Giovanni Barbero
Politecnico di Torino – Itália

Prof. Dr. Renio dos Santos Mendes
Universidade Estadual de Maringá – UEM

Resumo

A técnica de espectroscopia de impedância permite extrair informações pertinentes de certos materiais, no que diz respeito ao ponto de vista elétrico. Além disso, torna possível a análise de dados por meio de modelos teóricos que, por sua vez, propiciam a interpretação de resultados experimentais. Na literatura, encontramos diversas vertentes desses modelos como, por exemplo, o de circuitos equivalentes, constituído por resistores, capacitores, indutores e um mecanismo empírico denominado elemento de fase constante. Recentemente, um trabalho publicado por Sanabria e Miller (2006) abriu novas portas para os estudos científicos dessa área, em razão de fornecer uma forma alternativa de investigar dados de espectroscopia de impedância, propondo uma analogia entre osciladores harmônicos amortecidos e forçados com o modelo elétrico. Desde então, o nosso trabalho tem se voltado a aperfeiçoar esse modelo, de modo a esboçar novos instrumentos capazes de ajustar as curvas experimentais nos regimes de baixa, média e alta frequência. Ademais, parte da pesquisa destinou-se às equações de movimento dos íons caracterizados pelo modelo mecânico, a fim de analisar o comportamento cinético e a influência de cada parâmetro do modelo. Foi proposta também uma outra perspectiva de análise, incluindo uma dependência com a temperatura, para que fosse possível investigar o comportamento da viscosidade do eletrólito para diferentes concentrações.

Palavras chave: Oscilador Harmônico; Espectroscopia de Impedância; Viscosidade Complexa.

Abstract

The impedance spectroscopy technique allows extracting relevant information from certain materials, from an electrical point of view. In addition, it enables data analysis through theoretical models that, in turn, provide the interpretation of experimental results. In the literature, we find several aspects of these models, such as equivalent circuits, consisting of resistors, capacitors, inductors and an empirical mechanism called constant phase element. Recently, a work published by Sanabria and Miller (2006) opened new doors for scientific studies in this area, as it offers an alternative way of investigating impedance spectroscopy data, proposing an analogy between damped and forced harmonic oscillators with the electrical model. Since then, our work has focused on improving this model in order to design new devices capable of fitting the experimental curves in the low, medium and high frequency regimes. In addition, part of the research was dedicated to the equations of motion of the ions characterized by the mechanical model, in order to analyze the kinetic behavior and the influence of each parameter of the model. Another analysis perspective was also proposed, including temperature dependence, so that it was possible to investigate the behavior of the electrolyte viscosity for different concentrations.

Key words: Harmonic Oscillator; Impedance Spectroscopy; Complex Viscosity.

Agradecimentos

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

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

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

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

Aos meus colegas da pós graduação, sem citar nomes, pois são muitos e não gostaria de esquecer ninguém.

Aos amigos que posso certamente chamá-los de irmãos: Renan Lima, Barbosa e Trautwein.

Aos meus colegas Adriel, pela grande ajuda na pesquisa, e Thiago que esteve presente no início junto com Raphael.

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

Aos meus novos colegas da vida que sempre estão me ajudando e orientando: Katiuscia Coelho, Ariane, Arthur e Glaudson.

À Capes, pelo suporte financeiro.

Sumário

Resumo	i
Abstract	ii
Agradecimentos	iii
Introdução	1
1 Espectroscopia de Impedância	4
1.1 Circuitos de Corrente Alternada	7
1.1.1 Circuito Resistivo	7
1.1.2 Circuito Capacitivo	8
1.1.3 Circuito Indutivo	10
1.2 Impedância e Admitância	11
1.3 Reações Eletroquímicas em Medidas de E.I.	12
1.4 Elemento de Fase Constante	14
1.5 Influência do CPE no Modelo Elétrico	17
2 Origem do Modelo Mecânico	20
3 Evolução do Modelo Mecânico	25
3.1 Modelo simples (Z_a)	26
3.2 Modelo com a adição de interação com volume (Z_b)	32
3.3 Modelo com a adição da viscosidade complexa (Z_c)	35
3.4 Modelo completo (Z_d)	42
4 Análise cinética dos modelos	49
4.1 Modelo Z_a	50

4.1.1	Amplitude do Deslocamento	51
4.1.2	Amplitude da Velocidade	53
4.2	Modelo Z_b	56
4.2.1	Amplitude do Deslocamento	56
4.2.2	Amplitude da Velocidade	58
4.3	Modelo Z_c	61
4.3.1	Amplitude do Deslocamento	61
4.3.2	Amplitude da Velocidade	64
4.4	Modelo Z_d	68
4.4.1	Deslocamento	68
4.4.2	Amplitude da Velocidade	71
5	Modelo Mecânico: O Papel da Temperatura	76
5.1	Ajuste Teórico do Modelo Mecânico	78
5.2	Modelo Mecânico em Função da Temperatura	80
	Considerações Finais	86
	Perspectivas	90
	Apêndice A	91
	Apêndice B	93
	Referências Bibliográficas	95

Lista de Figuras

1.1	Representação de Argand para impedância complexa: $R_e=R_e(Z)$ e $I_m=I_m(Z)$.	6
1.2	Circuito composto por uma fonte de tensão senoidal e um resistor.	8
1.3	Circuito composto por uma fonte de tensão senoidal e um capacitor.	9
1.4	Circuito composto por uma fonte de tensão senoidal e um indutor.	10
1.5	A figura ilustra a distribuição das partículas na dupla camada. A representação mostra alguns íons positivos na superfície do eletrodo bem como os íons solvatados, como acontece por exemplo em uma solução de água e sal.	14
1.6	Gráfico da condutância G (linha vermelha) e da susceptância B (linha azul) em função do $\log(f)$ [1]. A curva contínua é a do modelo circuital da expressão 1.35.	18
1.7	Gráfico da condutância G (curva pontilhada vermelha) e da susceptância B (curva pontilhada azul) em função $\log(f)$ [1]. A linha contínua é a curva teórica do modelo circuital da Eq. 1.36 e as curvas seccionadas são os dados experimentais.	19
2.1	Parte imaginária da admitância complexa em função da frequência para concentrações de $1\mu\text{M}$, $10\mu\text{M}$, $100\mu\text{M}$, 1mM e 10mM , para diferentes concentrações salinas [2].	21
2.2	Circuito elétrico equivalente para representar a dupla camada elétrica como um elemento de fase constante.	21
3.1	Representação do modelo mecânico simples denominado modelo Z_a . Em que k é a constante elástica da mola, o parâmetro c corresponde ao termo de amortecimento e q a carga do íon.	26

3.2	Analogia entre o modelo elétrico (a) formado por um resistor de resistência R , um indutor de indutância L e um capacitor de capacitância C e o modelo mecânico simples (b) Z_a	29
3.3	Parte real (a) e imaginária (b) da impedância do modelo Z_a para diferentes valores de c_2	30
3.4	Parte real (a) e imaginária (b) da impedância do modelo Z_a para diferentes valores de k	31
3.5	Representação do modelo mecânico com a adição de uma mola em série de constante elástica k_p	32
3.6	Analogia entre o modelo elétrico (a) formado por um resistor de resistência R , um indutor de indutância L e um capacitor de capacitância C , em paralelo com um capacitor de capacitância C_p e o modelo mecânico com a inclusão do termo k_p (b).	33
3.7	Parte real e imaginária da impedância em função da frequência variando c_2 (a) e (b), alterando o termo k (c) e (d), variando k_p (e) e (f).	34
3.8	Representação do modelo mecânico com a implementação de um termo de viscosidade complexa c^*	35
3.9	Analogia entre o modelo elétrico (a) formado por um resistor de resistência R , um indutor de indutância L e um capacitor de capacitância C , em série com um elemento de fase constante (CPE) e o modelo mecânico com a presença do termo de viscosidade complexa (b).	39
3.10	Parte real (a) e imaginária (b) da impedância do modelo Z_c para diferentes valores de c_2	40
3.11	Parte real e imaginária da impedância em função da frequência variando k (a) e (b), alterando o termo c_1 (c) e (d), variando α (e) e (f).	41
3.12	Modelo Z_d , que representa a configuração completa.	42
3.13	Analogia entre o modelo elétrico (a) formado por uma associação em série de um resistor, de resistência R , um indutor, de indutância L , e um capacitor, de capacitância C e um elemento de fase constante (CPE), em paralelo com um capacitor, de capacitância C_p , e o modelo mecânico com a presença do termo de viscosidade complexa junto a viscosidade complexa (b).	43

3.14	Parte real (a) e (c) da impedância, (b) e (d) parte imaginária da impedância do modelo Z_d respectivamente para diferentes valores de c_2 e k_p	46
3.15	Parte real (a), (c) (e) e imaginária (b), (d) e (f) da impedância do modelo Z_d para diferentes valores respectivamente de α , k_p e c_1	48
4.1	Equação e diagrama que representam os modelos teóricos equivalentes entre circuitual e eletromecânico, utilizados para interpretação dos dados de espectroscopia de impedância.	50
4.2	Amplitude do deslocamento da partícula descrita pelo modelo Z_a variando o parâmetro c_2	51
4.3	Amplitude do deslocamento da partícula descrita pelo modelo Z_a variando o parâmetro k	52
4.4	Amplitude da velocidade da partícula descrita pelo modelo Z_a variando o parâmetro c_2	54
4.5	Amplitude da velocidade da partícula descrita pelo modelo Z_a variando o parâmetro k	54
4.6	Amplitude do deslocamento da partícula descrita pelo modelo Z_b ao variar o parâmetro c_2	56
4.7	Amplitude do deslocamento da partícula descrita pelo modelo Z_b ao variar o parâmetro k	57
4.8	Amplitude do deslocamento da partícula descrita pelo modelo Z_b variando o parâmetro k_p	58
4.9	Amplitude da velocidade da partícula descrita pelo modelo Z_b ao variar o parâmetro c_2	58
4.10	Amplitude da velocidade da partícula descrita pelo modelo Z_b ao variar o parâmetro k	59
4.11	Amplitude da velocidade da partícula descrita pelo modelo Z_b ao variar o parâmetro k_p	60
4.12	Parte real (a) e imaginária (b) do modelo Z_c , analisando-se o deslocamento em função da frequência para diferentes valores de c_2	62
4.13	Parte real (a) e imaginária (b) do modelo Z_c , analisando-se o deslocamento em função da frequência para diferentes valores de k	62

4.14	Parte real (a) e imaginária (b) do modelo Z_c , analisando o deslocamento em função da frequência para diferentes valores de c_1	63
4.15	Parte real (a) e imaginária (b) do modelo Z_c , analisando o deslocamento em função da frequência para diferentes valores de α	64
4.16	Parte real (a) e imaginária (b) do modelo Z_c , analisando-se a velocidade em função da frequência para diferentes valores de c_2	64
4.17	Parte real (a) e imaginária (b) do modelo Z_c , analisando-se a velocidade em função da frequência, para diferentes valores de k	65
4.18	Parte real (a) e imaginária (b) do modelo Z_c , analisando-se a velocidade em função da frequência para diferentes valores de c_1	66
4.19	Parte real (a) e imaginária (b) do modelo Z_c , analisando a velocidade em função da frequência para diferentes valores de α	67
4.20	Parte real (a) e imaginária (b) do modelo Z_d , analisando-se o deslocamento em função da frequência para diferentes valores de c_2	68
4.21	Parte real (a) e imaginária (b) do modelo Z_d , analisando-se o deslocamento em função da frequência para diferentes valores de k	69
4.22	Parte real (a) e imaginária (b) do modelo Z_d , analisando-se o deslocamento em função da frequência para diferentes valores de c_1	70
4.23	Parte real (a) e imaginária (b) do modelo Z_d , analisando-se o deslocamento em função da frequência para diferentes valores de α	70
4.24	Parte real (a) e imaginária (b) do modelo Z_d , analisando-se o deslocamento em função da frequência para diferentes valores de k_p	71
4.25	Parte real (a) e imaginária (b) do modelo Z_d , analisando-se a velocidade em função da frequência para diferentes valores de c_2	72
4.26	Parte real (a) e imaginária (b) do modelo Z_d , analisando-se a velocidade em função da frequência para diferentes valores de k	73
4.27	Parte real (a) e imaginária (b) do modelo Z_d , analisando-se a velocidade em função da frequência para diferentes valores de c_1	74
4.28	Parte real (a) e imaginária (b) do modelo Z_d , analisando-se a velocidade em função da frequência para diferentes valores de α	74
4.29	Parte real (a) e imaginária (b) do modelo Z_d , analisando-se a velocidade em função da frequência para diferentes valores de k_p	75

5.1	Ajuste teórico do modelo levando-se em conta a contribuição da temperatura para a solução concentrada (a) e (b) de $1mM$, (c) e (d) de $100\mu M$, (e) e (f) de $10\mu M$	79
5.2	Ajuste teórica do modelo $z(\omega, T)$ para a solução concentrada (a) e (b) de $1mM$, (c) e (d) de $100\mu M$, (e) e (f) de $10\mu M$	83
5.3	Esboço da amplitude de deslocamento e amplitude de velocidade em função da frequência	88
5.4	Célula eletrolítica usada para medidas experimentais de espectroscopia de impedância.	92

Lista de Tabelas

4.1	Valores dos parâmetros encontrados para o ajuste dos dados experimentais de referência, utilizados para comparação nas análises a serem feitas. . . .	49
5.1	Parâmetros obtidos no ajuste dos dados experimentais com o modelo Z_d , para soluções em temperatura próxima a $25^\circ C$, considerando a massa $m_H = 27,201 \times 10^{-26} kg$	77
5.2	Parâmetros de ajuste obtidos por meio da expressão 5.13	84
5.3	Parâmetros c_1 e c_2 obtidos na rotina de ajuste da solução de concentração $1mM$ medidos em diferentes temperaturas. As variáveis k , k_p , N foram mantidas fixas para todas as temperaturas, com valores respectivamente iguais a $13,6 \times 10^{-12} N/m$, $48,7 \times 10^{-6} N/m$, $N = 180,0 \times 10^{15}$, $\gamma = 0,25$, bem como a massa $m_H = 27,201 \times 10^{26} kg$	93
5.4	Parâmetros c_1 e c_2 obtidos na rotina de ajuste da solução de concentração $100\mu M$, medidos em diferentes temperaturas. As variáveis k , k_p , N foram mantidas fixas em todas as temperaturas, com valores respectivamente iguais a $8,9 \times 10^{-12} N/m$, $4,9 \times 10^{-6} N/m$, $N = 22,0 \times 10^{15}$, $\gamma = 0,25$, bem como a massa $m_H = 27,201 \times 10^{26} kg$	93
5.5	Parâmetros c_1 e c_2 obtidos na rotina de ajuste da solução de concentração $10\mu M$, medidos em diferentes temperaturas. As variáveis k , k_p , N foram mantidas fixas em todas as temperaturas, com valores respectivamente iguais a $0,9 \times 10^{-12} N/m$, $1,8 \times 10^{-6} N/m$, $N = 6,9 \times 10^{15}$, $\gamma = 0,21$, bem como a massa $m_H = 27,201 \times 10^{26} kg$	94
5.6	Relação de equivalência entre as grandezas circuitais e mecânicas.	94

Introdução

A técnica de espectroscopia de impedância (também denominada EI) é um profícuo instrumento empregado por diversas áreas da ciência que necessitam caracterizar as propriedades elétricas de materiais sólidos e líquidos, como iônicos, semicondutores ou dielétricos. Outrossim, também é bastante utilizada para explorar as reações que ocorrem na interface eletrodo-amostra [1,2]. Por se tratar de uma técnica de estado estacionário, é caracterizada por ser um método não destrutivo que não se altera no tempo [3–5]. No que diz respeito às aplicações da técnica de espectroscopia de impedância, pode-se afirmar que essa técnica vem sendo utilizada em diversas áreas, como é o caso da Medicina e da Biologia que, por sua vez, usam a EI para estudar: i) medidas de propriedades dielétricas [6]; ii) substâncias em células vivas para combater parasitas [7]; iii) materiais no estudo de inibidores de corrosão [8,9]; iv) biosensores [10]; entre outras possibilidades.

Para as medidas experimentais de espectroscopia de impedância utiliza-se um porta-amostra do tipo de placas paralelas feito de aço inox (como está descrito no Apêndice A) e computadores que permitem a automatização dos experimentos. Mediante a aplicação de todos os cuidados necessários, o porta-amostra é preenchido com o eletrólito com o intuito de realizar as medidas. Na sequência, aplica-se um estímulo elétrico externo, que normalmente é uma tensão de corrente alternada, por meio dos terminais dos eletrodos, os quais são conectadas ao aparelho que efetua as medidas, sendo esse completamente controlado pelo computador. Em grande parte dos casos, os sinais emitidos pela fonte externa são de pequenas amplitudes, da ordem de alguns mili-volts, o que é o mais adequado para garantir a linearização das respostas [11].

No momento em que o eletrodo superior comprime a amostra depositada no eletrodo inferior, o sistema age como um capacitor. Posteriormente à aplicação de um potencial externo, os aparelhos medem a corrente elétrica que passa pelo sistema e definem sua impedância em função da frequência. O resultado apresentará informações sobre o sistema

analisado, explorando não apenas o material em si, mas os efeitos oriundos da interface eletrodo-solução [12]. Neste trabalho, usamos especificamente o equipamento do modelo Solartron 1260 destinado à análise de impedância com frequências entre 10^{-2} Hz e 10^7 Hz, viabilizando espectros tanto em baixas, quanto em médias e altas frequências.

A interpretação dos dados experimentais obtidos, isto é, da medida de impedância, pode ser feita por meio de vários modelos. Alguns desses modelos baseiam-se em circuitos elétricos equivalentes formados por capacitores, resistores e indutores, de modo que cada elemento passivo tenha a função de explicar diferentes fenômenos que ocorrem na solução e na interface eletrodo-eletrólito [2, 13, 14]. Há também uma outra vertente, baseado no modelo de Poisson-Nernst-Planck (PNP), fundamentado na equação de continuidade para íons positivos e negativos e na equação de Poisson do potencial elétrico efetivo que atravessa a amostra investigada [15–17]. Existe ainda um outro meio para a interpretação de dados experimentais de espectroscopia de impedância, o qual foi fruto do trabalho de Sanabria e Miller [2]. Na busca de minimizar os efeitos causados pela dupla camada elétrica nas leituras de medidas de espectroscopia, os pesquisadores analisaram a condutividade de um conjunto de soluções salinas e detectaram que as curvas experimentais descreviam um comportamento análogo ao de um sistema massa-mola, levando em consideração à massa do sistema [2]. Desde então, novas alterações foram propostas a fim de se considerar, na impedância total, fatores importantes como é o caso dos efeitos de superfície, os quais são decisivos nas medidas a baixas frequências [1, 18, 19].

Nessa perspectiva, este trabalho se desenvolveu na construção de quatro etapas do modelo completo. O primeiro refere-se ao mais simples, como aquele proposto por Sanabria e Miller. Depois, tem-se o acréscimo de um termo para trazer um bom ajuste na região de altas frequências. O terceiro foi designado a uma análise nos efeitos de superfície entre eletrodo e eletrólito, de modo a fornecer para o modelo mecânico um parâmetro capaz de oferecer um bom acordo a baixas frequências. Já o último diz respeito a uma junção de parâmetros visando a um bom ajuste no regime de baixas, médias e altas frequências. Outrossim, a pesquisa também se dedicou a estudar uma análise cinética do modelo, interpretando como cada variável pode afetar o perfil da velocidade do íon oscilante, da amplitude e, conseqüentemente, de sua posição. Por fim, uma nova modificação no modelo mecânico foi feita para descrevê-lo mesmo do ponto de vista da temperatura.

Para realizar esse estudo, a estrutura do trabalho está organizada de forma a rever

todos os conceitos necessários para desenvolver cronologicamente os avanços do modelo mecânico. No capítulo 1, é feita uma revisão do conceito de impedância elétrica, sua representação e a influência que cada elemento passivo traz para o modelo de circuitos elétricos equivalentes. Soma-se também uma breve apresentação de alguns fatores microscópicos que ocorrem no interior da amostra e na interface eletrodo com eletrólito, visto que esses fatores influenciam a resposta da impedância elétrica, introduzindo o elemento de fase constante para trazer um bom ajuste das curvas teóricas.

No capítulo seguinte, faz-se uma apresentação do trabalho que originou o modelo mecânico, revisando os seus aspectos fundamentais. Dando continuidade, no capítulo 3, são desenvolvidas gradativamente as quatro etapas do modelo mecânico completo e, em cada uma das fases, são descritas as expressões de impedância elétrica, as equações do movimento e uma investigação da parte real e imaginária da impedância em função da frequência, do ponto de vista gráfico. No quarto capítulo, faz-se uma apresentação do modelo completo e, a partir dele, é feito um estudo do ponto de vista cinético de cada um dos estágios. No último capítulo, o modelo mecânico é analisado em função da temperatura. E, por fim, são tecidas as considerações finais e as perspectivas para trabalhos futuros.

Capítulo 1

Espectroscopia de Impedância

A técnica de Espectroscopia de Impedância (E.I.) é um poderoso método para caracterizar diversas propriedades eletro-químicas de materiais sólidos ou líquidos, podendo ser iônicos, semicondutores ou dielétricos [3, 20–22]. As medidas experimentais são realizadas em um porta amostra, o qual iremos chamar ao longo do texto de célula eletrolítica, constituída por dois eletrodos idênticos que englobam o eletrólito, formando um capacitor. Na sequência, é aplicado um estímulo elétrico externo de natureza oscilatória, do tipo senoidal, de frequência angular ω . Com o auxílio de equipamentos controlados por computadores, obtém-se o espectro de impedância do sistema, representado por $Z(\omega)$, em que Z é a impedância elétrica. A análise de dados é geralmente realizada no domínio da frequência. Contudo, em alguns casos, pode também ser feita no domínio do tempo, em que é utilizada a transformada de Fourier para retornar o resultado no domínio da frequência. Além disso, a análise é realizada no limite de pequenas amplitudes de tensão aplicada, com o intuito de promover uma resposta linear da amostra ao sinal externo. Outra consideração a ser feita é que, para que a resposta do sistema seja linear, a amplitude da tensão aplicada V seja menor do que a voltagem térmica V_T [16].

Por meio das medidas de impedância complexa $Z(\omega)$, podem-se obter as partes real e imaginária da impedância, as quais são grandezas detectáveis experimentalmente. Além desses dois parâmetros, é possível também analisar aqueles que pertencem ao sistema formado pelo eletrodo-eletrólito, dividido em dois grupos. O primeiro refere-se às características da amostra analisada, como condutividade, constante dielétrica, taxa de geração e/ou recombinação de cargas e mobilidade iônica. Já o segundo grupo revela informações a respeito da interface eletrodo-eletrólito, como transferência de carga, reações de

adsorção e coeficiente de difusão.

A técnica de E.I. tornou-se uma ferramenta analítica popular na pesquisa e no desenvolvimento de trabalhos científicos, dedicados à resposta elétrica de eletrólitos. Dessa forma, na literatura, é corriqueiro encontrar diversos modelos para interpretar dados experimentais de espectroscopia de impedância. Como exemplo é possível citar os modelos que correlacionam os dados experimentais aos mecanismos microscópicos ou, ainda, as análises baseadas na dinâmica de íons do eletrólito na interface com os eletrodos, descritas matematicamente por equações diferenciais caracterizadas por condições de contorno, as quais representam uma classe de modelos de difusão. Dentre essas diversas facetas de modelos, uma das mais conhecidas é baseada na elaboração de circuitos elétricos que fornecem uma resposta de impedância equivalente. Para isso, são utilizados elementos passivos, como resistores, capacitores e indutores.

Os parâmetros alcançados mediante um espectro de impedância são frequentemente divididos em duas categorias. A primeira diz respeito ao material em si, tais como: condutividade, constante dielétrica, mobilidade de cargas, concentração de equilíbrio de cargas, taxa de geração e/ou recombinação de cargas. Já a outra categoria refere-se à interface entre o eletrodo e o material estudado como, por exemplo, a capacitância da região de interface, coeficiente de difusão e injeção e acumulação de carga.

Em um circuito elétrico alimentado por uma fonte de tensão externa oscilatória, pode-se definir um parâmetro que é responsável por mensurar a dificuldade da passagem de corrente elétrica pelo sistema. Esse parâmetro é denominado de impedância elétrica e, por se tratar de uma grandeza complexa, existe a necessidade de representar essa grandeza física. Em 1880, o físico Oliver Heaviside introduziu pela primeira vez a ideia de impedância elétrica. Depois, Arthur E. Kennelly e C. P. Steinmetz desenvolveram esse conceito em termos de diagramas vetoriais e em função de números complexos. Atualmente, a impedância complexa é descrita no diagrama de Argand, comumente chamado de diagrama de Wessel [21,23], como pode ser visto na Fig. 1.1

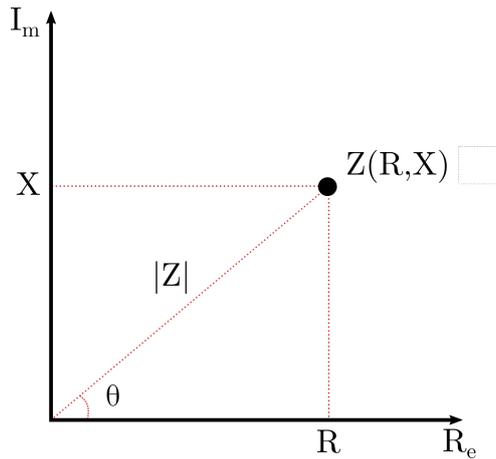


Figura 1.1: Representação de Argand para impedância complexa: $R_e=R_e(Z)$ e $I_m=I_m(Z)$.

A impedância complexa Z , é formada por duas partes. A parte real é a resistência elétrica R e, como já conhecido, os resistores causam uma resistência à passagem de corrente elétrica, dissipando energia potencial elétrica em energia térmica, fato esse conhecido como Efeito Joule. Por outro lado, a parte imaginária é a reatância X do sistema. A influência da reatância em um circuito elétrico é causada por outros dois elementos, capacitor e indutor, que promovem respectivamente reatâncias capacitivas X_C e indutivas X_L . Essas variáveis têm a mesma função da resistência elétrica, contudo, a energia potencial elétrica é armazenada em campo elétrico no capacitor e campo magnético no indutor. Ademais, vale ressaltar que ambas as reatâncias, por caracterizarem a parte imaginária da impedância complexa, não são diretamente grandezas reais.

Existem diversas formas de representar matematicamente a impedância complexa. Uma das mais usadas é em coordenadas retangulares, dada por $Z = R + iX$, em que $i = \sqrt{-1}$ é a unidade imaginária. Outra forma também é por meio de coordenadas polares, $Z = |Z|e^{i\theta}$, com $|Z| = \sqrt{R^2 + X^2}$, em que $\theta = \text{tg}^{-1}\left(\frac{X}{R}\right)$ é o ângulo de fase. Conseqüentemente, a forma polar da impedância complexa pode ser escrita por meio da relação de Euler:

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

O próximo passo será analisar três tipos de circuitos: i) totalmente resistivo, ii) inteiramente capacitivo, iii) somente indutivo. Faz-se isso com o objetivo de calcular a impedância gerada por cada um desses elementos passivos em um circuito elétrico.

1.1 Circuitos de Corrente Alternada

O estudo de circuitos elétricos de corrente alternada é um ponto fundamental para as futuras análises que serão apresentadas nesse trabalho. O objetivo dessa seção é obter as expressões da impedância que cada elemento passivo tem a contribuir para o sistema.

As resoluções matemáticas desenvolvidas a seguir baseiam-se nas premissas de Nussenzweig [24]. Primeiramente, adota-se que a função de potencial elétrico será dada por:

$$V(t) = V_0 \cos(\omega t + \phi), \quad (1.2)$$

de tal maneira que a corrente no circuito é dada por:

$$i(t) = i_0 \cos(\omega t + \phi), \quad (1.3)$$

em que V_0 é a amplitude de tensão, i_0 refere-se à amplitude de corrente, ϕ corresponde à fase, $\omega = 2\pi f$ diz respeito à frequência angular de oscilação e f à frequência linear. Como foi abordado recentemente, a notação de Euler permite escrever:

$$V(t) = V_0 \cos(\omega t + \phi) = V_0 R_e [e^{i(\omega t + \phi)}] = R_e [\bar{V} e^{i\omega t}], \quad (1.4)$$

no qual $\bar{V} = V_0 e^{i\phi}$. Seguindo o mesmo procedimento, a corrente elétrica também pode ser escrita como:

$$i(t) = i_0 \cos(\omega t + \phi) = i_0 R_e [e^{i(\omega t + \phi)}] = R_e [\bar{I} e^{i\omega t}], \quad (1.5)$$

sendo $\bar{I} = i_0 e^{i\phi}$. Uma vez que as funções de potencial elétrico e corrente foram reescritas no domínio de fasores, o passo seguinte é analisar a influência de cada componente elétrico no circuito.

1.1.1 Circuito Resistivo

O primeiro caso a ser analisado é um sistema puramente resistivo. Suponha que um circuito seja constituído apenas por uma fonte de tensão alternada e um resistor R , como ilustra a Fig. 1.2.

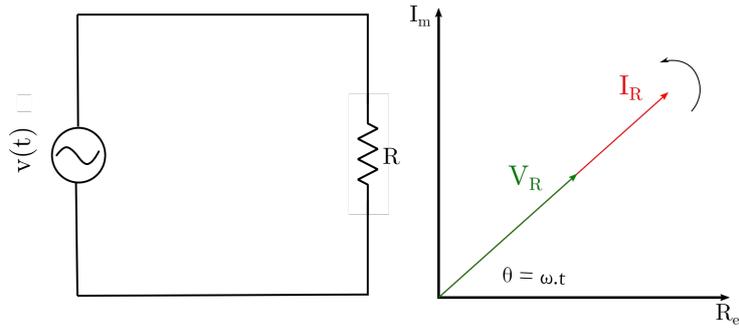


Figura 1.2: Circuito composto por uma fonte de tensão senoidal e um resistor.

Usando a primeira lei de Ohm:

$$v(t) = Ri(t) \quad (1.6)$$

$$R_e [\bar{V} e^{i\omega t}] = R_e [\bar{I} e^{i\omega t}] R \quad (1.7)$$

$$\bar{V} = \bar{I} R \quad (1.8)$$

Analisando a equação 1.8, fica claro que não há defasagem entre o fasor corrente elétrica e tensão. Portanto, a representação do diagrama de fasores para o circuito resistivo é dado pela Fig 1.2. Outrossim, pode-se retirar outra informação: a impedância elétrica é dada pela razão entre o fasor tensão e o fasor corrente.

$$R = \frac{\bar{V}}{\bar{I}} = Z_R. \quad (1.9)$$

1.1.2 Circuito Capacitivo

Supondo agora um sistema puramente capacitivo, ou seja, formado apenas por uma fonte de tensão alternada e um capacitor, como representado na Fig 1.3. A corrente é dada por:

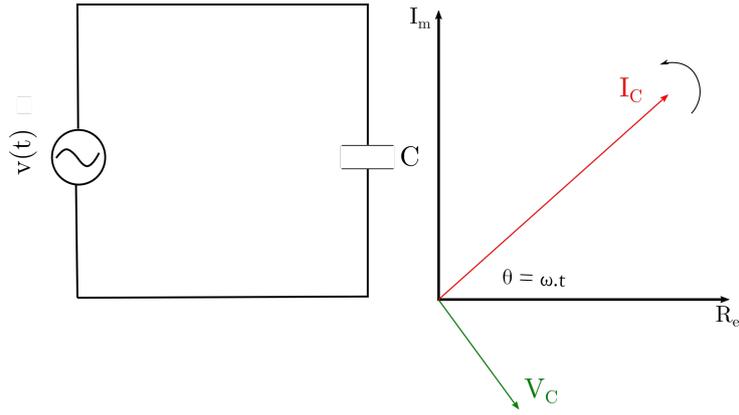


Figura 1.3: Circuito composto por uma fonte de tensão senoidal e um capacitor.

$$i(t) = C \frac{dV(t)}{dt} = -\omega C V_0 \text{sen}(\omega t + \phi), \quad (1.10)$$

ou,

$$i(t) = i\omega C R_e [V_0 e^{i(\omega t + \phi)}] = i\omega C R_e [\bar{V} e^{i\omega t}]. \quad (1.11)$$

Escrevendo a corrente elétrica no domínio dos fasores $i(t) = R_e [\bar{I} e^{i\omega t}]$, vem

$$\bar{I} = i\omega C \bar{V}, \quad (1.12)$$

bem como,

$$Z_c = \frac{\bar{V}}{\bar{I}} = \frac{1}{i\omega C}. \quad (1.13)$$

Assim sendo, em um circuito puramente capacitivo, quando representado no diagrama de fasores, o fasor corrente elétrica está adiantado de 90° em relação ao fasor da tensão. Além disso, analisando a equação 1.13, pode-se obter o módulo da impedância elétrica:

$$|Z_C| = \frac{1}{\omega C} = X_c. \quad (1.14)$$

Observando a equação 1.14 é possível estudar os limites dessa igualdade. Quando a frequência angular for nula $\omega = 0$, então o resultado tende ao infinito, ou seja, a reatância capacitiva tende a um valor muito grande $X_C \rightarrow \infty$, e a interpretação desse resultado é que o capacitor se comporta como um circuito aberto. Em contrapartida, quando $\omega \rightarrow \infty$, a reatância capacitiva é nula $X_C = 0$. Essa condição implica o fato de a corrente elétrica

no sistema se alterar de uma forma tão rápida que o capacitor não é capaz de armazenar carga elétrica entre as placas.

1.1.3 Circuito Indutivo

No terceiro caso, o circuito elétrico é formado apenas por um indutor e uma fonte de corrente alternada, como indica a Fig. 1.4. A diferença de potencial é dada por:

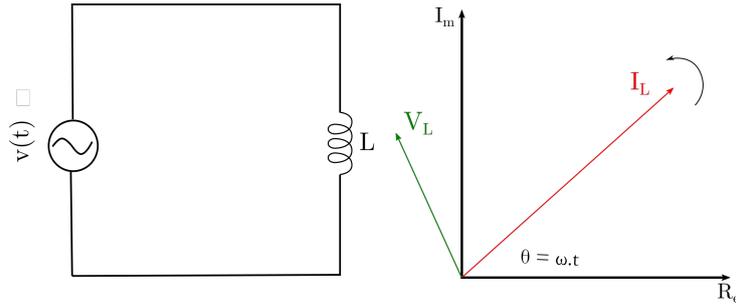


Figura 1.4: Circuito composto por uma fonte de tensão senoidal e um indutor.

$$V(t) = L \frac{di(t)}{dt} = -\omega Li_0 \text{sen}(\omega t + \phi), \quad (1.15)$$

ou

$$V(t) = \omega Li_0 R_e \left[e^{i(\omega t + \phi + \pi/2)} \right]. \quad (1.16)$$

Assim:

$$R_e \left[\bar{V} e^{i\omega t} \right] = \omega Li R_e \left[\bar{I} e^{i\omega t} \right]. \quad (1.17)$$

Logo, a razão do fasor tensão pelo fasor corrente elétrica é a impedância do sistema puramente indutivo:

$$Z_L = \frac{\bar{V}}{\bar{I}} = i\omega L. \quad (1.18)$$

O módulo da impedância do circuito é igual à:

$$|Z_L| = X_L = \omega L. \quad (1.19)$$

Nesse caso, a mesma análise dos limites da frequência angular pode ser feita. Isto

posto, tomando $\omega \rightarrow \infty$, o resultado tende ao infinito, ou seja, a reatância indutiva cresce abruptamente $X_L \rightarrow \infty$. O caso contrário se dá quando a frequência angular for igual a zero $\omega = 0$, fazendo com que a reatância indutiva seja nula também $X_L = 0$. Como já mencionado, a reatância indutiva, bem como a capacitiva, dificulta a passagem de corrente elétrica pelo sistema. No indutor, quando a frequência angular tende a valores grandes, a força eletromotriz no elemento passivo cresce também, fazendo com que o indutor se comporte como um circuito aberto. Na segunda condição, quando a frequência angular é igual a zero, a força eletromotriz gerada no indutor é igual a zero e o sistema entra em curto-circuito.

1.2 Impedância e Admitância

Como foi apresentado em três cenários diferentes, a impedância elétrica de um circuito é a medida ou potencial que um circuito elétrico oferece à passagem de corrente elétrica. Outrossim, a impedância elétrica pode ser em, alguns casos, apenas real, como no sistema puramente resistivo. Vale frisar que a impedância elétrica pode também ser imaginária quando for constituída por capacitores e indutores. Destarte, de forma genérica, a impedância é constituída pelas duas quantidades, matematicamente representada por:

$$Z(\omega) = Z' + iZ'' = R + iX. \quad (1.20)$$

Caso um circuito seja formado por n elementos em série, então a impedância total equivalente do circuito é calculada fazendo a soma da contribuição da impedância de cada um deles:

$$Z_{eq} = Z_1 + Z_2 + Z_3 + \dots + Z_n. \quad (1.21)$$

Em determinados casos, torna-se mais prático utilizar uma relação oposta à impedância elétrica, denominada *admitância*

$$Y(\omega) = \frac{1}{Z(\omega)} = \frac{\bar{I}}{\bar{V}}. \quad (1.22)$$

Corriqueiramente, a admitância é usada em associações em paralelo, de tal maneira que, quando há n elementos em paralelo, a admitância equivalente do sistema é igual á

$$Y_{eq} = Y_1 + Y_2 + Y_3 + \dots + Y_n. \quad (1.23)$$

Vale ressaltar que, assim como a impedância elétrica, a admitância também é uma grandeza complexa e, portanto, pode ser dividida em duas partes, uma real e outra imaginária:

$$Y(\omega) = Y' + iY'' = G + iB. \quad (1.24)$$

De modo que, para um circuito RC ou RL, a parte real da admitância G seja chamada de *condutância* e a parte imaginária B de *susceptância*. As duas partes são o inverso da resistência elétrica e reatâncias, respectivamente. Logo, esses parâmetros determinam a facilidade oferecida pelo circuito à passagem de corrente elétrica.

1.3 Reações Eletroquímicas em Medidas de E.I.

Quando um porta amostra preenchido com um eletrólito é submetido a uma diferença de potencial externa oscilante, alguns fenômenos ocorrem no sistema, como na interface entre eletrodo e eletrólito e na própria amostra. Tais fenômenos são a resistência do eletrólito, a dupla camada elétrica formada entre a superfície do eletrodo com o eletrólito, transporte de massa e de carga. Essas reações eletroquímicas são pertinentes ao estudo feito, uma vez que suas influências podem ser descritas por elementos de um circuito elétrico equivalente. [4, 23].

Existem três formas pelas quais a transferência de massa ocorre [25]. A primeira é a migração, visto que um potencial elétrico é estabelecido no sistema experimental. Como o porta amostra se comporta como um capacitor de placas paralelas, os cátions tendem a migrar para o catodo, enquanto os ânions vão para o anodo, criando então uma corrente de migração. Vale destacar que a corrente de migração traz um erro à medida de impedância. Para que esse efeito seja minimizado, é necessário o acréscimo de íons na solução, conhecidos na literatura como eletrólitos suporte.

A segunda forma pela qual há transferência de massa é por convecção. A agitação mecânica do sistema, bem como aquecimentos ou movimentos causados por arraste de bolhas de gás, ocasionam um movimento de íons até a superfície. Consequentemente, para diminuir o transporte gerado por convecção, a amostra deve permanecer em repouso.

O terceiro processo de transferência de massa, denominado de difusão, é causado pelo movimento de espécies neutras, devido à existência de gradientes de concentração de íons na amostra. Esse movimento ocorre em razão das reações de oxirredução de algumas partículas na superfície do eletrodo. Com isso, a concentração no seio da solução é diferente, levando a um gradiente de concentração entre a região da interface da placa condutora com o "bulk" da solução [25].

Além do transporte de massa, o transporte de carga também está dentro do grupo de reações relevantes na análise das medidas experimentais de espectroscopia de impedância. Basicamente, ocorrerem dois tipos de processos na interface do eletrodo com a amostra que gera corrente elétrica. O primeiro é denominado de corrente faradaica, ocasionado pela taxa de reação redox dos íons na superfície da placa condutora. Já a outra corrente é denominada capacitiva, esta é responsável por carregar a dupla camada elétrica que está subjacente ao eletrodo. [25].

Um efeito de superfície considerável nos estudos é a formação da dupla camada [22, 23, 25]. Quando a amostra é submetida a um campo elétrico, as espécies eletroativas, as quais algumas podem estar solvatadas, são atraídas para os eletrodos, onde são adsorvidas. Contudo, aquelas mais próximas à placa condutora não possuem mobilidade devido às forças eletrostáticas e de Van der Waals. Essa acumulação de espécies carregadas pode ser correlacionada com o que acontece em um capacitor de placas paralelas. Esse efeito é representado na Fig. 1.5

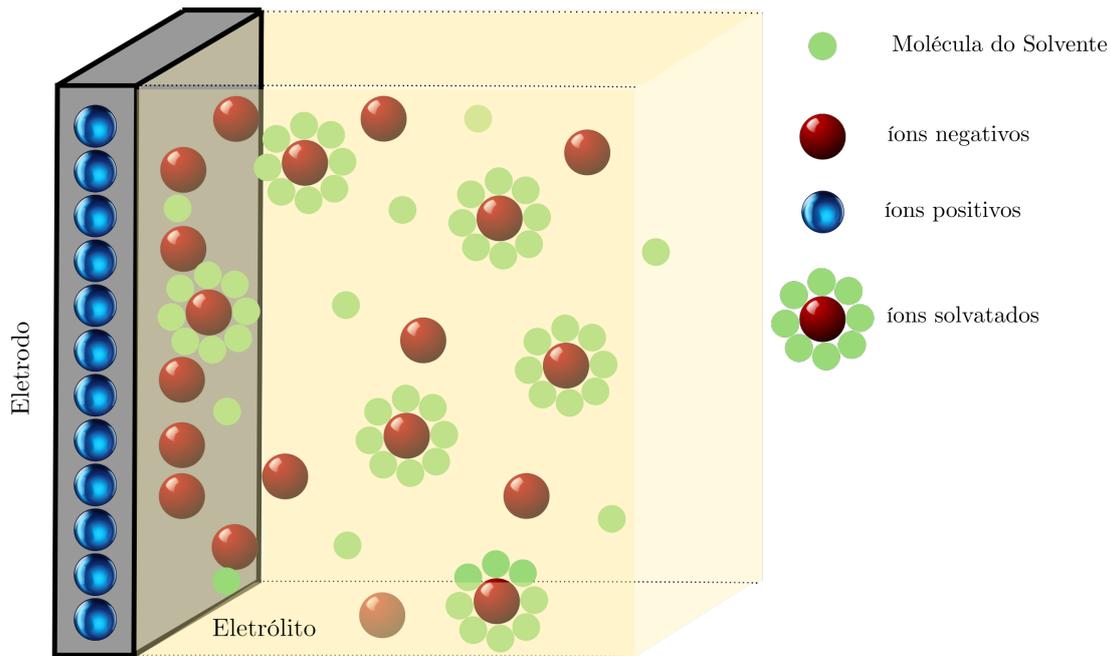


Figura 1.5: A figura ilustra a distribuição das partículas na dupla camada. A representação mostra alguns íons positivos na superfície do eletrodo bem como os íons solvatados, como acontece por exemplo em uma solução de água e sal.

Existem alguns modelos encontrados na literatura que têm o objetivo de explicar a formação da dupla camada. O modelo de Helmholtz considera apenas a região de acúmulo de cargas na superfície do eletrodo - zona essa conhecida como plano de Helmholtz, e desconsidera o efeito de agitação térmica das moléculas no seio da solução. Já o modelo da dupla camada difusa de Gouy - Chapman considera que a agitação térmica no interior da solução faz com que outros íons se aproximem da interface eletrodo-eletrólito, porém não descreve a distribuição de cátions e ânions na região da interface. Mais adiante, unindo os dois modelos, surge o modelo de Stern, o qual considera que os íons mais próximos à placa condutora estão vinculados ao plano de Helmholtz e os mais afastados estão dispersos, como no modelo de Gouy - Chapman [22, 23, 25].

1.4 Elemento de Fase Constante

Quando um sistema eletroquímico, constituído por um porta amostra preenchido pelo eletrólito, é estudado por meio de uma perturbação oriunda de uma tensão senoidal, a dupla camada formada na interface da superfície condutora não se comporta como um capacitor puro. Admitindo que o eletrodo não seja uma superfície perfeitamente uniforme,

existe uma distribuição de tempos de relaxação ocasionados pela rugosidade, porosidade ou mesmo efeitos de borda. Desse modo, tornou-se necessário buscar um elemento teórico capaz de trazer um melhor ajuste para as curvas experimentais, o qual hoje é conhecido na literatura como elemento de fase constante (do inglês - constant phase element).

O primeiro trabalho abordando o CPE foi o de Hugo Fricke, em 1932, em que o autor menciona uma modificação na distribuição do tempo devido às mudanças na capacitância em função da frequência [26]. Anos depois, os irmãos Cole e Cole, em 1941, analisaram a dispersão e a absorção em dielétricos, sendo a capacitância o parâmetro de observação [27]. Desde então, novos trabalhos surgiram, admitindo que o elemento de fase constante está associado a uma distribuição de capacitâncias e, conseqüentemente, a um modelo de eletrodos idealmente polarizáveis para as análises experimentais correspondentes [1, 2, 18, 28].

Várias expressões para o CPE podem ser encontradas na literatura [29–31]. Em 2002, Lasia propôs a seguinte forma matemática para o CPE [29]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T(i\omega)^\phi}, \quad (1.25)$$

em que i é o número imaginário, $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular dada em Hz, a constante T tem unidades em $F (s/rad)^{\phi-1}$ e ϕ é ângulo de rotação de uma linha puramente capacitiva no plano complexo.

Brug e associados [30] chegaram a conclusão que a impedância do elemento de fase constante é da seguinte forma:

$$Z_{CPE} = \frac{Q}{(i\omega)^{1-\alpha}}, \quad (1.26)$$

no qual a constante Q tem dimensão de $\Omega (rad/s)^\alpha$ e, nesse caso, $1 - \alpha$ tem o mesmo peso que ϕ .

Zoltowski (1998) afirma que a impedância do elemento de fase constante é dada por:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q_a(i\omega)^\alpha} \quad (1.27)$$

e

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(Q_b i\omega)^\alpha}. \quad (1.28)$$

Segundo alguns autores [32], a Eq. 1.27 é a mais recomendada, pois Q_a é diretamente proporcional a área ativa dos eletrodos. A dimensão de Q_a é $[S\ m^{-2}\ s]$ e a de Q_b é $[(\Omega\ m^2)^{-1/\alpha}\ s^\alpha]$.

O CPE pode também descrever, além de efeitos de superfície, reações de adsorção lentas, potenciais não uniformes e distribuição de corrente. Com isso, a adição do elemento de fase constante permite uma modelagem do sistema. Destaca-se ainda que a impedância do CPE é composta por uma parte real e outra imaginária, dependendo do valor atribuído ao expoente fractal, valor este que pode variar entre $-1 < \alpha < 1$.

Quando $\alpha = -1$, então a impedância do CPE se torna:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q_a(i\omega)^\alpha} \rightarrow \frac{1}{Q_a(i\omega)^{-1}}, \quad (1.29)$$

nesse caso $Q_a = L^{-1}$:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q_a(i\omega)^{-1}} \leftrightarrow Z_{CPE} = i\omega L. \quad (1.30)$$

Assim, o elemento de fase constante se comporta como um indutor.

Por outro lado, quando $\alpha = 0$, a equação para a impedância do CPE é escrita como:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q_a(i\omega)^\alpha} \rightarrow \frac{1}{Q_a(i\omega)^0}. \quad (1.31)$$

À vista disso $Q_a = R^{-1}$, então:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q_a} \leftrightarrow Z_{CPE} = R. \quad (1.32)$$

No segundo cenário, quando o expoente for nulo, a impedância resulta em um valor real, trazendo um perfil de resistor para o CPE.

Já quando $\alpha = 1$:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q_a(i\omega)^\alpha} \rightarrow \frac{1}{Q_a(i\omega)^1}. \quad (1.33)$$

Tomando $Q_a = C$, tem-se:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q_a(i\omega)} \leftrightarrow Z_{CPE} = \frac{1}{i\omega C}, \quad (1.34)$$

e então, o comportamento do CPE será como o de um capacitor.

Nas futuras análises desse trabalho, será considerado o comportamento do CPE para outros valores de α , a fim de caracterizar o sistema ora mais indutivo, ora mais capacitivo ou resistivo. Ademais, existem outros casos específicos encontrados na literatura, como, por exemplo, a impedância de Warburg, descrita quando $\alpha = 0.5$. Corriqueiramente, esse caso é utilizado na interpretação dos dados de impedância na região de domínios de baixa frequência e pode ser associado à difusão de íons no "bulk" da solução.

1.5 Influência do CPE no Modelo Elétrico

Um das vertentes teóricas mais usadas para interpretar os dados experimentais de espectroscopia de impedância é o de circuitos elétricos equivalentes. Uma vez usados os equipamentos experimentais adequados, é possível obter a impedância elétrica complexa $Z(\omega)$, bem como a admitância do sistema $Y(\omega)$ e, por meio dessas duas grandezas, outras características do sistema, como a resistência, a condutância e a susceptância. Assim sendo, as análises a serem feitas serão representadas graficamente por essas funções [1].

Um modelo elétrico tipicamente utilizado é constituído por uma associação em série de R, L e C, constituindo um circuito RLC. A impedância desse arranjo é dada por:

$$Z = R + i\omega L + \frac{1}{i\omega C}. \quad (1.35)$$

Esse modelo teórico pode ser uma boa tentativa para explicar uma medida experimental, por exemplo a de uma solução salina composta por água pura com 2% de HEC (hidroxietilcelulose) e 3% de KCl, como foi feito por G. Barbero e colaboradores [6]. Vale ressaltar que hidroxietilcelulose é um polímero usado para aumentar a viscosidade do fluido. O gráfico da Fig. 1.7 retrata a sobreposição das curvas experimentais da condutância e da susceptância, em função do logaritmo da frequência.

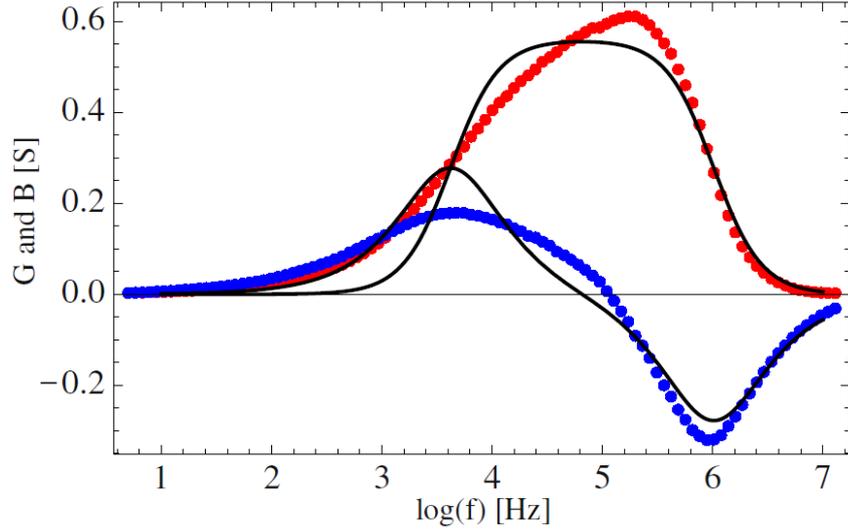


Figura 1.6: Gráfico da condutância G (linha vermelha) e da susceptância B (linha azul) em função do $\log(f)$ [1]. A curva contínua é a do modelo circuital da expressão 1.35.

A curva sólida representa o resultado teórico da Eq. 1.35, na qual foram utilizados os seguintes parâmetros: $R = 1.8\Omega$, $L = 2.8 \times 10^7 H$ e $C = 2.1 \times 10^{-5} F$. Como pode ser visto, a comparação feita entre os dados experimentais com os dados preditos pelo modelo elétrico proposto não traz um bom acordo. Isso se dá porque alguns fatores alteram a medida, como, por exemplo, o efeito de polarização, que não foi considerado, causando, assim, essa leve discrepância no resultado.

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

$$Z = R + i\omega L + \frac{1}{i\omega C} + \frac{1}{A(i\omega)^p}. \quad (1.36)$$

Agora, com o acréscimo do CPE, atribuindo $A = 72.6mF$ e $p = 0.65$, é possível realizar um novo ajuste com a curva experimental, como mostra o gráfico da Fig. 1.7

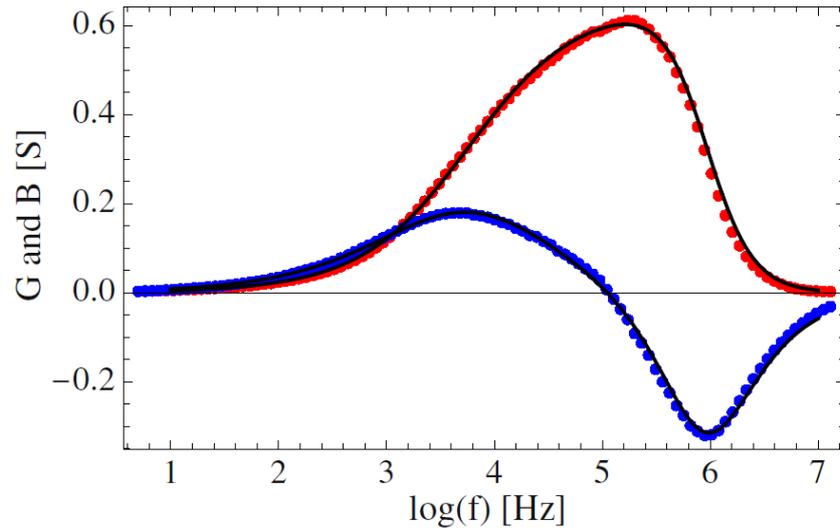


Figura 1.7: Gráfico da condutância G (curva pontilhada vermelha) e da susceptância B (curva pontilhada azul) em função $\log(f)$ [1]. A linha contínua é a curva teórica do modelo circuital da Eq. 1.36 e as curvas seccionadas são os dados experimentais.

Note agora que é possível ter um bom ajuste entre o modelo teórico circuital com a medida experimental, uma vez que a impedância do efeito de polarização, representada pela impedância do CPE na Eq. 1.36, é dominante principalmente no regime de baixas frequências.

Capítulo 2

Origem do Modelo Mecânico

Um dos principais desafios da eletroquímica é explicar adequadamente a polarização da dupla camada elétrica que se forma na interface eletrodo-eletrólito, principalmente ao interpretar os dados experimentais da espectroscopia de impedância. Como foi apresentado, essa dupla camada influencia diretamente as medidas de impedância. Por essa razão, houve uma busca constante de métodos e meios de minimizar os efeitos da dupla camada por meio de técnicas específicas, como indução magnética, variação do espaçamento entre os eletrodos e outro método denominado de quatro sondas. No entanto, o esforço para possíveis alternativas que corrigiriam o processo deixou de ser prioridade quando uma possível solução foi, ao invés de diminuir o efeito da dupla camada, incluí-lo nos resultados e buscar um elemento elétrico teórico que trouxesse uma correspondência. Eis então que o elemento de fase constante (CPE) ganhou um papel importante na espectroscopia de impedância.

Nesse ínterim, Sanabria e Miller fizeram o estudo das propriedades condutivas de algumas soluções no regime de baixas frequências, variando as concentrações de amostras de cloreto de potássio (KCl), cloreto de sódio (NaCl), cloreto de magnésio (MgCl_2) e cloreto de cálcio (CaCl_2) [2], como mostra a Fig. 2.1. O modelo elétrico usado para interpretar os dados experimentais é representado na Fig 2.2.

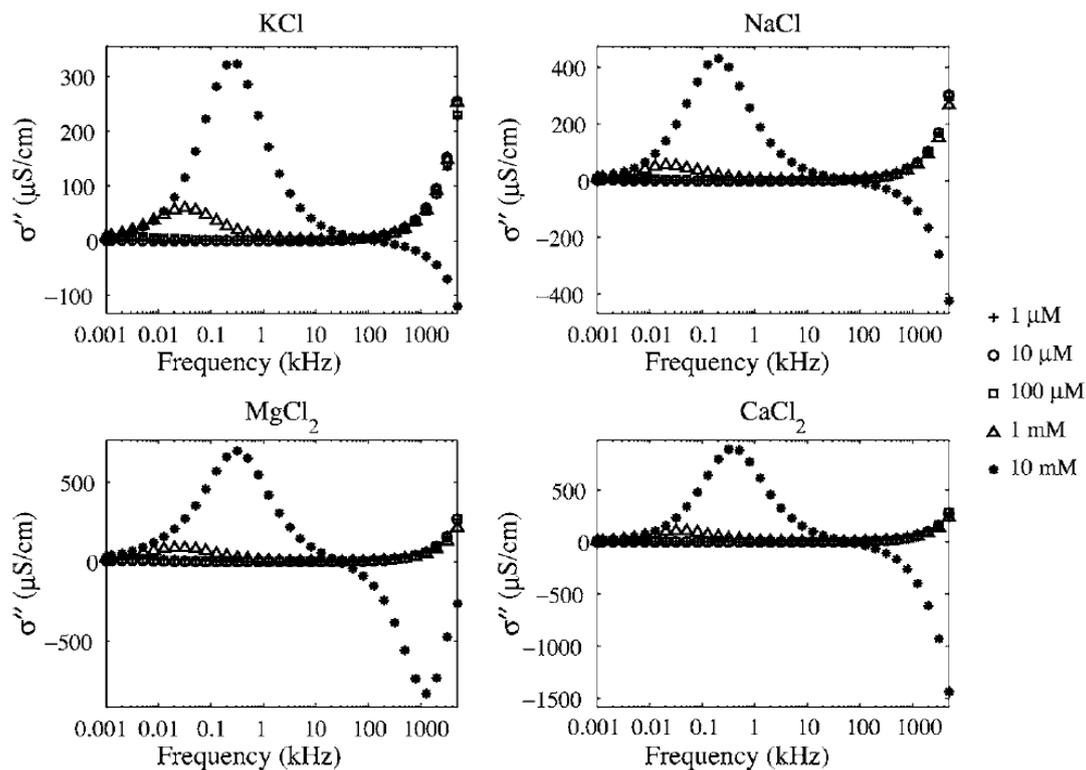


Figura 2.1: Parte imaginária da admitância complexa em função da frequência para concentrações de 1 μM , 10 μM , 100 μM , 1mM e 10mM, para diferentes concretações salinas [2].

Ao modelar a impedância da dupla camada, foi considerado que a mesma ocorre nas interfaces de dois eletrodos. O modelo da Fig. 2.2 admite que a impedância da dupla camada é a mesma em ambos os eletrodos, que são então combinados em um único elemento de fase constante (CPE), com uma impedância descrita por:

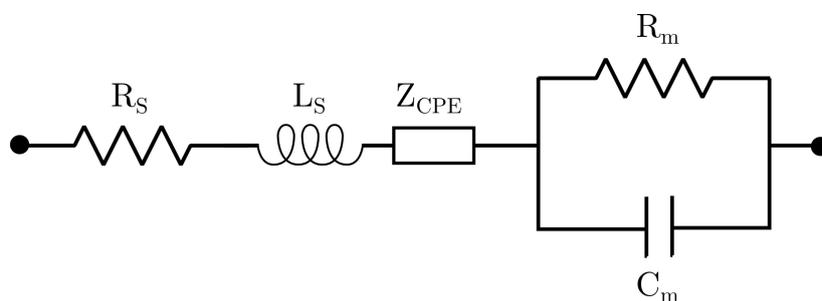


Figura 2.2: Circuito elétrico equivalente para representar a dupla camada elétrica como um elemento de fase constante.

$$Z_{CPE} = \frac{1}{T(i\omega)^p}. \quad (2.1)$$

Ademais, uma associação em série do resistor R_s com o indutor L_s representa, segundo Sanabria e Miller, a impedância do aparato experimental, que pode ser medida com a célula eletrolítica em curto-circuito. Por conseguinte, a associação do capacitor C_m em paralelo com o resistor R_m corresponde à impedância da solução condutora, resultando na seguinte expressão para a impedância complexa do sistema:

$$Z_T = R_s + i\omega L_s + Z_{CPE} + \frac{1}{1/R_m + i\omega C_m}. \quad (2.2)$$

Atribuindo determinados valores para os parâmetros da expressão 2.2, é possível esboçar o seu comportamento e comparar com o gráfico experimental da parte real e imaginária da condutância em função da frequência para soluções usadas. Foi observado que, independentemente do tipo de íon, havia um processo de relaxação a baixas frequências que mudava com a concentração de partículas, em virtude do efeito de dupla camada. Para altas concentrações, a parte imaginária da condutância tende a valores negativos, exibindo graficamente uma forma de sino, como pode ser visto na Fig. 2.1:

Sanabria e Miller identificaram que esse comportamento da curva era o mesmo encontrado em um oscilador amortecido e forçado, originando a ideia do modelo mecânico.

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

$$m \frac{d^2x}{dt^2} + c \frac{dx}{dt} + kx = F(t). \quad (2.3)$$

A força que realiza o movimento oscilatório das partículas é proveniente de um campo elétrico de forma $E(t) = F/q$. Assim, a equação 2.3 pode ser reescrita como:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = \frac{q}{m} E, \quad (2.4)$$

em que $k/m = \omega_0^2$ é a frequência natural do sistema, k refere-se a uma constante elástica e $\gamma = c/m$ a um parâmetro que representa as forças dissipativas que proporcionam o movimento amortecido da partícula. Considerando que a diferença de potencial seja de

pequenas amplitudes, é possível supor que o campo elétrico seja expresso como $E(t) = E_0 e^{i\omega t}$ e que a função horária do íon seja dada pela forma $x(t) = x_0 e^{i\omega t}$. Nesse sentido, a solução da 2.4 será:

$$(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega) x_0 = \frac{q}{m} E_0. \quad (2.5)$$

A densidade de corrente é dada por:

$$J = \frac{Nq}{V} \frac{dx}{dt}, \quad (2.6)$$

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

$$J_0 = \frac{i\omega\sigma_m}{(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)} E_0, \quad (2.7)$$

no qual $\sigma_m = Nq^2/mV$. A condutividade complexa é dada por:

$$\sigma^*(\omega) = \frac{J_0}{E_0} = \sigma' + i\sigma''. \quad (2.8)$$

Dessa forma

$$\sigma^* = \sigma_m \frac{i\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)}. \quad (2.9)$$

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

$$\sigma'(\omega) = \frac{\sigma_m \gamma \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}, \quad (2.10)$$

$$\sigma''(\omega) = \frac{\sigma_m \omega (\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}. \quad (2.11)$$

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

$$G(\omega) = \frac{S}{d} \sigma'(\omega) = \frac{S}{d} \frac{\sigma_m \gamma \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}, \quad (2.12)$$

$$B(\omega) = \frac{S}{d} \sigma''(\omega) = \frac{S}{d} \frac{\sigma_m \omega (\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}. \quad (2.13)$$

Os mesmos dados experimentais da validação dos modelos elétricos serão usados agora para a teoria mecânica. Os parâmetros usados nas equações 2.12 e 2.13 foram: $\sigma = 3.6 \times 10^5 \text{ S/m}$, $\omega_0 = 1.8 \times 10^{11} \text{ 1/s}$ e $\gamma = 4.8 \times 10^6 \text{ 1/s}$.

No entanto, a previsão teórica não correspondia bem às curvas experimentais encontrada pelos pesquisadores. Uma estratégia proposta por Sanabria e Miller foi a de melhorar essa analogia mecânica, tornando-a um modelo multicomponente, para que o modelo pudesse oferecer bons ajustes às amostras com altas concentrações. Nesse caso, a contribuição de dois processos de relaxação resultaria em uma melhor descrição física do sistema, isto é, atenta-se para a existência de íons de cargas positiva ($i = 1$) e negativa ($i = 2$) oscilando. Para isso, é necessário considerar uma condutividade de corrente contínua σ_{cc} que normaliza a condutividade total da amostra. Logo:

$$\sigma_T^* = \sigma_{cc} + \sum_i \sigma_i^*. \quad (2.14)$$

Entretanto, a baixas frequências, ainda há discrepâncias e as curvas teóricas não são facilmente explicadas. A partir desse modelo proposto por Sanabria e Miller, novos trabalhos foram publicados com o objetivo de trazer incrementos ao modelo mecânico, de modo a deixá-lo cada vez mais completo e capaz de contemplar os resultados experimentais. No próximo capítulo, será desenvolvida uma sequência de etapas que levaram o modelo mecânico da sua forma inicial até o último desenvolvido por Silva e colaboradores [18].

Capítulo 3

Evolução do Modelo Mecânico

Ao descrever a impedância de uma célula eletrolítica por analogia a circuitos elétricos, cada parâmetro pertinente ao sistema é representado por um elemento passivo do circuito. Logo, o objetivo é encontrar um valor de impedância mais próximo daqueles avaliados experimentalmente que podem ser representados por esses componentes. Por outro lado, em algumas situações, o comportamento das espécies eletroativas próximas ao eletrodo pode ser explicado com uma formulação diferente, fazendo uma analogia a um sistema mecânico [1, 2, 18].

De forma gradativa, o modelo mecânico evoluiu e, em cada etapa, passou a incluir novos parâmetros, responsáveis por descrever efeitos de superfície e interação com o volume, sendo analisado até do ponto de vista da variação da temperatura. Portanto, neste capítulo, almeja-se descrever matematicamente a extensão de cada estágio do modelo, fazendo um paralelo direto entre a impedância elétrica e aquela obtida pela sua análoga mecânica, a amortância.

Os parâmetros utilizados foram: $m = 27,2 \times 10^{-26}$ kg, a distância entre os eletrodos de $d = 0,65 \times 10^{-3}$ m, a diferença de potencial igual a $V = 25 \times 10^{-3}$ V, a carga do íon $q = 1,6 \times 10^{-19}$ C, o número de íons $N = 3,45 \times 10^{17}$, a constante elástica de superfície $k = 5,4 \times 10^{-11}$ N/m, a viscosidade do meio $c_2 = 2,85 \times 10^{-12}$ kg/s, a viscosidade complexa $c_1 = 1,44 \times 10^{-10}$ kg/s, o parâmetro $\alpha = 0,74$, a constante elástica de interação com o volume $k_p = 1,69 \times 10^{-4}$ N/m, os termos de viscosidade $\gamma_1 = c_1/m = 5,29 \times 10^{14}$ 1/s e $\gamma_2 = c_2/m = 0,104 \times 10^{14}$ 1/s.

3.1 Modelo simples (Z_a)

O primeiro caso que será analisado é o modelo simples Z_a , o qual não leva em consideração nenhum outro incremento diferente do que um íon ligado à superfície por meio de uma constante elástica submetido a uma força dissipativa viscosa oriunda do meio no qual está imerso, como ilustra a figura 3.1

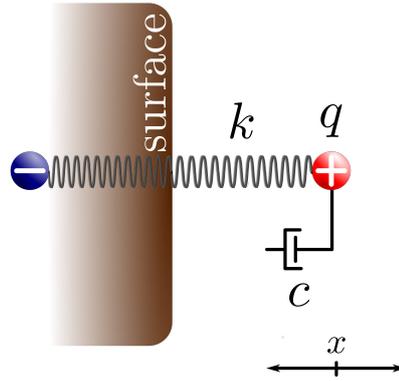


Figura 3.1: Representação do modelo mecânico simples denominado modelo Z_a . Em que k é a constante elástica da mola, o parâmetro c corresponde ao termo de amortecimento e q a carga do íon.

Supondo que um íon de massa m e carga q realize um movimento oscilatório em relação à placa condutora, em um meio viscoso caracterizado por um termo de amortecimento c . Logo a equação diferencial que rege o movimento é escrita como:

$$m\ddot{x} + c\dot{x} + kx = F_{ext}. \quad (3.1)$$

A força externa é escrita como o produto da carga oscilante pelo campo elétrico $F_{ext} = qE$

$$\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \omega_0^2 x = \frac{qE}{m}. \quad (3.2)$$

Considerando que a diferença de potencial seja de pequenas amplitudes, então, para resolver a equação, suponha que a solução tentativa seja do tipo $x = x_0 e^{i\omega t}$, conseqüentemente $\dot{x} = (i\omega)x_0 e^{i\omega t}$, $\ddot{x} = -\omega^2 x_0 e^{i\omega t}$ e $E = E_0 e^{i\omega t}$. Portanto, a Eq. 3.2 fica da seguinte forma:

$$(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)x_0 = \frac{qE_0}{m}. \quad (3.3)$$

Logo, a solução da posição em função do tempo para o íon é dada por:

$$x(t) = x_0 e^{i\omega t}, \quad (3.4)$$

em que o módulo da amplitude de deslocamento e da velocidade são respectivamente iguais à

$$x_0 = \frac{qE_0}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)}, \quad (3.5)$$

$$v_0 = i\omega \frac{qE_0}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)}. \quad (3.6)$$

Denominando $w_a = (\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)$, de forma compacta, tem-se:

$$x_0 = \frac{qE_0}{mw_a}, \quad (3.7)$$

$$v_0 = i\omega \frac{qE_0}{mw_a}. \quad (3.8)$$

As equações 3.7 e 3.8 serão utilizadas para esboçar o módulo do deslocamento e da velocidade em função da frequência, variando diferentes parâmetros do modelo Z_a .

A expressão para a densidade de corrente é dada por:

$$J = \frac{Nq}{V} \frac{dx}{dt}. \quad (3.9)$$

Usando $J = J_0 e^{i\omega t}$, tem-se que:

$$J_0 = \frac{Nq^2}{mV} i\omega \frac{E_0}{(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)}. \quad (3.10)$$

Introduzindo $\sigma_m = \frac{Nq^2}{mV}$, vem

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

A condutividade complexa é definida como:

$$\sigma^*(\omega) = \frac{J_0}{E_0} = \sigma' + i\sigma''. \quad (3.12)$$

Para estudar a natureza do espectro condutivo dessa nova representação mecânica, Sannabria e Miller chegaram no resultado (Eq. 3.12) e, usando um determinado conjunto de dados experimentais, provaram que a analogia com o modelo do oscilador mecânico funciona bem em um determinado intervalo de frequências. Entretanto, o modelo precisava ser complementado para interpretar a impedância do sistema a baixas e altas frequências. Assim sendo, novos trabalhos foram feitos para aprimorar essa teoria.

Antes de detalhar as análises em regimes de baixas e altas frequências, define-se um novo parâmetro correspondente à impedância mecânica do sistema. Reescrevendo a condutividade complexa como

$$\sigma^*(\omega) = \frac{d}{A} Y(\omega) = \frac{d}{A} \frac{1}{Z}. \quad (3.13)$$

Pode-se definir

$$Z = \frac{d}{A} \frac{1}{\sigma^*} \quad \longleftrightarrow \quad Z = \frac{d}{A} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)}{i\omega\sigma_m}. \quad (3.14)$$

Retornando o valor de σ_m , obtém-se:

$$Z = \frac{dV}{ANq^2} \frac{m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)}{i\omega}. \quad (3.15)$$

Note que $\varphi_n = dV/ANq^2$ é constante, uma vez que a carga da partícula e as medidas dimensionais não se alteram. Assim, pode-se afirmar que:

$$Z = \varphi_n \frac{m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)}{i\omega}. \quad (3.16)$$

Já o termo que depende da frequência pode ser reescrito como:

$$\frac{m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)}{i\omega} = \frac{m\omega_0^2}{i\omega} - \frac{m\omega^2}{i\omega} + \frac{mi\gamma\omega}{i\omega}. \quad (3.17)$$

Substituindo novamente $\omega_0^2 = k/m$ e $\gamma = c/m$:

$$\frac{m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)}{i\omega} = \frac{m}{i\omega} \frac{k}{m} - \frac{m\omega}{i} + \frac{mi\omega}{i\omega} \frac{c}{m}. \quad (3.18)$$

Então:

$$\frac{m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)}{i\omega} = i\omega m + c + \frac{k}{i\omega}. \quad (3.19)$$

Esse resultado foi nomeado de amortância O [18]:

$$O = i\omega m + c + \frac{k}{i\omega}. \quad (3.20)$$

A amortância é a resposta mecânica da impedância do sistema, ou seja:

$$Z_a = \varphi_n O. \quad (3.21)$$

A equação Eq. 3.21 estabelece uma relação direta entre a impedância elétrica e sua correspondente do modelo mecânico, pois

$$Z_a = \frac{1}{i\omega C} + i\omega L + R. \quad (3.22)$$

Com a admitância dada por

$$Y_a = \frac{1}{Z_a}. \quad (3.23)$$

Ao saber os valores dos ajustes aplicando os parâmetros do modelo elétrico para uma curva experimental (R , L , C , etc), podem-se obter diretamente os equivalentes mecânicos (c , m , k , etc) para o modelo do oscilador amortecido e forçado.

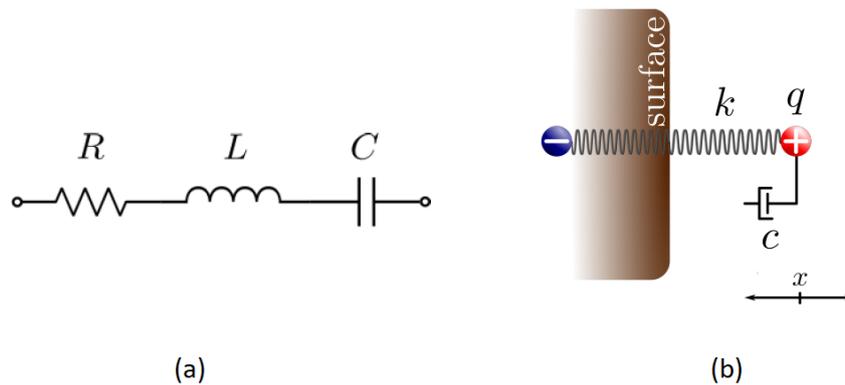


Figura 3.2: Analogia entre o modelo elétrico (a) formado por um resistor de resistência R , um indutor de indutância L e um capacitor de capacitância C e o modelo mecânico simples (b) Z_a .

A figura 3.2 é uma representação de um esquema elétrico que fornece uma impedância

correspondente ao sistema mecânico ao lado. A reatância capacitiva $X_C = 1/i\omega C$ tem como correspondente a contribuição elástica da amortância $O_k = k/i\omega$. A contribuição do indutor no modelo elétrico é a reatância indutiva $X_L = i\omega L$ e seu equivalente mecânico é a dependência da massa na amortância $O_m = i\omega m$. Por outro lado, o resistor de resistência R é o parâmetro congruente à viscosidade c do meio no modelo mecânico.

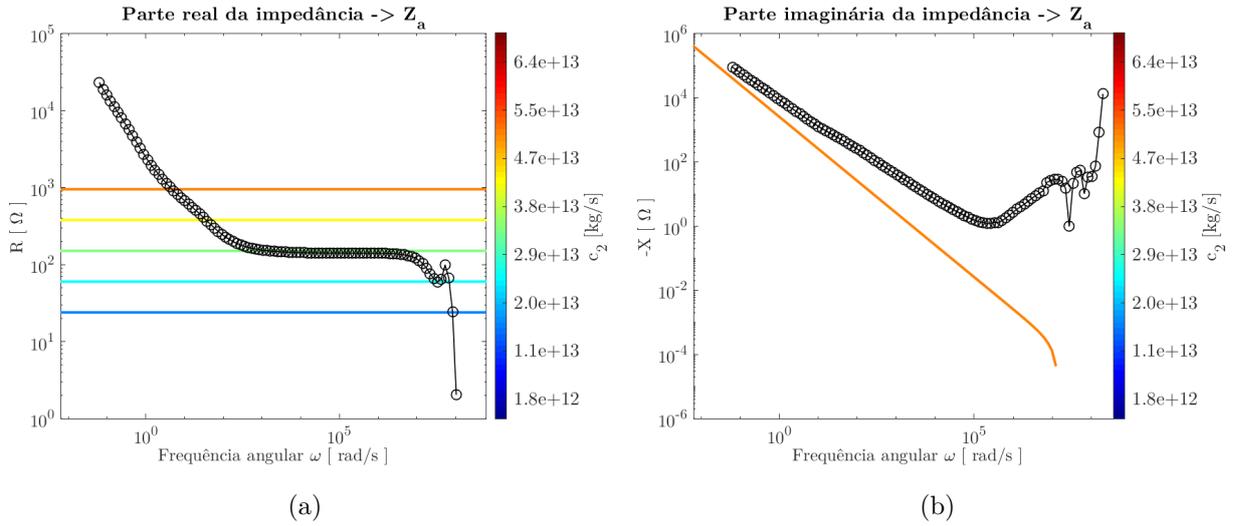


Figura 3.3: Parte real (a) e imaginária (b) da impedância do modelo Z_a para diferentes valores de c_2 .

As figuras 3.3 (a) e (b) são respectivamente gráficos da parte real e imaginária da impedância em função da frequência para diferentes valores do coeficiente de amortecimento c_2 (vale ressaltar que até o presente momento, bem como na próxima seção, o coeficiente de amortecimento c é dado apenas pelo coeficiente de amortecimento do meio c_2 , após a apresentação do modelo Z_c , uma nova contribuição será adicionada ao termo de amortecimento total c). Como o modelo Z_a é capaz apenas de trazer um bom ajuste em um intervalo intermediário de frequências, então já é esperado que tal concordância ocorra entre 10^2 Hz e 10^6 Hz.

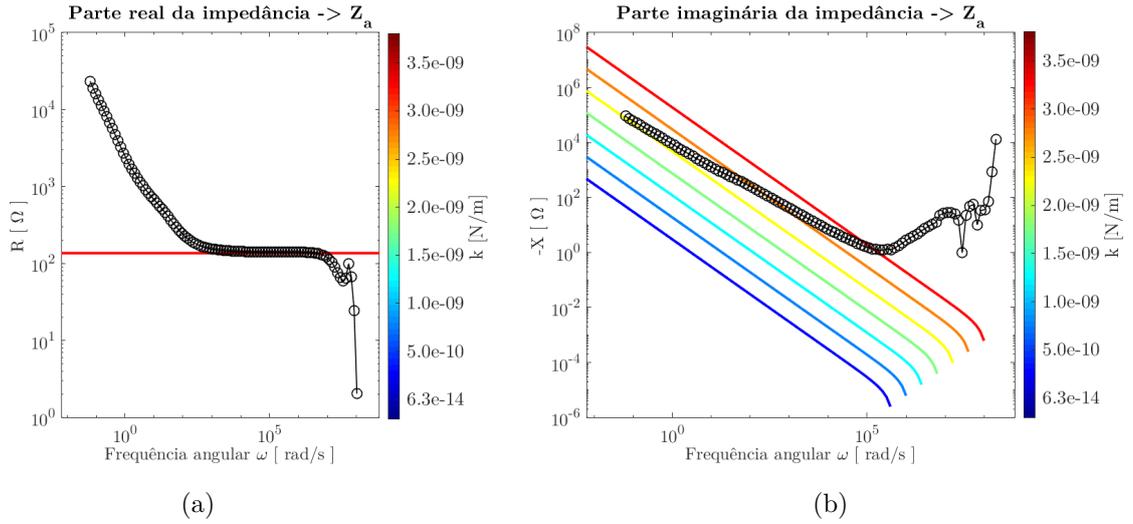


Figura 3.4: Parte real (a) e imaginária (b) da impedância do modelo Z_a para diferentes valores de k .

Em relação à variação do valor da constante elástica k , as figuras 3.4 (a) e (b) revelam que, do ponto de vista da parte real, o ajuste se comporta bem no intervalo a médias frequências. Em termos do parâmetro k , o qual matematicamente é caracterizado pelo número imaginário i , é possível observar uma concordância com os dados experimentais a médias frequências no gráfico da parte imaginária da impedância.

3.2 Modelo com a adição de interação com volume (Z_b)

O primeiro modelo mecânico introduzido, Z_a , não fornece um bom acordo com os dados experimentais no regime de altas frequências. Desse modo, é feita a adição de um elemento oscilante no modelo mecânico, com constante elástica k_p , o qual representa a interação do íon oscilante com as partículas em sua vizinhança, como representado na Fig. 3.5. Outrossim, a impedância será determinada sem a inclusão de efeitos de superfície, ou seja, espera-se uma expressão que deva fornecer uma concordância apenas a altas frequências.

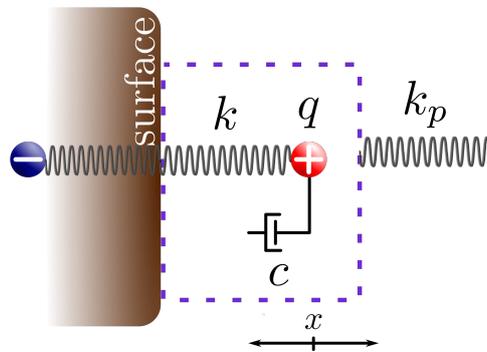


Figura 3.5: Representação do modelo mecânico com a adição de uma mola em série de constante elástica k_p .

O propósito de acrescentar mais um elemento oscilante é que esse novo objeto representa a interação das partículas do volume com o íon que está oscilando. Portanto, do ponto de vista do modelo mecânico, é o mesmo que associar uma segunda mola em série com o resultado da eq. 3.20, assim o resultado se torna

$$\frac{1}{O_b} = \frac{1}{O_a} + \frac{i\omega}{k_p}, \quad (3.24)$$

o termo O_b é a amortância do modelo mecânico Z_b . Dessa forma, a impedância elétrica é escrita como

$$Z_b = \varphi O_b. \quad (3.25)$$

Essa expressão para a impedância corresponde à seguinte expressão para o modelo elétrico

$$Y_b = \frac{1}{Z_{a_{el}}} + i\omega C_p. \quad (3.26)$$

Em que Z_a é a impedância do circuito elétrico composto por um resistor, capacitor e indutor. Dessa forma, a impedância elétrica para o segundo modelo é dada por

$$Z_b = \frac{1}{Y_b}, \quad (3.27)$$

no qual C_p é um capacitor acoplado em paralelo ao circuito RLC, responsável por ajustar a curva da impedância elétrica no regime de altas frequências.

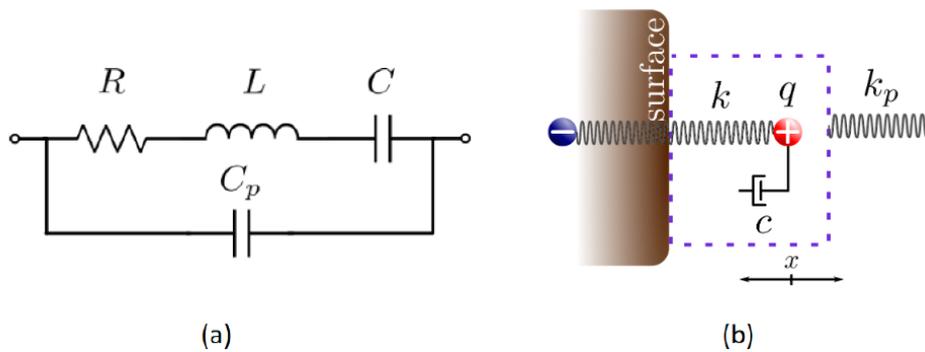


Figura 3.6: Analogia entre o modelo elétrico (a) formado por um resistor de resistência R , um indutor de indutância L e um capacitor de capacitância C , em paralelo com um capacitor de capacitância C_p e o modelo mecânico com a inclusão do termo k_p (b).

Sendo assim, o modelo mecânico Z_b baseia-se em incorporar, ao sistema simples Z_a , um elemento oscilante k_p , que representa a interação com o volume. Um paralelo entre as duas representações pode ser apreciado na figura 3.6.

As figuras 3.7 (a), 3.7 (c) e 3.7 (e) descrevem graficamente a impedância do modelo Z_b em função da frequência, respectivamente variando o parâmetro de viscosidade do meio c_2 , a constante elástica de superfície k e o elemento oscilante de volume k_p . Da mesma forma, as figuras 3.7 (b), 3.7 (d) e 3.7 (f) descrevem as características do modelo, porém sendo a parte imaginária da impedância. Como é previsto pelo modelo Z_b , as curvas em colorido estão de acordo com os dados experimentais no intervalo de médias e altas frequências.

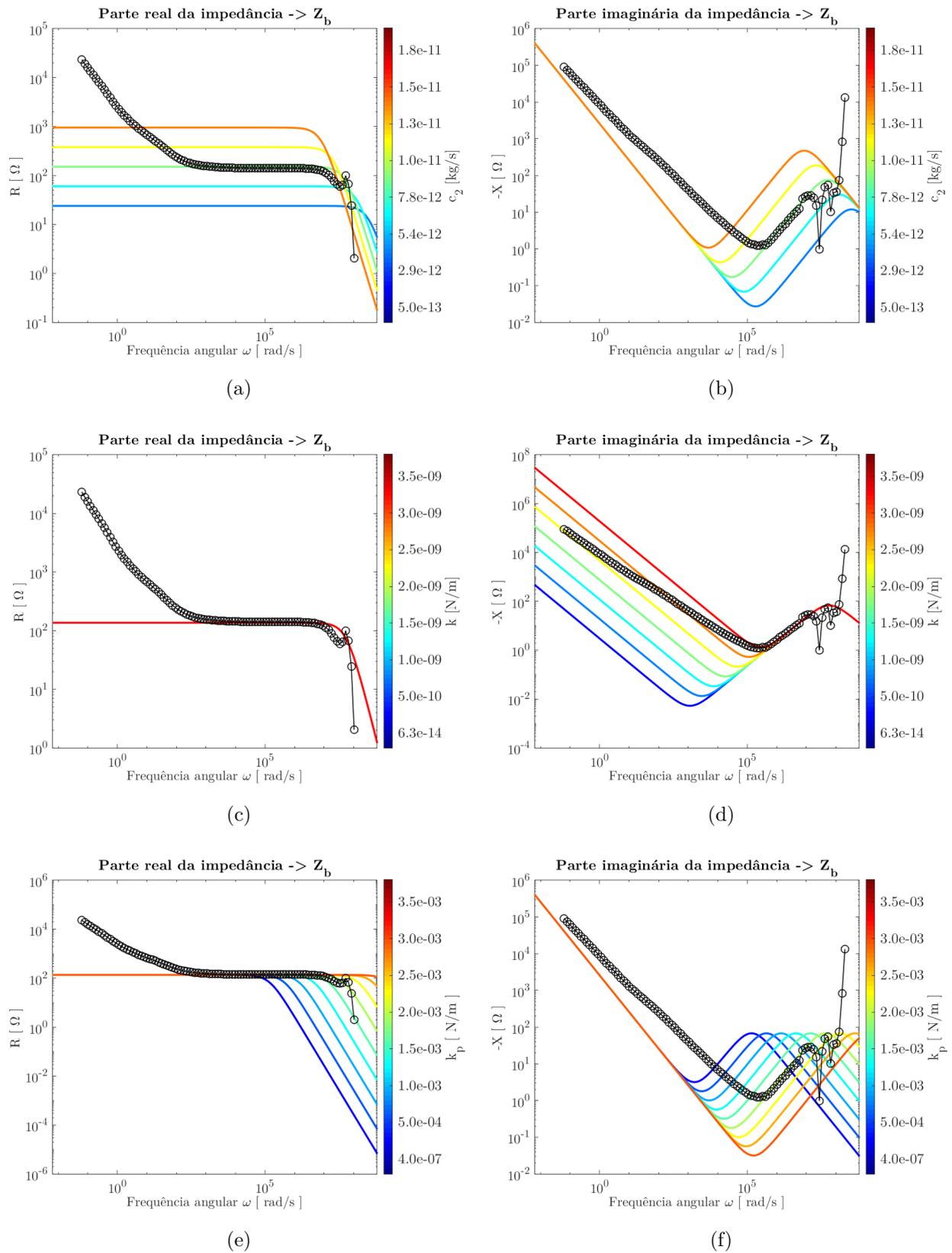


Figura 3.7: Parte real e imaginária da impedância em função da frequência variando c_2 (a) e (b), alterando o termo k (c) e (d), variando k_p (e) e (f).

3.3 Modelo com a adição da viscosidade complexa (Z_c)

Nessa seção, será desenvolvida uma nova concepção do modelo oscilatório, dando um foco maior à viscosidade, responsável pelo movimento amortecido. Para iniciar nossa análise, implementa-se um modelo fracionário para a viscosidade, usando a estrutura de um modelo contínuo, no qual dois regimes difusivos estão sobrepostos. A figura 3.8 representa o íon oscilante sujeito a viscosidade complexa c^* .

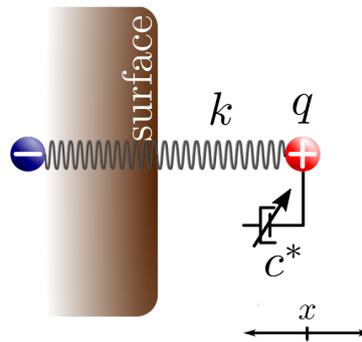


Figura 3.8: Representação do modelo mecânico com a implementação de um termo de viscosidade complexa c^* .

A equação da continuidade determina a variação da densidade iônica em função da corrente de deslocamento, causada por uma diferença de potencial aplicada no sistema.

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -\frac{\partial j_i}{\partial z}, \quad (3.28)$$

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

$$j_i(z, t) = -D \frac{\partial n_i}{\partial z} \mp N_i \mu \frac{\partial V}{\partial z}, \quad (3.29)$$

em que D é o coeficiente de difusão. Substituindo a equação da densidade de corrente na equação de continuidade 3.28, tem-se

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[D \frac{\partial n_i}{\partial z} \pm N_i \mu \frac{\partial V}{\partial z} \right]. \quad (3.30)$$

Para relacionar as propriedades microscópicas da dinâmica das partículas com as características macroscópicas difusivas, pode-se utilizar a relação de Einstein- Smoluchoski $\mu/D = q/k_B T$. Assim

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{\partial n_i}{\partial z} \pm \frac{N_i q}{k_B T} \frac{\partial V}{\partial z} \right], \quad (3.31)$$

na qual k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta e q a carga elétrica do íon. No limite linear, pode-se escrever a solução para a densidade de íons $n_i(z, t) = n_i(z)e^{i\omega t}$ e o potencial $V(z, t) = \phi(z)e^{i\omega t}$. Então:

$$i\omega \eta_i(z) = D \left[\eta_i''(z) + \frac{N_0 q}{k_B T} \phi''(z) \right]. \quad (3.32)$$

Utilizando as condições de contorno para eletrodos bloqueantes, é possível encontrar a equação para a impedância elétrica da célula eletroquímica em função da frequência da fonte externa [15, 16]. Todavia, a solução para a impedância elétrica não fornece um bom acordo com os dados experimentais, especialmente a baixas frequências. Um método alternativo de solucionar isso foi proposto por Evangelista e colaboradores [15]. Nesse trabalho, os autores sugeriram um comportamento difusivo anômalo para os íons. Matematicamente, esse comportamento é descrito por derivadas fracionárias na equação de difusão. Desse modo, existem dois tipos de processos: uma difusão normal e outra anômala, caracterizada pelo coeficiente fractal γ . Essa nova sugestão para a equação de continuidade é dada por

$$A \frac{\partial n_i}{\partial t} + B \frac{\partial^\gamma n_i}{\partial t^\gamma} = - \frac{\partial j_i}{\partial z}, \quad (3.33)$$

em que A e B são constantes reais e adimensionais as quais levam em conta a importância da difusão normal em relação à anômala. Substituindo esse resultado na Eq. 3.31, vem

$$A \frac{\partial n_i}{\partial t} + B \frac{\partial^\gamma n_i}{\partial t^\gamma} = D \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{\partial n_i}{\partial z} \pm \frac{N q}{k_B T} \frac{\partial V}{\partial z} \right]. \quad (3.34)$$

Fazendo separação de variáveis:

$$[A(i\omega) + B(i\omega)^\gamma] n_p(z) = D \left[\eta_i''(z) + \frac{Nq}{k_B T} \phi''(z) \right]. \quad (3.35)$$

Desse modo, ao comparar as equações, obtém-se o coeficiente de difusão:

$$D = \frac{D_\infty}{A + B(i\omega)^{\gamma-1}}, \quad (3.36)$$

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

$$\eta(\omega) = \frac{k_B T}{6\pi r D_\infty} [A + B(i\omega)^{\gamma-1}]. \quad (3.37)$$

A qual pode ser simplificada como

$$\eta(\omega) = d_1(i\omega)^{\gamma-1} + d_2, \quad (3.38)$$

em que os termos d_1 e d_2 são respectivamente

$$d_1 = \frac{k_B T}{6\pi r D_\infty} B, \quad (3.39)$$

$$d_2 = \frac{k_B T}{6\pi r D_\infty} A. \quad (3.40)$$

A Eq. 3.38 é um resultado muito importante, pois determina uma expressão para a viscosidade com um termo não-linear proveniente do regime de difusão anômala [18]. Suponha que o termo de amortecimento c seja decomposto da seguinte forma:

$$c^*(\omega) = c_1(i\omega)^{\gamma-1} + c_2. \quad (3.41)$$

A teoria de Stoke's expressa a viscosidade de uma partícula de raio r como $\eta = c/6\pi r$. Usando o resultado anterior da Eq. 3.41 e resolvendo para a viscosidade η , obtém-se:

$$\eta^*(\omega) = \frac{c_1}{6\pi r} (i\omega)^{\gamma-1} + \frac{c_2}{6\pi r}. \quad (3.42)$$

Com isso, o termo da amortância pode ser reescrito como:

$$O = i\omega m + c_1(i\omega)^{\gamma-1} + c_2 + \frac{k}{i\omega}. \quad (3.43)$$

Desas forma, a expressão para a impedância elétrica relacionada à sua análoga mecânica, capaz de ajustar dados experimentais no intervalo de baixas frequências, é dada por:

$$Z_c = \varphi_n \left[i\omega m + c_1(i\omega)^{\gamma-1} + c_2 + \frac{k}{i\omega} \right]. \quad (3.44)$$

O resultado obtido na 3.44 funciona bem, pois oferece um bom acordo com os dados experimentais para as soluções condutoras, como uma solução de água e NaCl [18], por exemplo. A expressão para a impedância elétrica, que leva em consideração efeitos de superfície, é escrita como

$$Z_c = i\omega L + \frac{1}{A(i\omega)^\alpha} + R + \frac{1}{i\omega C}, \quad (3.45)$$

ou também,

$$Z_c = Z_a + \frac{1}{A(i\omega)^\alpha}, \quad (3.46)$$

em que a admitância é definida como o inverso de Z_{cel} :

$$Y_c = \frac{1}{Z_{cel}}. \quad (3.47)$$

Na Eq. 3.46 A é uma constante diretamente proporcional à área ativa dos eletrodos de dimensão $[Sm^{-2}s]$. A figura 3.9 mostra um comparativo entre o esquema elétrico e o mecânico, em que o CPE é associado em série com os demais elementos elétricos, enquanto, no mecânico o seu papel é atribuído à viscosidade complexa c^* . A figura 3.9 retrata um comparativo entre a representação do modelo elétrico e do mecânico nesse cenário.

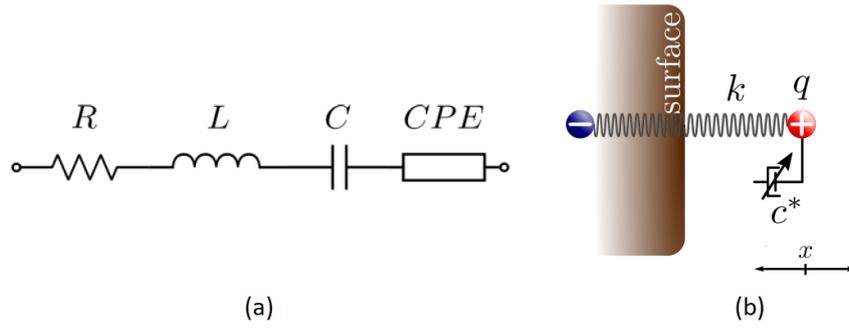


Figura 3.9: Analogia entre o modelo elétrico (a) formado por um resistor de resistência R , um indutor de indutância L e um capacitor de capacitância C , em série com um elemento de fase constante (CPE) e o modelo mecânico com a presença do termo de viscosidade complexa (b).

O papel do elemento de fase constante é comumente atribuído às reações eletroquímicas na interface do eletrodo com o eletrólito, descrevendo as irregularidades da superfície da placa condutora, e, por esse motivo, confere-se à equação do CPE uma lei de expoente fractal. Outro caso que pode ser descrito é o da porosidade dos eletrodos, reações de adsorção lentas, potenciais não uniformes e distribuições de corrente [1, 26–28].

Em termos matemáticos, a diferença entre o modelo simples e este é a modificação de $\gamma \rightarrow \gamma_2 + \gamma_1(i\omega)^{-\alpha}$. Seguindo esse raciocínio, é possível obter as equações do módulo do deslocamento e da velocidade

$$x_0 = \frac{qE_0}{m \{\omega_0^2 - \omega^2 + [\gamma_2 + \gamma_1(i\omega)^{-\alpha}] i\omega\}}, \quad (3.48)$$

$$v_0 = i\omega \frac{qE_0}{m \{\omega_0^2 - \omega^2 + [\gamma_2 + \gamma_1(i\omega)^{-\alpha}] i\omega\}}. \quad (3.49)$$

De forma a simplificar, denominando $w_c = \{\omega_0^2 - \omega^2 + [\gamma_2 + \gamma_1(i\omega)^{-\alpha}] i\omega\}$:

$$x_0 = \frac{qE_0}{mw_c}, \quad (3.50)$$

$$v_0 = i\omega \frac{qE_0}{mw_c}. \quad (3.51)$$

As equações 3.50 e 3.51 serão utilizadas no próximo capítulo para uma análise detalhada das variáveis do modelo Z_c em função da frequência.

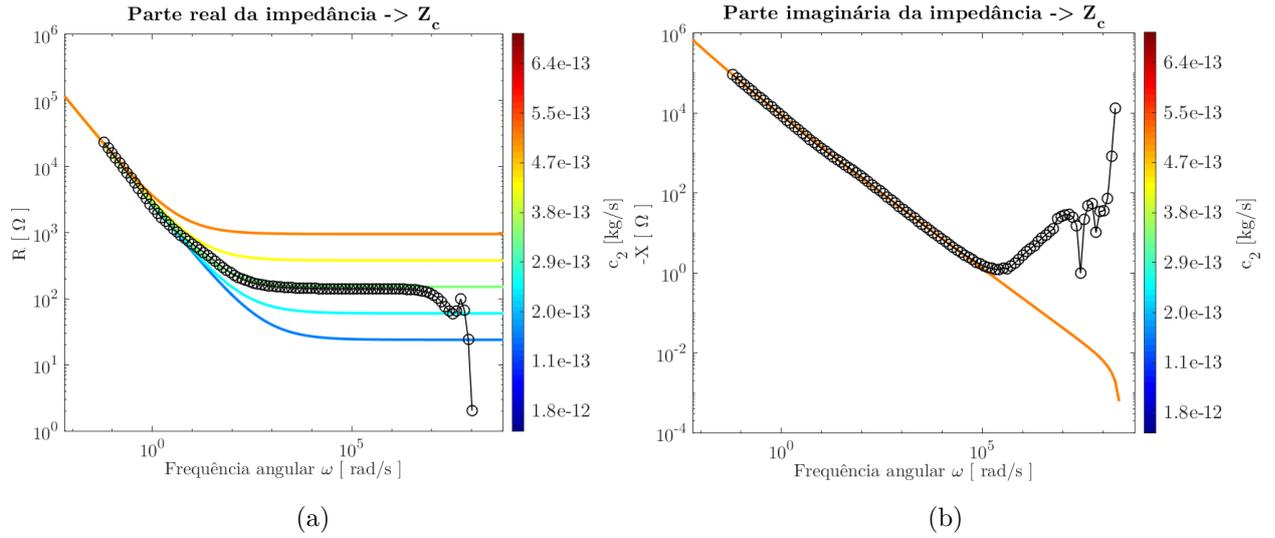


Figura 3.10: Parte real (a) e imaginária (b) da impedância do modelo Z_c para diferentes valores de c_2 .

As figuras 3.10 (a), 3.11 (a), (c), (e) mostram curvas da parte real da impedância. Por outro lado, as figuras 3.10 (b) e 3.11 (b), (d) e (f) retratam a parte imaginária da frequência, variando o termo de viscosidade do meio c_2 , a constante elástica de superfície k , a viscosidade complexa c_1 e o expoente α . Observe que, como o modelo Z_c inclui uma correção a baixas frequências, então as partes reais e imaginárias trazem uma correção até o intervalo a médias frequências.

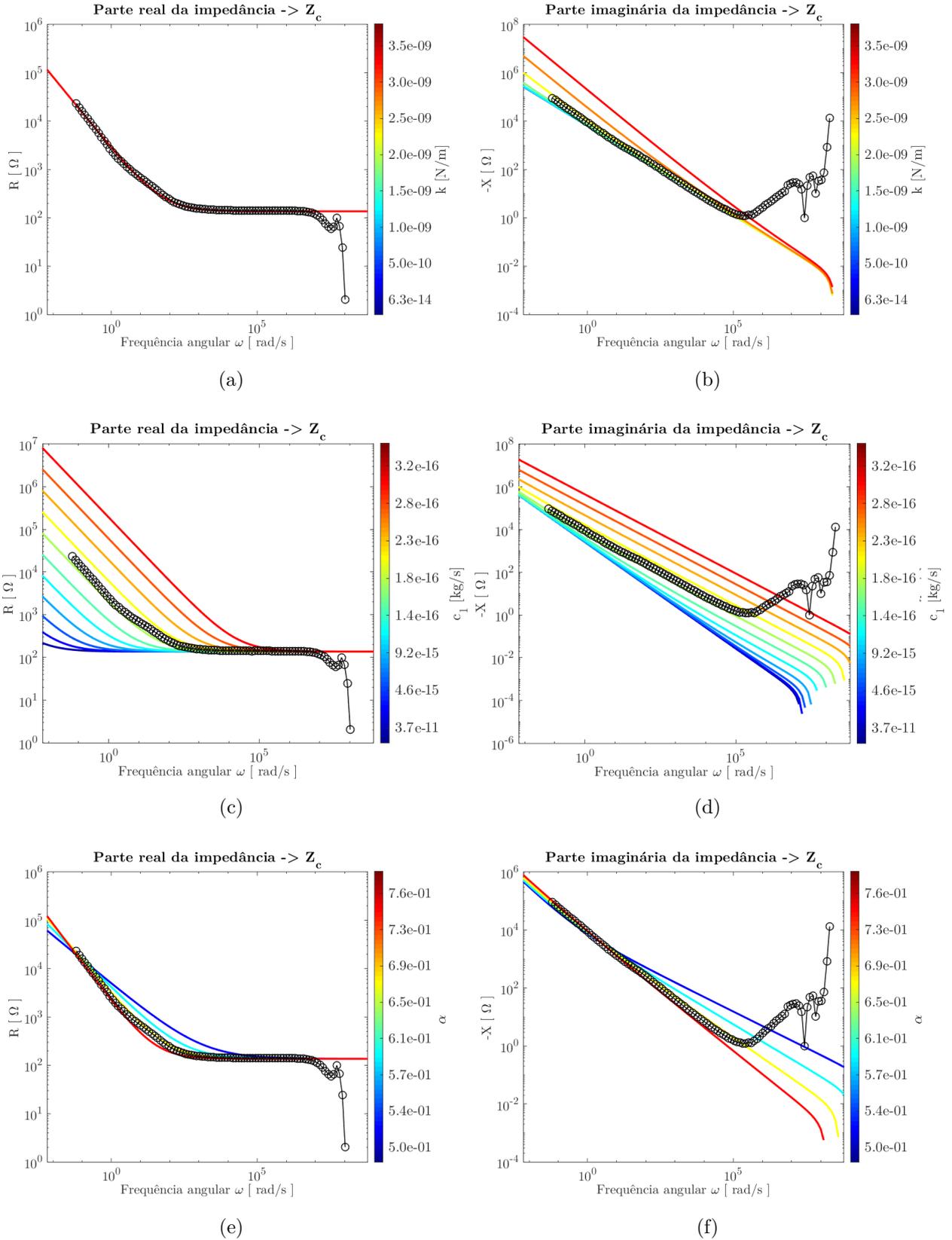


Figura 3.11: Parte real e imaginária da impedância em função da frequência variando k (a) e (b), alterando o termo c_1 (c) e (d), variando α (e) e (f).

3.4 Modelo completo (Z_d)

O modelo Z_d é a configuração completa, posto que é feita uma combinação do Z_c , responsável por trazer um ajuste a baixas frequências, e o modelo Z_b , que fornece uma concordância com os dados experimentais a altas frequências. Portanto, a figura 3.12 representa a estrutura do modelo mecânico completo.

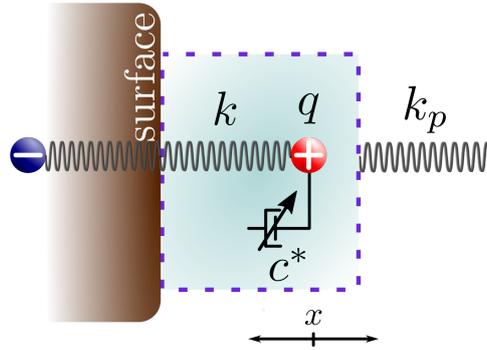


Figura 3.12: Modelo Z_d , que representa a configuração completa.

A amortância é definida a partir de um cálculo semelhante à impedância calculada no caso do modelo Z_c , ou seja

$$O_c = i\omega m + c_1(i\omega)^{\gamma-1} + c_2 + \frac{k}{i\omega}, \quad (3.52)$$

com a inclusão do termo de interação com o volume,

$$\frac{1}{O_d} = \frac{1}{O_c} + \frac{i\omega}{k_p}, \quad (3.53)$$

em que $\frac{1}{O_d}$ representa a associação em paralelo da amortância com o termo de interação com o volume. Então, a impedância final será

$$Z_d = \varphi_n O_d. \quad (3.54)$$

A impedância elétrica é calculada seguindo o mesmo princípio:

$$Z_c = i\omega L + \frac{1}{i\omega C} + R + \frac{1}{A(i\omega)^\alpha} \quad (3.55)$$

e

$$Y_d = \frac{1}{Z_c} + i\omega C_p \quad (3.56)$$

$$Z_d = \frac{1}{Y_d}. \quad (3.57)$$

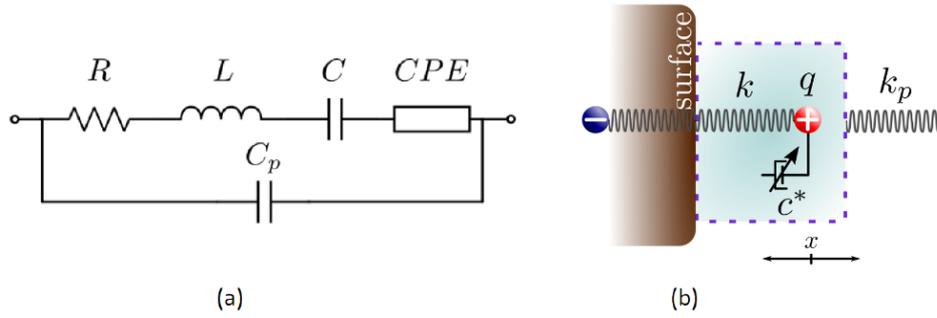


Figura 3.13: Analogia entre o modelo elétrico (a) formado por uma associação em série de um resistor, de resistência R , um indutor, de indutância L , e um capacitor, de capacitância C e um elemento de fase constante (CPE), em paralelo com um capacitor, de capacitância C_p , e o modelo mecânico com a presença do termo de viscosidade complexa junto a viscosidade complexa (b).

A figura 3.13 faz um paralelo entre o modelo elétrico completo e o elemento de fase constante, o qual está associado em série com o resistor, o indutor e o capacitor. Acoplado em paralelo a esses quatro elementos, surge o capacitor, de capacitância C_p . Ao lado, a representação mecânica correspondente, com mola de constante elástica k_p e a viscosidade completa c^* , na qual está imbutida a viscosidade do meio c_2 e a complexa c_1 .

Outro resultado pertinente à análise das variáveis do modelo é a expressão do módulo do deslocamento e da velocidade. Intuitivamente, o processo a ser feito seria, de alguma forma, acrescentar a contribuição do termo k_p em paralelo na equação e obter as expressões de x_0 e v_0 . Contudo, nesse caso, será utilizado o modelo mecânico Z_d para chegar a essa conclusão. A inclusão do elemento que traz um bom ajuste ao modelo a altas frequências é um elemento oscilante associado em paralelo. Isso significa que a amortância equivalente do sistema é

$$\frac{1}{O_{eq}} = \frac{1}{O_c} + \frac{1}{\frac{k_p}{i\omega}}. \quad (3.58)$$

Reescrevendo com

$$O_c = \frac{1}{\frac{m\omega_c}{i\omega}}, \quad (3.59)$$

$$\frac{1}{O_{eq}} = \frac{1}{\frac{m\omega_c}{i\omega}} + \frac{1}{\frac{k_p}{i\omega}} \quad (3.60)$$

$$\frac{1}{O_{eq}} = \frac{(k_p + m\omega_c)i\omega}{m\omega_c k_p}. \quad (3.61)$$

Portanto,

$$O_{eq} = \frac{m(k_p\omega_c)}{i\omega(m\omega_c + k_p)}. \quad (3.62)$$

Como a relação entre impedância elétrica e amortância é fornecida pela equação:

$$Z = \varphi_n O_{eq}. \quad (3.63)$$

Reescrevendo a impedância complexa, substituindo $\varphi_n = dV/ANq^2$

$$Z = \frac{d}{A} \frac{V}{Nq(i\omega)q} \frac{k_p m\omega_c}{(k_p + m\omega_c)}. \quad (3.64)$$

Seguindo o caminho contrário, tem-se a equação da condutividade complexa

$$\sigma^* = \frac{d}{A} \frac{1}{Z} = \frac{Nq}{V} (i\omega)q \left(\frac{1}{m\omega_c} + \frac{1}{k_p} \right) = \frac{J_0}{E_0}, \quad (3.65)$$

de onde J_0 :

$$J_0 = \frac{Nq}{V} (i\omega)q \frac{E_0}{m} \left(\frac{1}{\omega_c} + \frac{m}{k_p} \right), \quad (3.66)$$

$$J_0 = \frac{Nq}{V} (i\omega)x_0. \quad (3.67)$$

Comparando-se com a expressão da densidade de corrente,

$$J = \frac{Nq}{V} \frac{dx}{dt}, \quad (3.68)$$

obtem-se

$$x_0 = q \frac{E_0}{m} \left(\frac{1}{w_c} + \frac{m}{k_p} \right) = \frac{qE_0}{m} \left(\frac{1}{w_c} + \frac{1}{\omega_p^2} \right). \quad (3.69)$$

Com $\omega_p^2 = \frac{k_p}{m}$. Logo:

$$x_0 \left(\frac{w \cdot \omega_p^2}{w + \omega_p^2} \right) = \frac{qE_0}{m} \quad (3.70)$$

Então:

$$x_0 e^{i\omega t} \left(\frac{w \cdot \omega_p^2}{w + \omega_p^2} \right) = \frac{qE_0}{m} e^{i\omega t} \quad (3.71)$$

O próximo passo é reescrever a Eq. 3.71 substituindo alguns termos:

$$\ddot{x} + \gamma \dot{x} + \omega_0^2 x = A \quad (3.72)$$

$$\omega_p^2 x = B \quad (3.73)$$

Na sequência, realizando o seguinte procedimento algébrico:

$$\frac{1}{A} + \frac{1}{B} = \frac{1}{C} \Leftrightarrow C = \frac{A \cdot B}{A + B} \quad (3.74)$$

Retomando os valores de A e B na Eq. 3.74 fica evidente que o valor de C é igual a:

$$C = x_0 e^{i\omega t} (\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega) \quad (3.75)$$

Concluindo então:

$$e^{i\omega t} E_0 \frac{q}{m} = C \quad (3.76)$$

Dessa forma, a equação diferencial do modelo mecânico é retomada, permitindo que, uma vez conhecida a impedância do modelo elétrico, é possível retomar a E.D.O. característica do sistema.

Ademais, é possível analisar do ponto de vista cinético o modelo Z_d , uma vez que o resultado da Eq. 3.70 permite escrever:

$$x_0 = \frac{qE_0}{m} \left(\frac{w_c + \omega_p^2}{w_c \cdot \omega_p^2} \right). \quad (3.77)$$

Conseqüentemente, a equação para o módulo da velocidade é:

$$v_0 = i\omega \frac{qE_0}{m} \left(\frac{w_c + \omega_p^2}{w_c \cdot \omega_p^2} \right). \quad (3.78)$$

As equações 3.77 e 3.78 serão utilizadas no próximo capítulo para a análise do modelo Z_d . Ademais, observe que o mesmo procedimento matemático é feito para obter as equações de x_0 e v_0 para o modelo Z_c . Como a distinção consiste basicamente na inclusão da viscosidade complexa, então o desenvolvimento analítico será feito nesta seção.

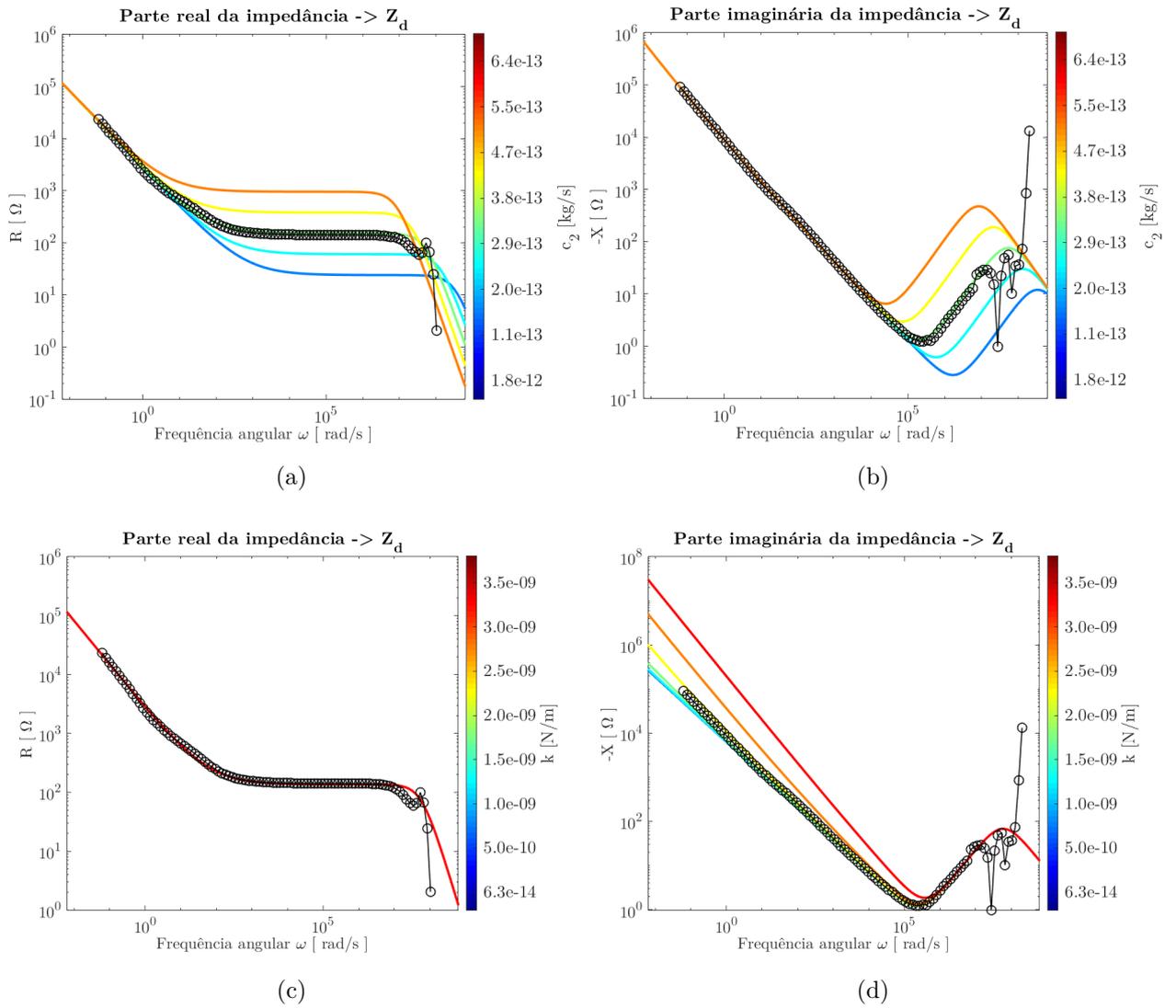
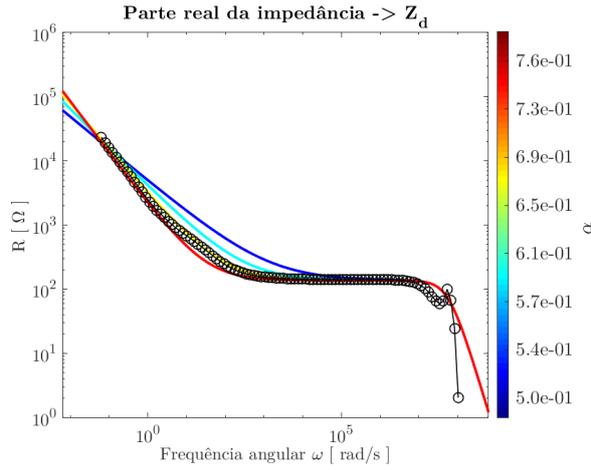
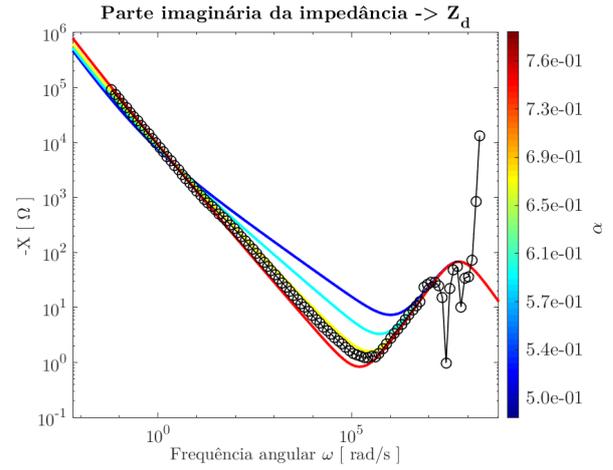


Figura 3.14: Parte real (a) e (c) da impedância, (b) e (d) parte imaginária da impedância do modelo Z_d respectivamente para diferentes valores de c_2 e k_p .

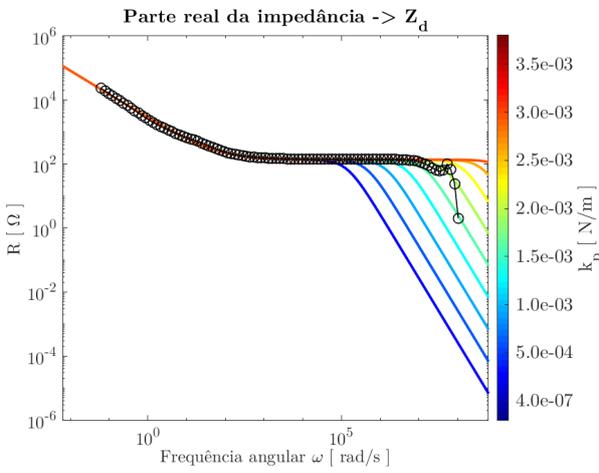
As figuras 3.14 (a) e (c) e 3.14 (b) e (d) são respectivamente a parte real e imaginária da impedância, variando os parâmetros c_2 e k . Na sequência, as figuras 3.15 (a), (c), (e) e 3.15 (b), (d) e (f) descrevem curvas da parte real e imaginária da impedância, variando-se os termos α , k_p e c_1 . Note que, por se tratar do modelo completo, as curvas teóricas mostram uma boa concordância com a curva experimental, em preto.



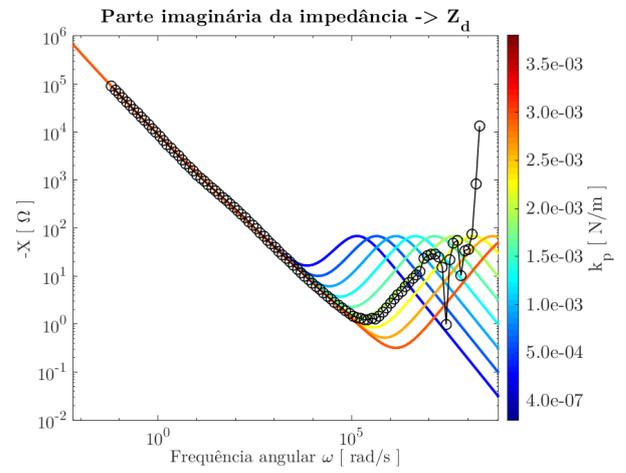
(a)



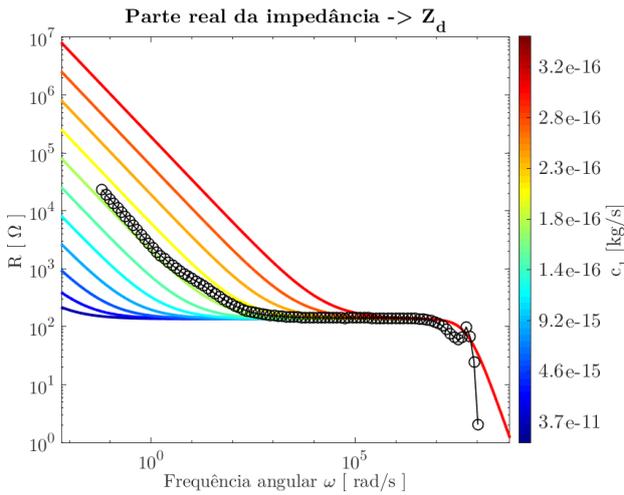
(b)



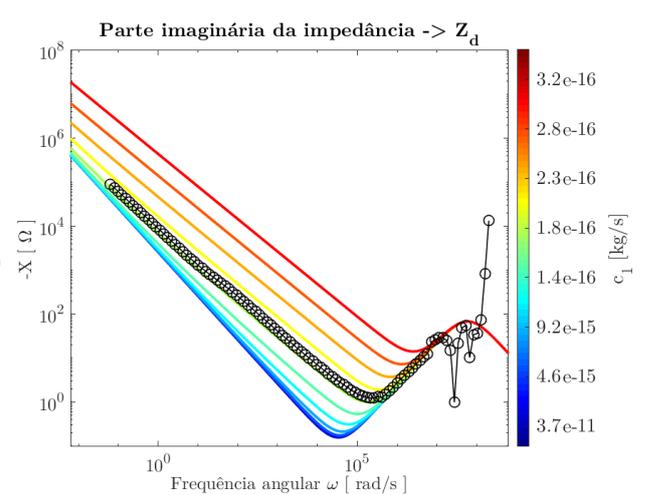
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 3.15: Parte real (a), (c) e (e) e imaginária (b), (d) e (f) da impedância do modelo Z_d para diferentes valores respectivamente de α , k_p e c_1 .

Capítulo 4

Análise cinética dos modelos

Nesse capítulo, faz-se uma análise minuciosa da influência de cada parâmetro do modelo do oscilador superamortecido. O desenvolvimento se baseia em três modelos, assim como foi apresentado no capítulo anterior. Por último, apresenta-se um modelo ainda mais completo.

Tabela 4.1: Valores dos parâmetros encontrados para o ajuste dos dados experimentais de referência, utilizados para comparação nas análises a serem feitas.

Parâmetro	Valores	Unidade
Massa (m)	$27,2 \times 10^{-26}$	kg
Distância entre eletrodos (d_e)	$0,65 \times 10^{-3}$	m
Diferença de potencial (V)	25×10^{-3}	V
Carga do íon (q)	$1,6 \times 10^{-19}$	C
Número de íons (N)	$3,45 \times 10^{17}$	
Constante elástica (k)	$5,4 \times 10^{-11}$	N/m
Viscosidade do meio (c_2)	$2,85 \times 10^{-12}$	kg/s
Viscosidade complexa (c_1)	$1,44 \times 10^{-10}$	kg/s
α	0,74	
Constante de interação do volume (k_p)	$1,69 \times 10^{-4}$	N/m

O modelo Z_a é o mais simples, aquele que não possui elementos que descrevem a impedância do sistema a baixas e altas frequências. O modelo Z_b leva em consideração apenas a contribuição do termo k_p . Na sequência, o modelo Z_c descreve os efeitos de

superfície entre amostra e eletrodo. Por último, o modelo mais completo Z_d . Ao invés de uma análise da impedância, nesse momento, será apresentado um estudo do modelo do ponto de vista do módulo do deslocamento da partícula e do módulo da velocidade de cada etapa do modelo, variando-se todos os parâmetros. A tabela 4.1 contém os dados utilizados na rotina de ajuste para promover uma análise gráfica em que comparamos a curva experimental em preto com as curvas teóricas em colorido.

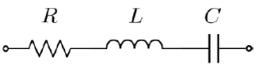
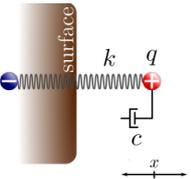
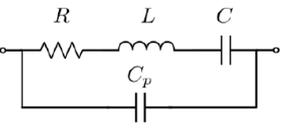
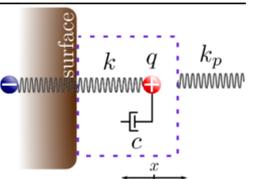
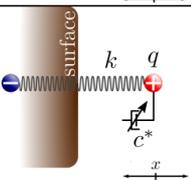
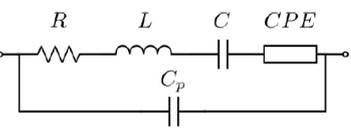
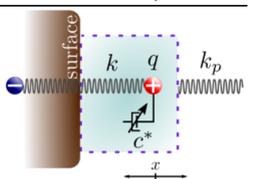
Impedância Elétrica e Admitância Elétrica	Diagrama Elétrico	Amortância e Impedância	Diagrama Mecânico
$Y_a = \frac{1}{Z_a}$ $Z_a = \frac{1}{i\omega C} + i\omega L + R$		$O_a = i\omega m + c + \frac{k}{i\omega}$ $Z_a = \varphi_N O_a$	
$Y_b = \frac{1}{Z_a} + i\omega C_p$ $Z_b = \frac{1}{Y_b}$		$\frac{1}{O_b} = \frac{1}{O_a} + \frac{i\omega}{k_p}$ $Z_b = \varphi_N \frac{1}{Y_b}$	
$Y_c = \frac{1}{Z_c}$ $Z_c = Z_a + \frac{1}{A(i\omega)^\alpha}$		$O_c = O_a + c_1(i\omega)^{-\alpha}$ $Z_c = \varphi_N O_c$	
$Y_d = \frac{1}{Z_c} + i\omega C_p$ $Z_d = \frac{1}{Y_d}$		$\frac{1}{O_d} = \frac{1}{O_c} + \frac{i\omega}{k_p}$ $Z_d = \varphi_n O_d$	

Figura 4.1: Equação e diagrama que representam os modelos teóricos equivalentes entre circuitual e eletromecânico, utilizados para interpretação dos dados de espectroscopia de impedância.

4.1 Modelo Z_a

O modelo teórico mecânico mais simples não considera a descrição de efeitos de superfície, assim como não traz um bom ajuste a altas frequências também. Para desenvolver a análise a seguir, serão utilizadas as equações 4.1 e 4.2.

Para o esboço das análises gráficas a seguir, serão utilizadas as expressões para o módulo do deslocamento e módulo da velocidade, respectivamente dadas por:

$$x_0 = \frac{qE_0}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)}, \quad (4.1)$$

e

$$v_0 = i\omega \frac{qE_0}{m(\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)}. \quad (4.2)$$

4.1.1 Amplitude do Deslocamento

A figura 4.2 representa a amplitude do deslocamento da partícula em função da frequência para diferentes valores de c_2 , que é o coeficiente de amortecimento de Stokes e pode ser relacionado à viscosidade do meio η da seguinte forma: $c = 6\pi r\eta$, em que r é o raio da partícula em movimento.

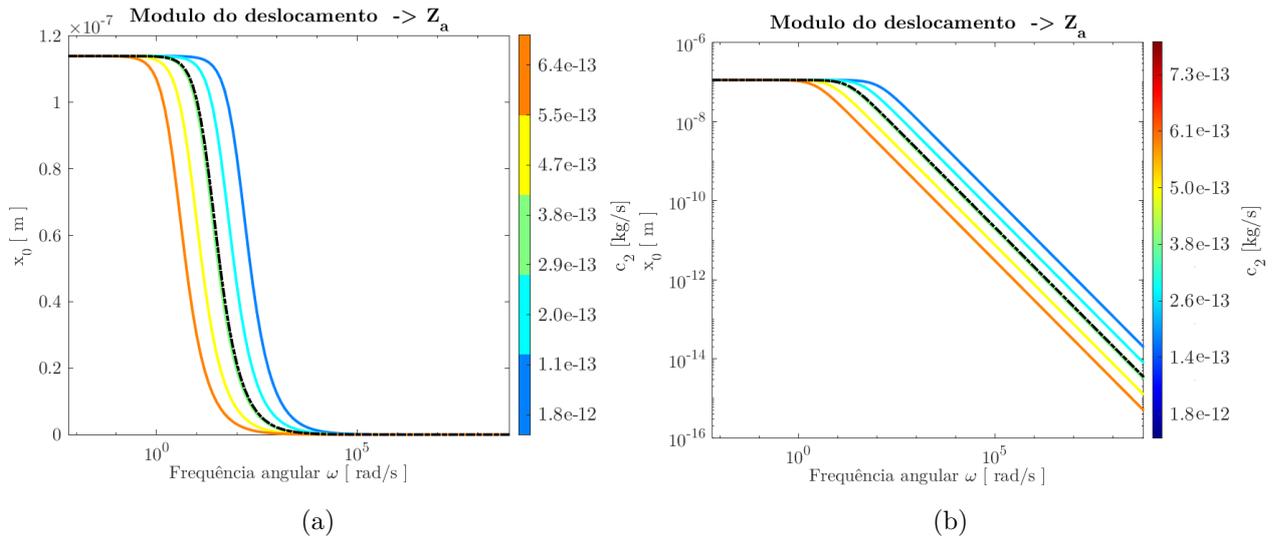


Figura 4.2: Amplitude do deslocamento da partícula descrita pelo modelo Z_a variando o parâmetro c_2 .

Quanto maior a viscosidade, mais difícil é para o íon oscilante se mover. Dessa forma, à medida que a frequência de oscilação aumenta, a amplitude do deslocamento representada na curva laranja decai primeiro do que o da curva azul. Ou seja, uma partícula imersa em um meio mais viscoso tem sua amplitude do deslocamento reduzida para valores menores de frequência comparada àquelas imersas em um meio com pouca influência do meio viscoso, as quais presenciam uma forte influência de atrito viscoso para valores de ω ligeiramente maiores.

A figura 4.2b apresenta em escala logarítmica a figura 4.2a. Aqui é possível perceber que existem dois regimes de comportamento da amplitude de deslocamento x_0 . No início do gráfico, há uma estabilidade a baixas frequências, até uma determinada frequência ω' , e, depois, um decaimento exponencial. A frequência ω' , em que x_0 começa o decaimento exponencial, depende do coeficiente de amortecimento c_2 , visto que, quanto maior c_2 , menor será ω' .

Para frequências maiores que ω' , o período de oscilação é menor do que o tempo que a partícula demora para percorrer toda a amplitude de deslocamento. Assim, o valor de x_0 diminui. Com relação à variação de c_2 , sabe-se que, quanto maior for c_2 , mais viscoso será o meio em que a partícula oscila e, por consequência, maior será a força de atrito sentida pela partícula, resultando na diminuição de sua velocidade. Portanto, para uma partícula com velocidade menor, é necessário um tempo maior para atingir o valor máximo da amplitude de deslocamento, necessitando de uma frequência menor.

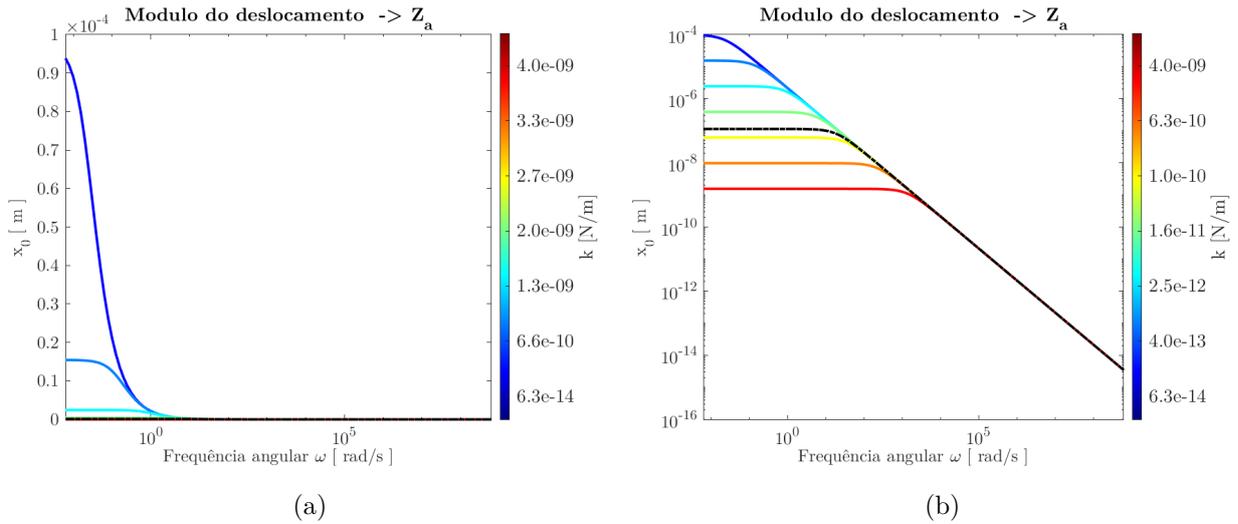


Figura 4.3: Amplitude do deslocamento da partícula descrita pelo modelo Z_a variando o parâmetro k .

A figura 4.3 mostra a variação de x_0 para diferentes valores da constante elástica k . A curva em azul escuro representa uma constante elástica muito pequena, e a curva vermelha/laranja um k maior. Observando a figura 4.3 (a), quando o sistema está submetido a baixas frequências, o íon oscilante tem a maior amplitude de oscilação corresponde ao de menor valor de constante elástica, promovendo uma força restauradora menor e uma maior liberdade de movimento. Contudo, note que é pouco perceptível a diferença entre as curvas, mesmo para pequenos valores de ω , tornando-se mais evidente na figura 4.3

(b), em escala logarítmica.

A principal discrepância existente entre as curvas é que, no início, a baixas frequências, todas alcançam sua amplitude máxima. À medida que ω cresce, a curva que sofre mais com esse aumento é a de constante elástica menor, que cai rapidamente. Além disso, outra análise possível é que:

$$F = -k.x, \quad (4.3)$$

em que F é a força restauradora e x é a amplitude de deslocamento. Ao considerar o módulo da força elástica e escrever da seguinte forma:

$$\frac{F}{k} = x. \quad (4.4)$$

À medida que a constante k aumenta, o valor do deslocamento tende a cair. Por isso, para as outras cores, a amplitude de deslocamento é muito menor, mesmo que sejam regiões de baixa frequência.

4.1.2 Amplitude da Velocidade

As figuras 4.4 mostram a amplitude da velocidade da partícula ao variar o parâmetro c_2 . Na figura 4.4 (a), a velocidade da partícula cresce exponencialmente para valores pequenos de c_2 , ou seja, até um valor aproximado de $c_2 = 3.0 \times 10^{-13}$. Já à medida que a viscosidade do meio cresce, as velocidades atingem um valor de platô.

Quanto maior a frequência de oscilação de um sistema, maior é a energia de movimento que o íon adquire. Em outras palavras, ele passa a ter maior energia cinética proveniente da energia potencial elétrica. Observe que, na figura 4.4 (b), a curva de maior velocidade corresponde à partícula imersa no meio menos viscoso. Portanto, as curvas em azul atingem uma velocidade máxima, uma vez que o íon nesse cenário não interage fortemente com o meio e tem maior liberdade para aumentar a velocidade, pois experimenta uma menor força de atrito. A curva em laranja, por sua vez, possui um comportamento perceptível, dado que apresenta um valor de platô bem menor comparado às outras e atinge sua v_0 para menores valores de frequência.

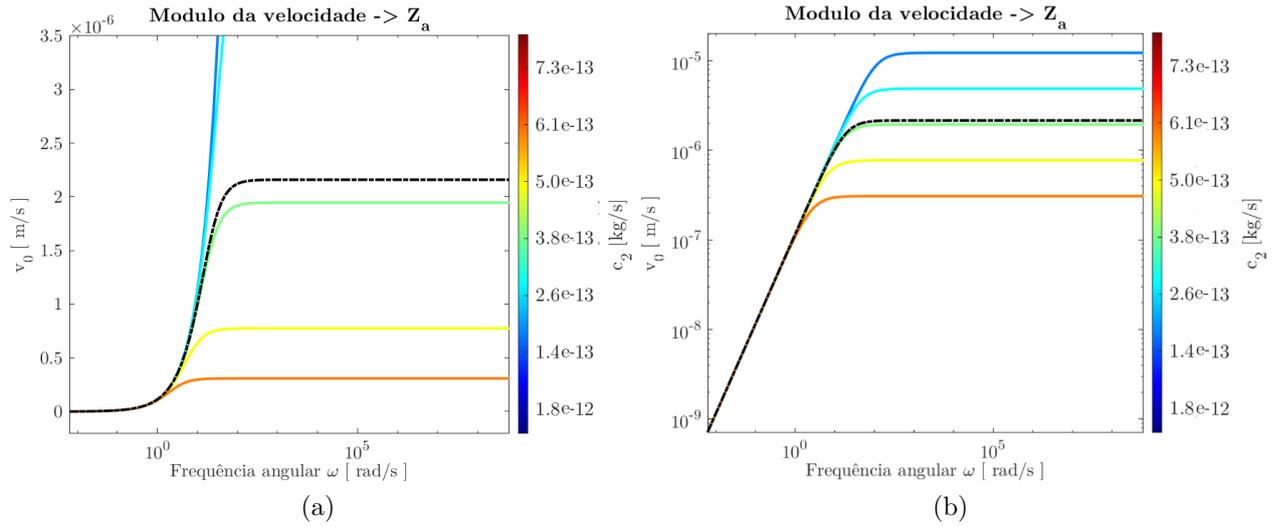


Figura 4.4: Amplitude da velocidade da partícula descrita pelo modelo Z_a variando o parâmetro c_2 .

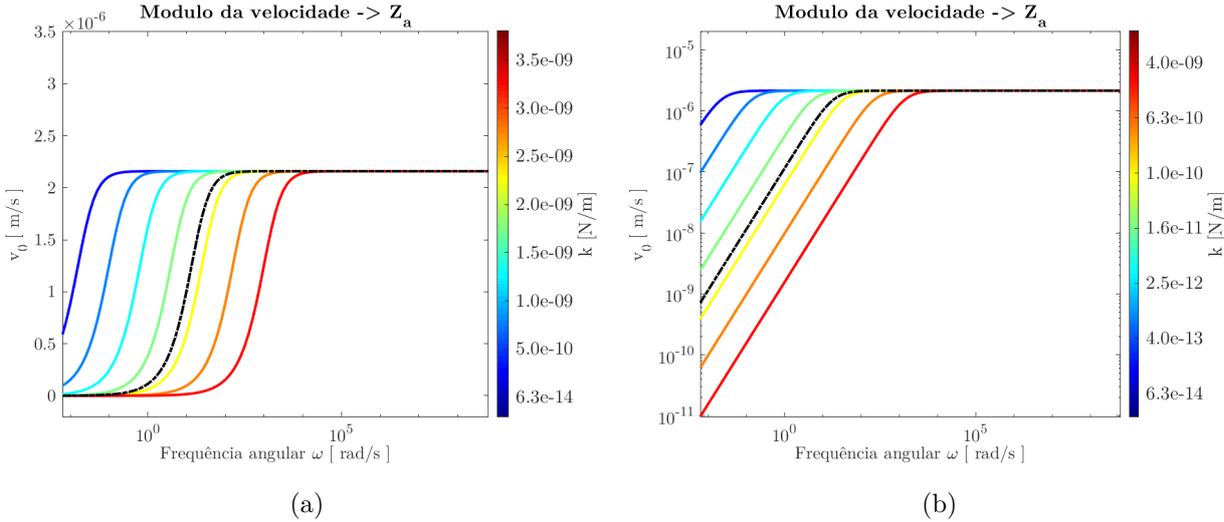


Figura 4.5: Amplitude da velocidade da partícula descrita pelo modelo Z_a variando o parâmetro k .

As figuras 4.5 (a) e 4.5 (b) mostram a velocidade da partícula ao variar o parâmetro k . A velocidade da partícula atinge uma velocidade máxima em uma frequência proporcional ao valor de k . Durante o movimento de oscilação, o íon atinge uma velocidade limite (se desprezada a interação com a amostra). Dessa forma, o menor valor de constante elástica permite uma força restauradora menor e, à medida que a frequência do sistema aumenta, a velocidade cresce rapidamente até o valor de platô. Em contrapartida, na curva em vermelho, quando a constante elástica da mola é grande e, por isso, necessita que o íon tenha uma alta frequência de vibração para atingir a velocidade limite.

Comparando as duas figuras, é possível identificar que, na imagem 4.5 (b), para baixas frequências, mesmo com um elevado valor de k , o íon já possui um valor não nulo para a velocidade, o que não é perceptível para algumas curvas da imagem 4.5 (a)

4.2 Modelo Z_b

Nessa configuração do modelo Z_b , o sistema tem a contribuição de interação com o volume, ou seja, é implementado na amortância um termo k_p . Com a inclusão desse novo parâmetro, o modelo passa a oferecer um bom ajuste aos dados experimentais a altas frequências. Desse modo, o gráfico *loglog* será imprescindível para a compreensão das curvas, dado que elas apresentam uma vasta variação na ordem de grandezas nos eixos das ordenadas e das abscissas. Na análise que será feita a seguir, serão utilizadas as equações 4.10 e 4.11 sem a contribuição da viscosidade complexa, ou seja, com $\gamma_1 = 0$

$$x_0 = \frac{qE_0}{m} \left[\frac{(\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma) + \omega_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma) \cdot \omega_p^2} \right], \quad (4.5)$$

$$v_0 = i\omega \frac{qE_0}{m} \left[\frac{(\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma) + \omega_p^2}{(\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma) \cdot \omega_p^2} \right], \quad (4.6)$$

no qual $\omega_p^2 = \frac{k_p}{m}$. As expressões 4.5 e 4.6 não foram apresentadas no capítulo anterior, uma vez que é o mesmo procedimento para o modelo Z_d , tomando $c_1 = 0$.

4.2.1 Amplitude do Deslocamento

Observando o gráfico da figura 4.6 (a), pode-se considerar os mesmos comentários feitos na figura 4.2 para o intervalo de baixas e médias frequências.

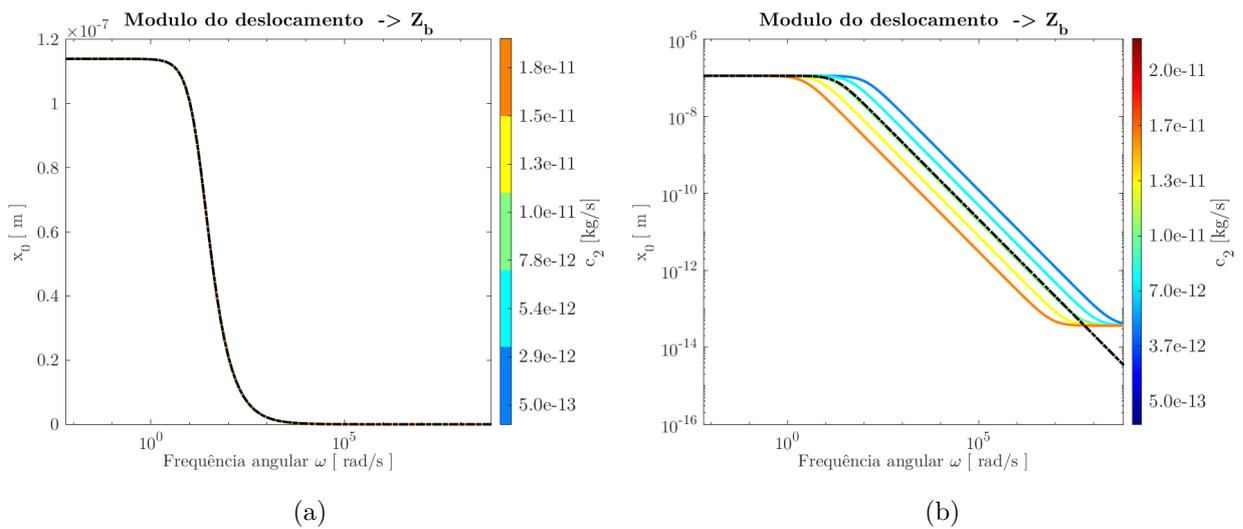


Figura 4.6: Amplitude do deslocamento da partícula descrita pelo modelo Z_b ao variar o parâmetro c_2 .

Contudo, como pode ser visto na figura 4.6 (b), com a presença do parâmetro k_p , o deslocamento apresenta um valor mínimo, a partir do qual não varia mais com a frequência. A frequência para o qual x_0 toma o valor mínimo é inversamente proporcional ao valor de c_2 , isto é, x_0 atinge um valor limite mínimo em uma frequência menor quanto maior for a viscosidade do meio.

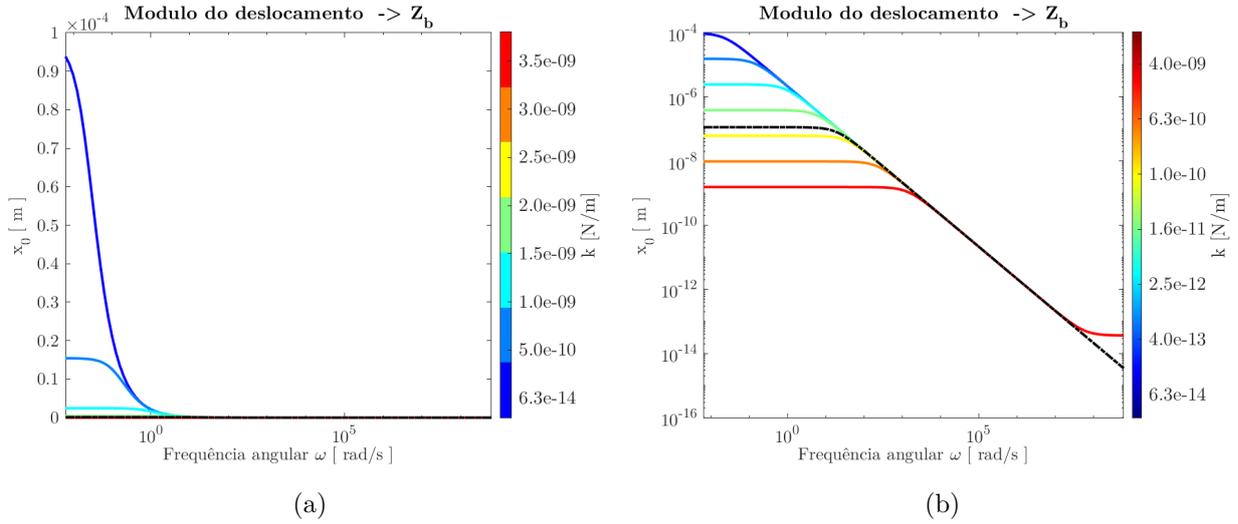


Figura 4.7: Amplitude do deslocamento da partícula descrita pelo modelo Z_b ao variar o parâmetro k .

Analisando a figura 4.7 (a), não é possível identificar nenhum comportamento diferente daquele previsto nas figuras 4.3 (a), referente ao modelo Z_a . Por outro lado, observando a figura (b), é possível ver que, a altas frequências, não há nenhuma curva sobreposta à linha tracejada preta, indicando que todas estão sobrepostas à curva em vermelho. Comparando com o modelo mais simples Z_a , a contribuição da constante elástica de superfície tende a fornecer valores de x_0 cada vez menores, conforme a frequência aumenta.

A presença do termo k_p não influencia os valores de x_0 a médias e baixas frequências, mas indica um valor mínimo de x_0 a partir de uma dada frequência (no regime das altas frequências). Analisando a figura 4.8 (b), que está representando o módulo do deslocamento em função da frequência, ao variar parâmetro k_p , nota-se que, quanto menor o valor do k_p , menor é a frequência necessária para que o módulo do deslocamento atinja um valor limite mínimo.

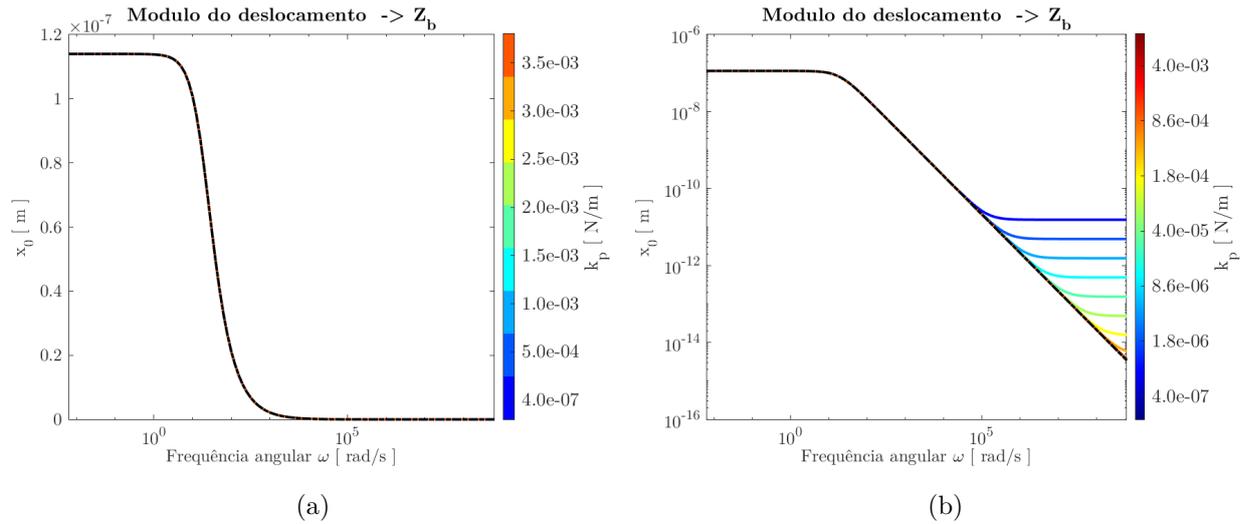


Figura 4.8: Amplitude do deslocamento da partícula descrita pelo modelo Z_b variando o parâmetro k_p .

Matematicamente, a inclusão do termo k_p é feita em paralelo com a amortência do sistema. Dessa forma, quanto menor o valor de k_p , maior a sua influência na resposta do sistema.

4.2.2 Amplitude da Velocidade

A inclusão do elemento oscilante k_p no modelo simples Z_a altera a leitura da impedância a altas frequências.

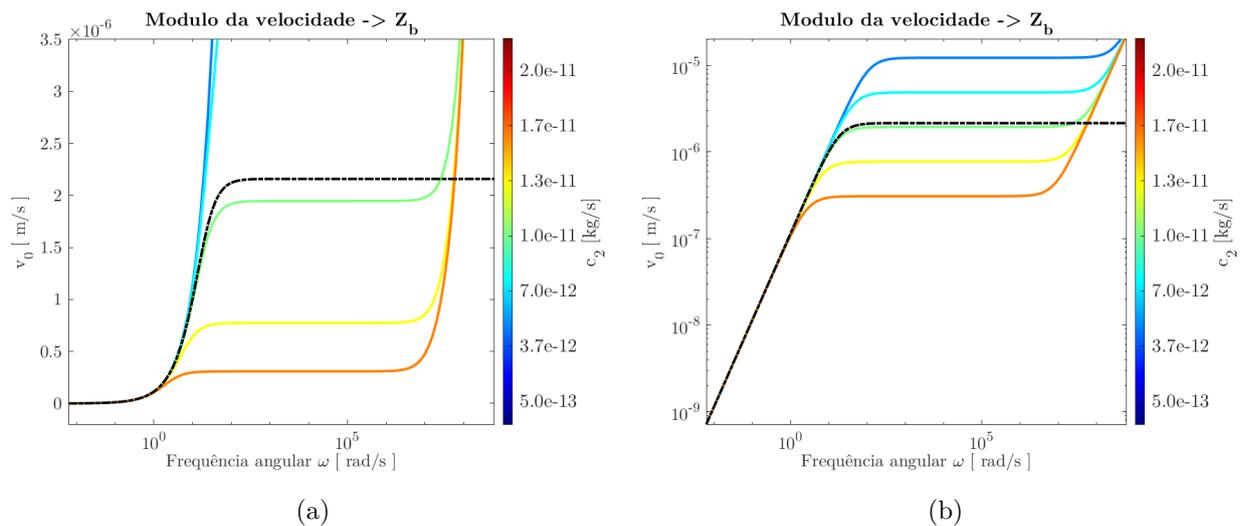


Figura 4.9: Amplitude da velocidade da partícula descrita pelo modelo Z_b ao variar o parâmetro c_2 .

Então, é de se esperar que o comportamento cinético da partícula também sofra uma influência nessa região de frequências. A velocidade do íon começa a evoluir gradativamente, atingindo um valor limite, como foi observado no caso do modelo Z_a .

Entretanto, como ilustram as figuras 4.9 (a) e 4.9 (b), esse valor de platô é superado devido à presença da segunda constante elástica k_p , que representa a interação com o volume. Pode-se pensar que a oscilação da partícula também excita mais a vizinhaça, a qual, depois de um tempo, contribui para um aumento na velocidade. Ademais, podemos observar que, na figura (a), as curvas crescem juntas para diferentes valores da viscosidade. Isso significa que a viscosidade do meio não influencia a velocidade a altas frequências. Por outro lado, na figura (b), torna-se evidente que as curvas que representam um elevado valor de c_2 atingem seu valor de platô para intervalos de frequência menores comparadas àquelas com baixo c_2 .

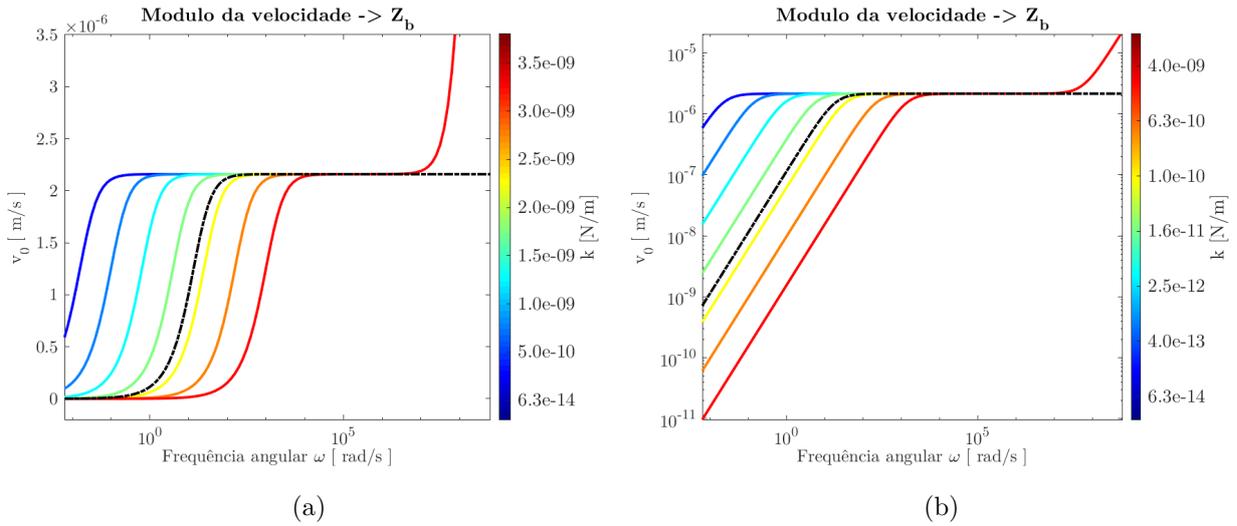


Figura 4.10: Amplitude da velocidade da partícula descrita pelo modelo Z_b ao variar o parâmetro k .

Por outro lado, nas figuras 4.10 (a) e 4.10 (b), é possível observar que, quando a velocidade é analisada em função da frequência para diferentes valores da constante elástica, torna-se evidente que, quanto menor o valor da constante elástica k , menor é a frequência necessária para que a velocidade atinja o seu valor de platô. Contudo, no intervalo de altas frequências, independentemente do valor da constante elástica de superfície, a velocidade tende a aumentar com a frequência.

Nesse caso, analisando a curva da velocidade em função das frequências para diferentes valores da constante elástica de interação com o volume k_p , pode-se ver que, até a região

de platô, é o mesmo comportamento do modelo simples Z_a . A única mudança se dá a altas frequências, uma vez que, quanto menor for a constante elástica de volume, menor é a dificuldade para que a partícula aumente sua velocidade. Nessa perspectiva, as figuras 4.11 (a) e 4.11 (b) revelam que, quanto menor o valor de k_p , menor é a frequência necessária para que o íon saia da região de platô e aumente a velocidade.

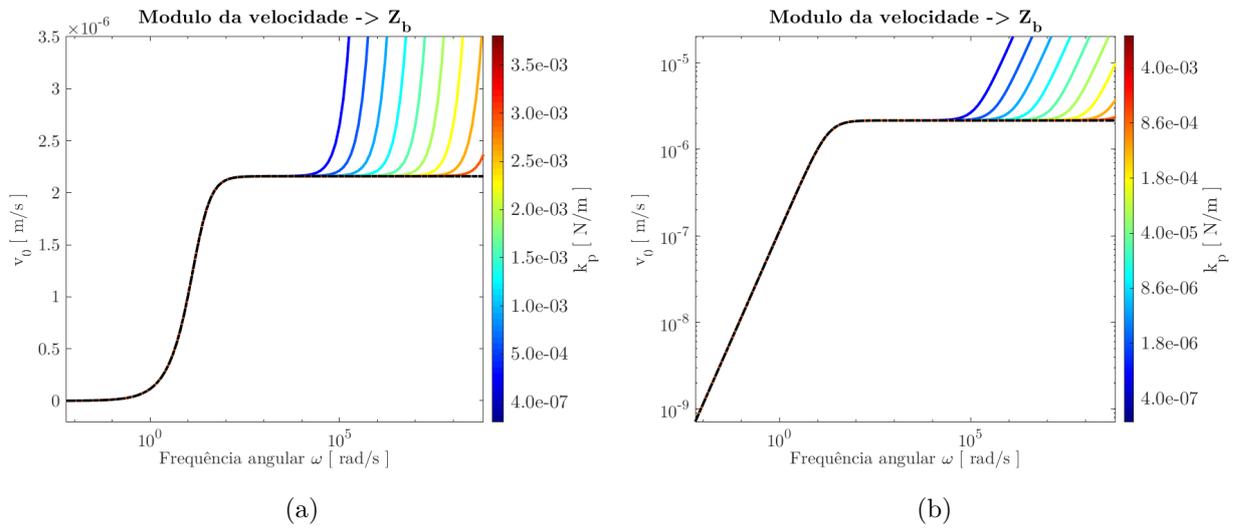


Figura 4.11: Amplitude da velocidade da partícula descrita pelo modelo Z_b ao variar o parâmetro k_p .

4.3 Modelo Z_c

A terceira configuração possível do modelo eletromecânico é representada pelo modelo Z_c , em que é considerada a interação com a superfície do eletrodo, sem levar em conta a interação com o volume, que traz as correções a altas frequências. Isto posto, nesse caso, considera-se a viscosidade complexa, que atua diretamente no sistema a baixas frequências.

Para descrever os fenômenos físicos de interação do íon com o eletrodo, utiliza-se o elemento de fase constante, o CPE. O seu papel é descrever as irregularidades da superfície da placa condutora, e, por esse motivo, atribui-se à equação do CPE uma lei de expoente fractal [26–28].

Para tanto, os estudos do módulo do deslocamento da partícula e do módulo da velocidade serão realizados por meio das expressões matemáticas

$$x_0 = \frac{qE_0}{m \{\omega_0^2 - \omega^2 + [\gamma_2 + \gamma_1(i\omega)^{-\alpha}] i\omega\}}, \quad (4.7)$$

$$v_0 = i\omega \frac{qE_0}{m \{\omega_0^2 - \omega^2 + [\gamma_2 + \gamma_1(i\omega)^{-\alpha}] i\omega\}}. \quad (4.8)$$

4.3.1 Amplitude do Deslocamento

A primeira comparação pode ser feita analisando-se o comportamento da curva em preto e as demais variando-se o valor da viscosidade de interação com o meio na figura 4.12 (a).

Traçado um paralelo com o gráfico do deslocamento de Z_a , é visível que a presença da viscosidade complexa influencia no deslocamento, diminuindo o valor de x_0 , logo a baixas frequências, e tendo predominância até o intervalo de frequências intermediárias.

Analisando a figura 4.12 (b), conclui-se que, quando o meio for mais viscoso, como é representado na curva laranja, geram-se contribuições para que o deslocamento diminua mais rapidamente do que quando o meio é menos viscoso, como retratado na curva em azul. Em outras palavras, a contribuição de c_1 diminui rapidamente o deslocamento com o aumento das frequências. Ademais, quando o meio é menos viscoso, o deslocamento em função de ω decai mais suavemente.

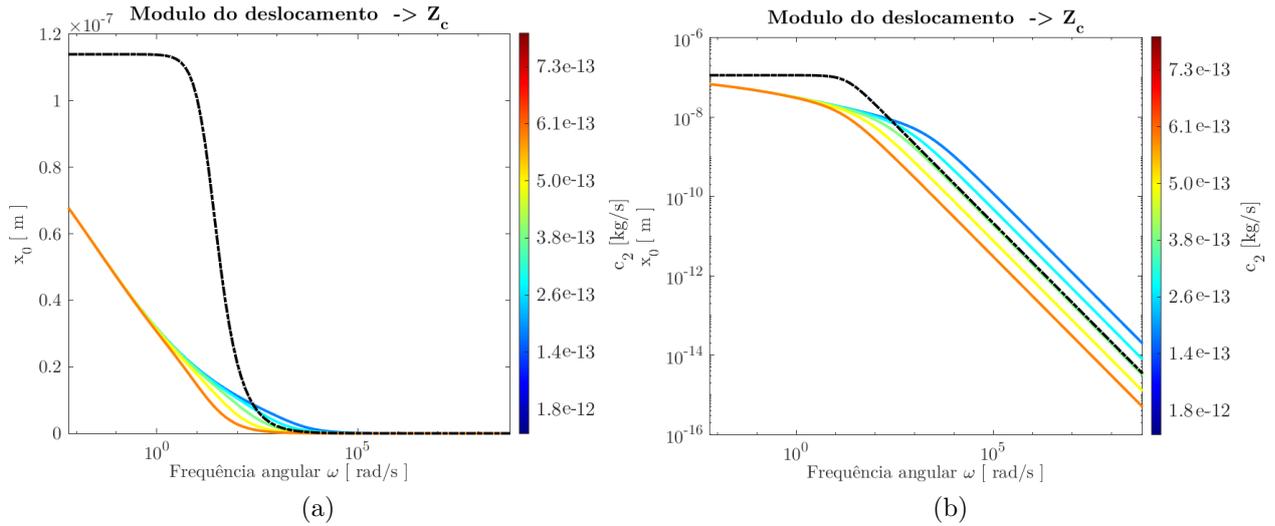


Figura 4.12: Parte real (a) e imaginária (b) do modelo Z_c , analisando-se o deslocamento em função da frequência para diferentes valores de c_2 .

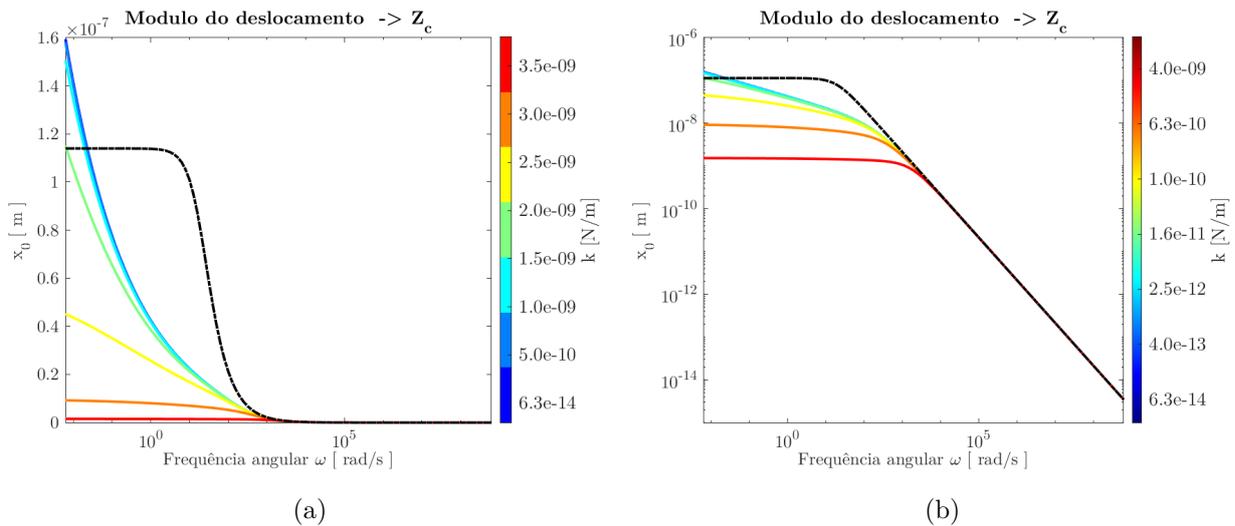


Figura 4.13: Parte real (a) e imaginária (b) do modelo Z_c , analisando-se o deslocamento em função da frequência para diferentes valores de k

Por meio da figura 4.13 (a), fica claro que a curva em azul, a qual caracteriza uma constante elástica pequena, proporciona ao íon uma maior amplitude de deslocamento. Isto posto, à medida que o valor da constante elástica cresce, esse deslocamento diminui. Quando comparado ao modelo simples (figura 4.1 (a)), é possível ver que a escala de x_0 no modelo Z_c ilustrado em 4.13 (a) é mil vezes menor. Isso ajuda a revelar outras curvas além daquelas de cor azul.

Fazendo um paralelo entre 4.13 (a) e 4.13 (b), compreende-se que as curvas que representam menor valor de constante elástica k decaem sem formar nenhuma pequena região

de platô. Isso mostra que a influência da contribuição viscosa da superfície atua de forma mais efetiva nas partículas que são submetidas a uma força elástica pequena.

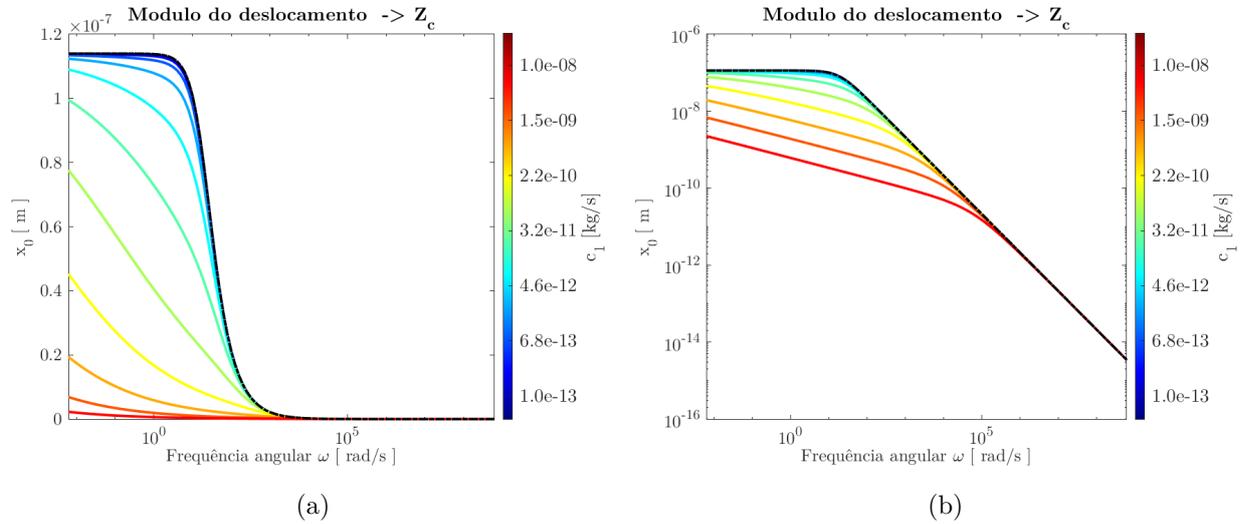


Figura 4.14: Parte real (a) e imaginária (b) do modelo Z_c , analisando o deslocamento em função da frequência para diferentes valores de c_1

Parte do modelo eletromecânico é descrito matematicamente pela viscosidade complexa:

$$c^* = c_1(i\omega)^{\gamma-1} + c_2. \quad (4.9)$$

Nesse viés, é possível constatar que, quanto maior o valor da contribuição de superfície, menor deve ser a amplitude de deslocamento em função da frequência, uma vez que a interação com a superfície se torna mais forte, e então x_0 passa ser cada vez menor.

O comportamento do elemento de fase constante é alterado pelo valor do expoente α . Assim sendo, na escala, a curva em azul escuro registra um valor de 0,5 e esse número aumenta até 0,76. Como $\alpha = 0$ caracteriza a impedância do CPE como resistiva (ou seja, desempenha o papel de um resistor), e para $\alpha = 1$ uma impedância indutiva (assumindo as características de um indutor), é esperado que a curva em azul escuro corresponda a uma diminuição mais abrupta do módulo de deslocamento, posto que o efeito de superfície caracterizado pelo CPE tem um caráter mais resistivo. À medida que α cresce, a inclinação negativa das curvas tendem a ficar cada vez menos negativas. Em outras palavras, passam a diminuir de forma mais suave.

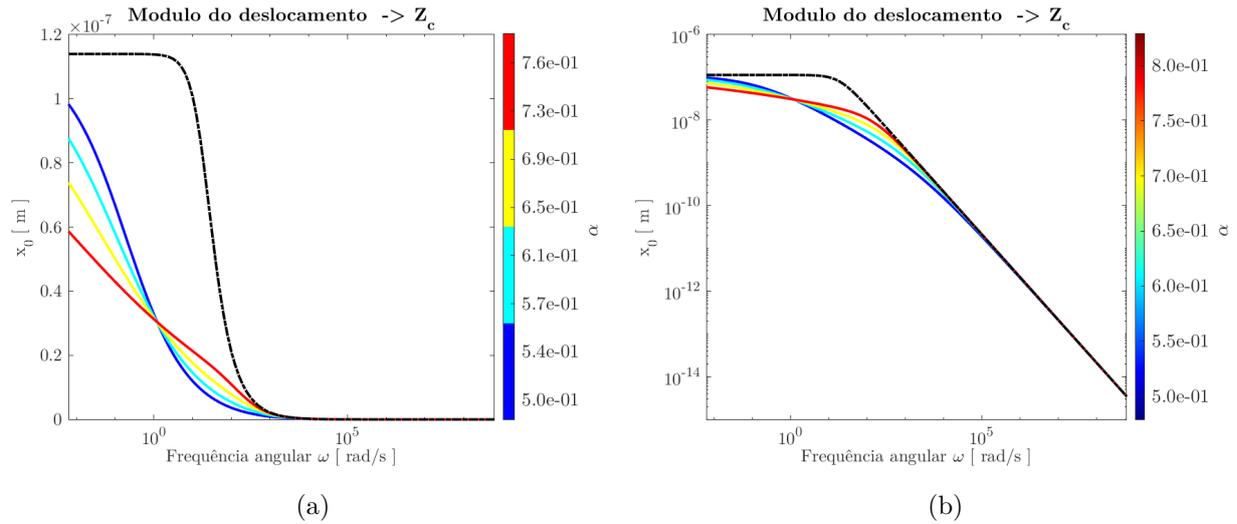


Figura 4.15: Parte real (a) e imaginária (b) do modelo Z_c , analisando o deslocamento em função da frequência para diferentes valores de α

Analisando alguns valores de frequências intermediárias, como, por exemplo $\omega = 10^2$ Hz, a situação em que o íon possui maior módulo de deslocamento é aquela em que α tem o maior valor. É importante frisar que a influência dos efeitos de superfície pode ser intensificada dependendo do resultado atribuído ao expoente α .

4.3.2 Amplitude da Velocidade

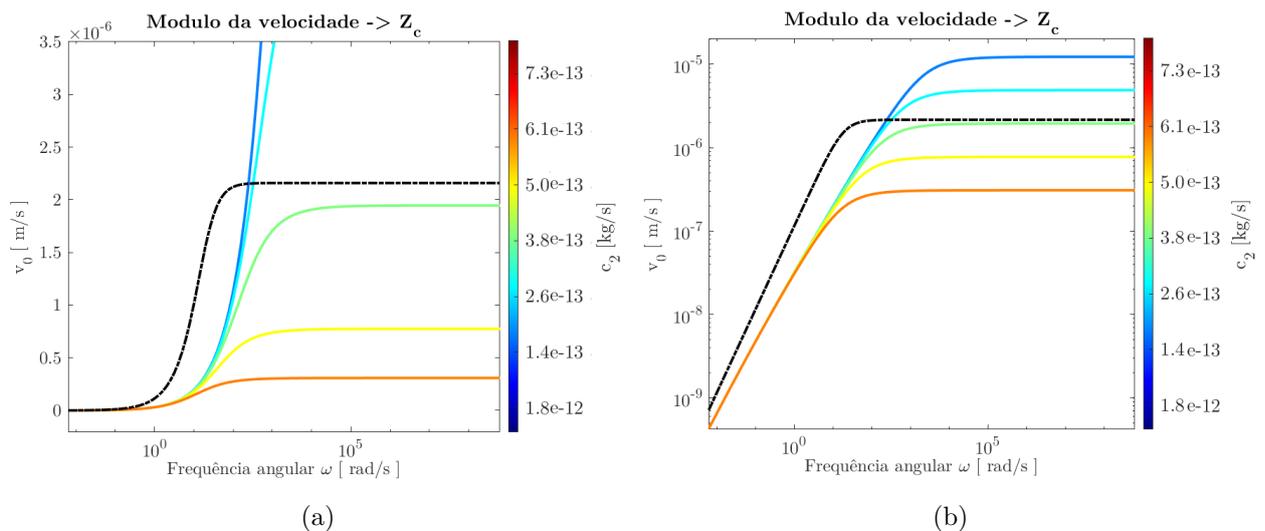


Figura 4.16: Parte real (a) e imaginária (b) do modelo Z_c , analisando-se a velocidade em função da frequência para diferentes valores de c_2

O gráfico da velocidade em função da frequência para diferentes valores de c_2 do modelo Z_c é representado pelas figuras 4.16 (a) e 4.16 (b). Se comparadas com as figuras do módulo da velocidade variando c_2 do modelo Z_a , ou seja, as figuras 4.4 (a) e 4.4 (b), nota-se pouca diferença. Contudo, comparando 4.4 (a) com 4.16 (a), fica claro que, quando não há a inclusão do efeito de superfície no modelo, a velocidade cresce rapidamente para valores ligeiramente menores de frequência, quando comparadas às curvas do modelo Z_c .

Esse resultado é visto também quando é feito um paralelo entre as figuras 4.4 (b) e 4.16 (b), uma vez que, no modelo simples, o pico de velocidade é atingido para um intervalo de frequência relativamente menor quando não é considerada a influência de c_1 .

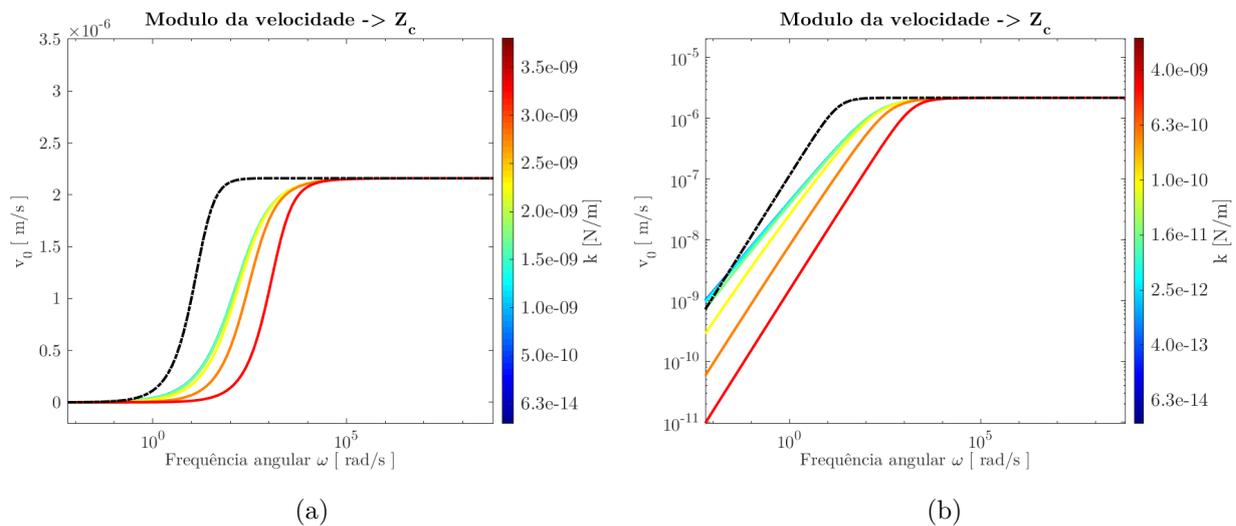


Figura 4.17: Parte real (a) e imaginária (b) do modelo Z_c , analisando-se a velocidade em função da frequência, para diferentes valores de k .

No modelo Z_a , as curvas de velocidade se desenvolvem em função da frequência manifestando uma diferença, podendo ser diferenciadas umas das outras, como pode ser identificado na figura 4.5 (a). Com a inclusão do elemento de fase constante, no regime de baixas frequências, esse cenário se altera devido à contribuição significativa dos efeitos de superfície, levando a uma sobreposição das curvas de diferentes tonalidades em azul com a verde. Isso mostra que, para pequenos valores da constante elástica k , a velocidade se desenvolve de forma muito similar. Por outro lado, as curvas que representam valores elevados de k revelam praticamente o mesmo comportamento quando não havia c_1 . Ou seja, a curva da velocidade para valores grandes de k não se altera com a inclusão do termo de viscosidade complexa.

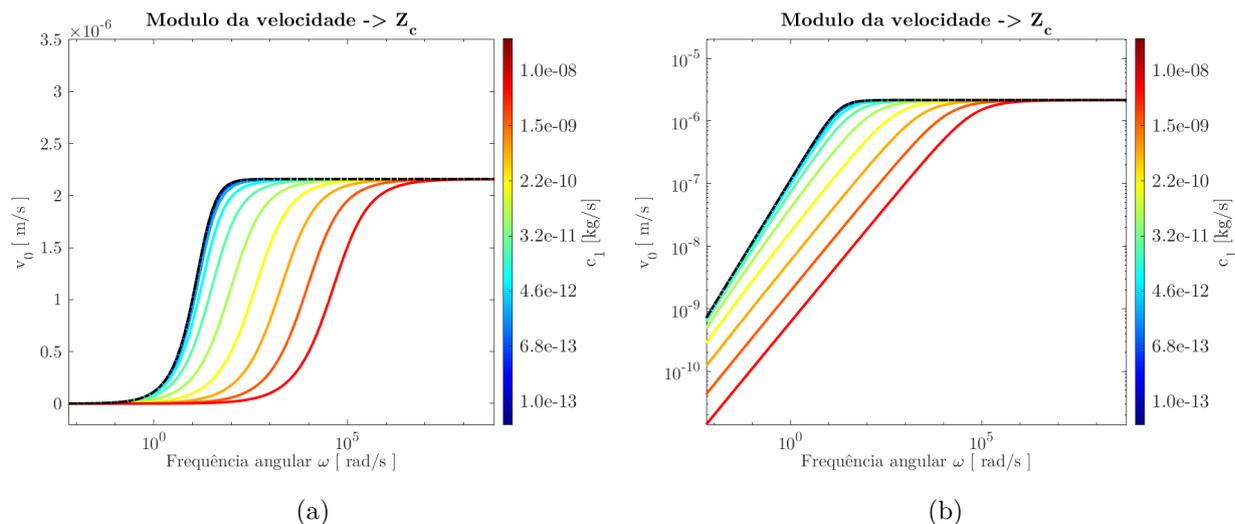


Figura 4.18: Parte real (a) e imaginária (b) do modelo Z_c , analisando-se a velocidade em função da frequência para diferentes valores de c_1

Como foi definido, o modelo Z_c leva em consideração a interação com a superfície. Isso significa que, no intervalo a baixas frequências, em que os fenômenos com o eletrodo e eletrólito predominam, a partícula não é livre para se mover, como no modelo simples Z_a . Portanto, embora as viscosidades não sejam equivalentes, o sistema pode ser entendido quando analisadas as curvas 4.9 (a) e 4.18 (a). Observe-se que, no primeiro caso, todas as curvas estão sobrepostas. Entretanto, analisando-se as curvas da figura 4.18 (a), é evidente que a partícula cria uma certa resistência a ganhar movimento à medida que o valor de c_1 é maior.

Em outras palavras, a viscosidade responsável por levar em consideração efeitos de superfície no modelo, quando possui um valor suficientemente pequeno, como é explícito na curva em azul escuro, praticamente não apresenta diferenças se comparada ao ajuste tracejado em preto. Já a curva em vermelho escuro mostra que a partícula altera seu estado de movimento em uma região de médias frequências. Ademais, considerando-se que a velocidade adquirida pelo íon tende a um valor de platô a altas frequências, compreende-se que são as curvas voltadas ao vermelho que precisam de maior frequência para atingirem tal pico de velocidade.

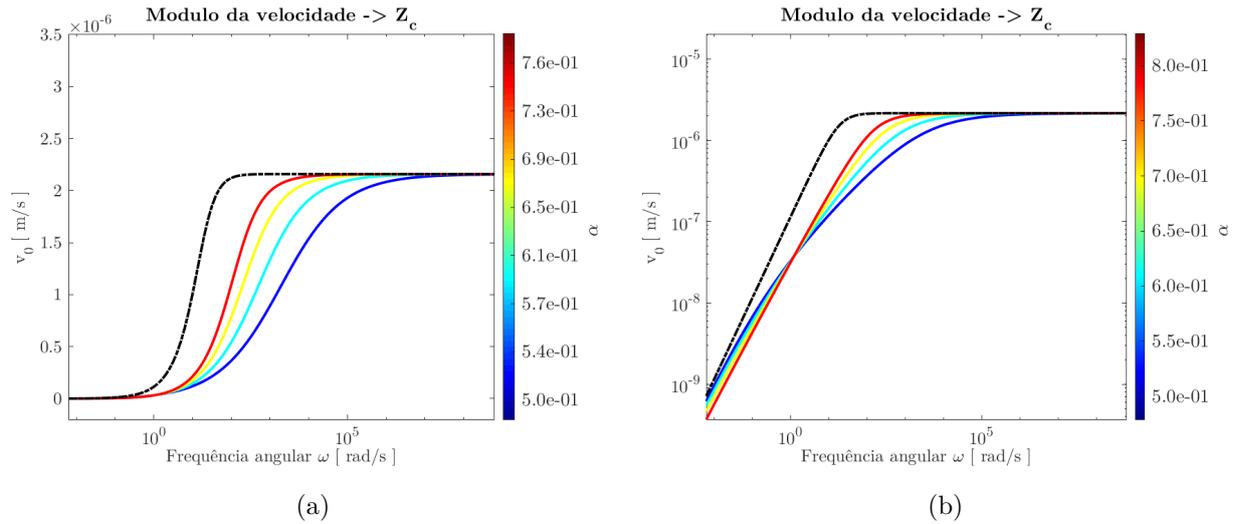


Figura 4.19: Parte real (a) e imaginária (b) do modelo Z_c , analisando a velocidade em função da frequência para diferentes valores de α

Como já apresentado, o elemento de fase constante tem, em sua formulação matemática, um expoente que permite atribuir interpretações distintas a ele. Para um valor de $\alpha = 1$ o comportamento do CPE é capacitivo. Já para $\alpha = 0$ a impedância do CPE atua como a de um resistor.

Como pode ser visto na figura 4.19 (a) e 4.19 (b) a curva azul escuro corresponde a $\alpha = 0,5$, revelando, portanto, um caráter mais resistivo comparado à curva em vermelho. Em contrapartida, a curva com maior valor do expoente, em vermelho, atinge o pico do módulo da velocidade para valores menores de frequência comparada às demais curvas.

4.4 Modelo Z_d

O modelo Z_d é o mais completo, em razão de conter as correções a baixas frequências, a inclusão da viscosidade complexa, os ajustes a altas frequências e o termo de interação entre o íon que oscila na superfície do eletrodo e o volume. Portanto, os gráficos desta seção são basicamente um recorte do modelo Z_c e Z_b juntos. Nessa perspectiva, serão utilizadas as equações

$$x_0 = \frac{qE_0}{m} \left\{ \frac{[\omega_0^2 - \omega^2 + (\gamma_2 + \gamma_1(i\omega)^{-\alpha})i\omega] + \omega_p^2}{[\omega_0^2 - \omega^2 + (\gamma_2 + \gamma_1(i\omega)^{-\alpha})i\omega] \cdot \omega_p^2} \right\}, \quad (4.10)$$

$$v_0 = i\omega \frac{qE_0}{m} \left\{ \frac{[\omega_0^2 - \omega^2 + (\gamma_2 + \gamma_1(i\omega)^{-\alpha})i\omega] + \omega_p^2}{[\omega_0^2 - \omega^2 + (\gamma_2 + \gamma_1(i\omega)^{-\alpha})i\omega] \cdot \omega_p^2} \right\}. \quad (4.11)$$

4.4.1 Deslocamento

Nas figuras 4.20 (a) e 4.20 (b), estão esboçadas as amplitudes do deslocamento em função das frequências contendo várias curvas para diferentes valores da viscosidade c_2 . À medida que as curvas se aproximam do limite entre baixas e frequências intermediárias, é possível notar uma distinção, pois a partir deste intervalo a parcela de c_2 influencia mais no deslocamento da partícula do que c_1 .

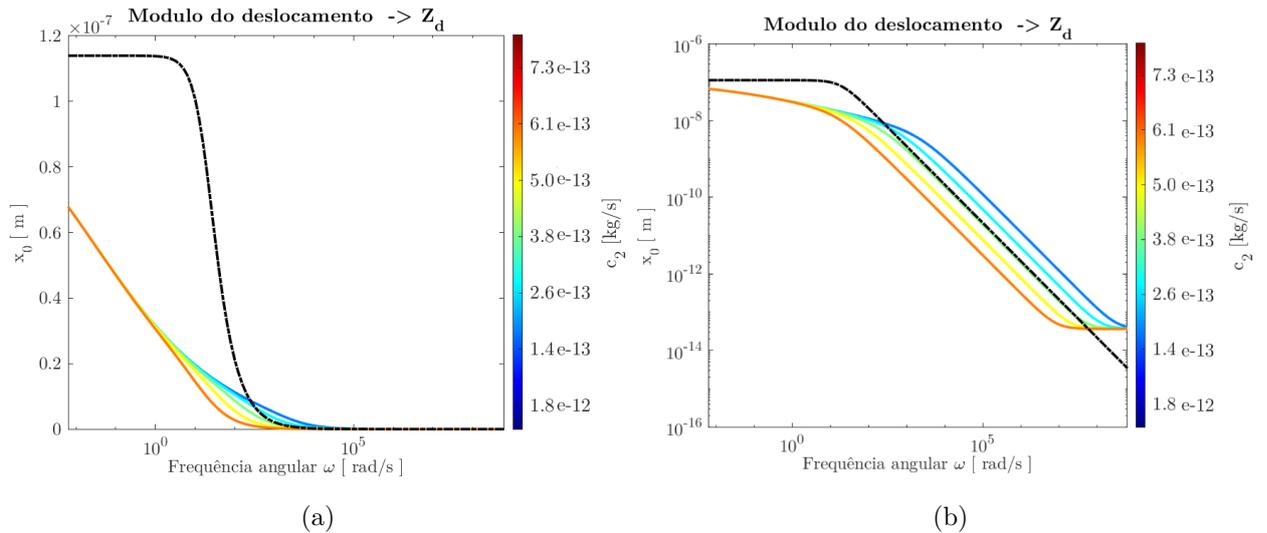


Figura 4.20: Parte real (a) e imaginária (b) do modelo Z_d , analisando-se o deslocamento em função da frequência para diferentes valores de c_2

Ademais, nota-se que a curva em azul decai mais suavemente se comparada à laranja,

uma vez que um meio menos viscoso permite uma menor redução do deslocamento do íon com o aumento das frequências. O estudo do parâmetro k é diretamente influenciado pelos efeitos de superfície a baixa frequência. Isso pode ser visto comparando-se as figuras 4.21 (a) e (b) com a 4.3 (a) e (b). Note-se que o valor da escala de k é o mesmo, contudo, a escala do deslocamento está diferente, dado que, neste caso, a do modelo completo é menor para permitir uma análise mais eficaz dos efeitos de superfície.

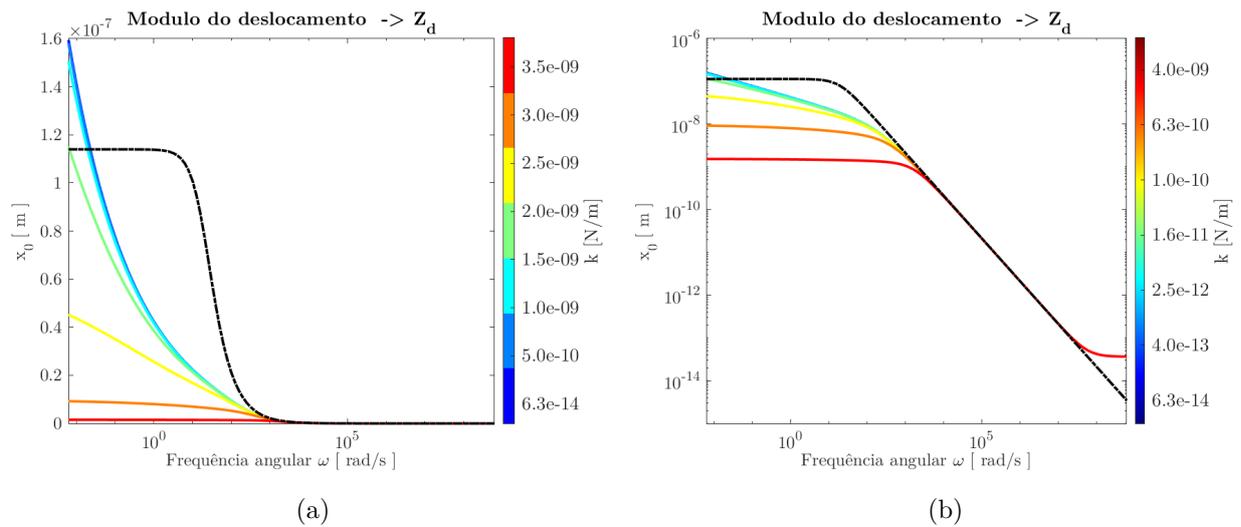


Figura 4.21: Parte real (a) e imaginária (b) do modelo Z_d , analisando-se o deslocamento em função da frequência para diferentes valores de k

A diferença é ressaltada nos gráficos de *loglog*, visto que a inclusão de c_1 tem maior influência nos valores de constante elástica menores, causando uma redução no módulo de deslocamento da partícula na região a baixas frequências. Ademais, com a adição do termo k_p , o deslocamento da partícula não tende a zero (independente do valor de k), estagnado em um regime não nulo, como fica evidente na figura 4.21 (b).

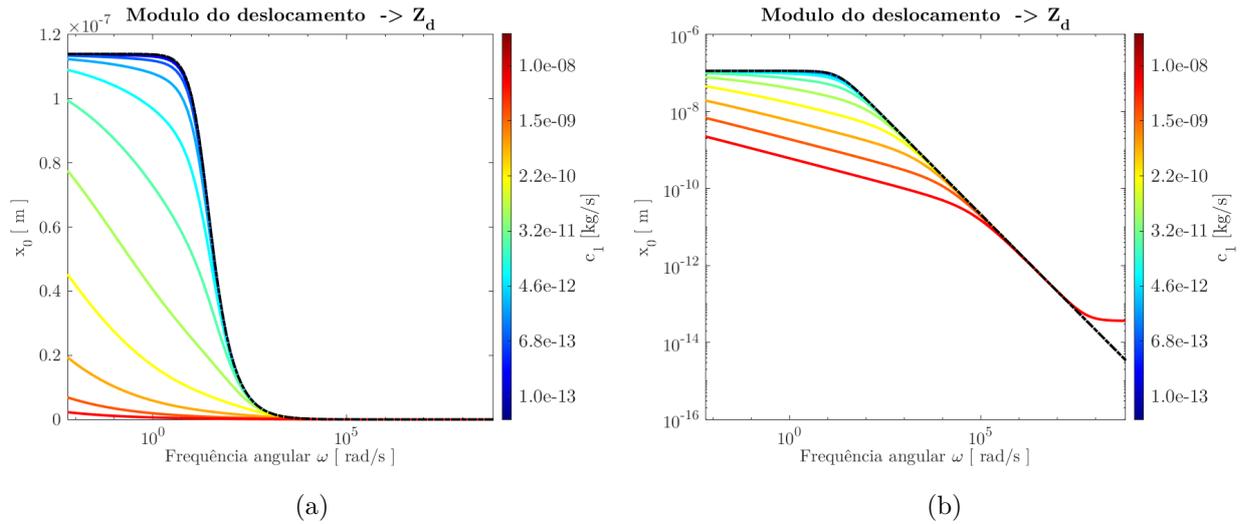


Figura 4.22: Parte real (a) e imaginária (b) do modelo Z_d , analisando-se o deslocamento em função da frequência para diferentes valores de c_1

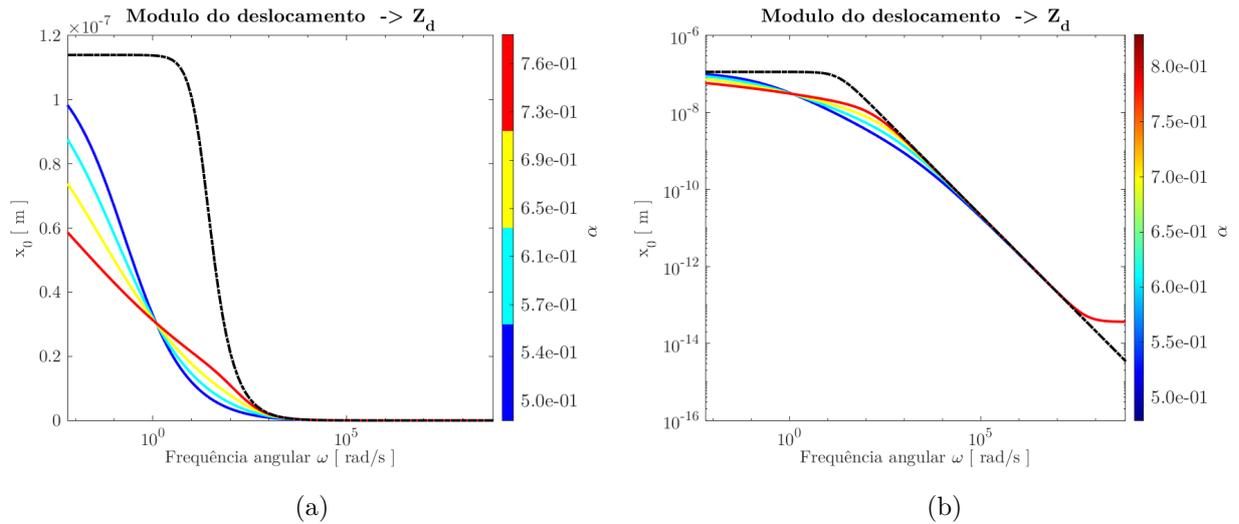


Figura 4.23: Parte real (a) e imaginária (b) do modelo Z_d , analisando-se o deslocamento em função da frequência para diferentes valores de α

Esse caso é análogo ao discutido na figura 4.15 (a) e (b). A única diferença é nas regiões de altas frequências, em que a inclusão de k_p não permite que o módulo do deslocamento convirja para zero, estabilizando-se em um valor de platô não nulo.

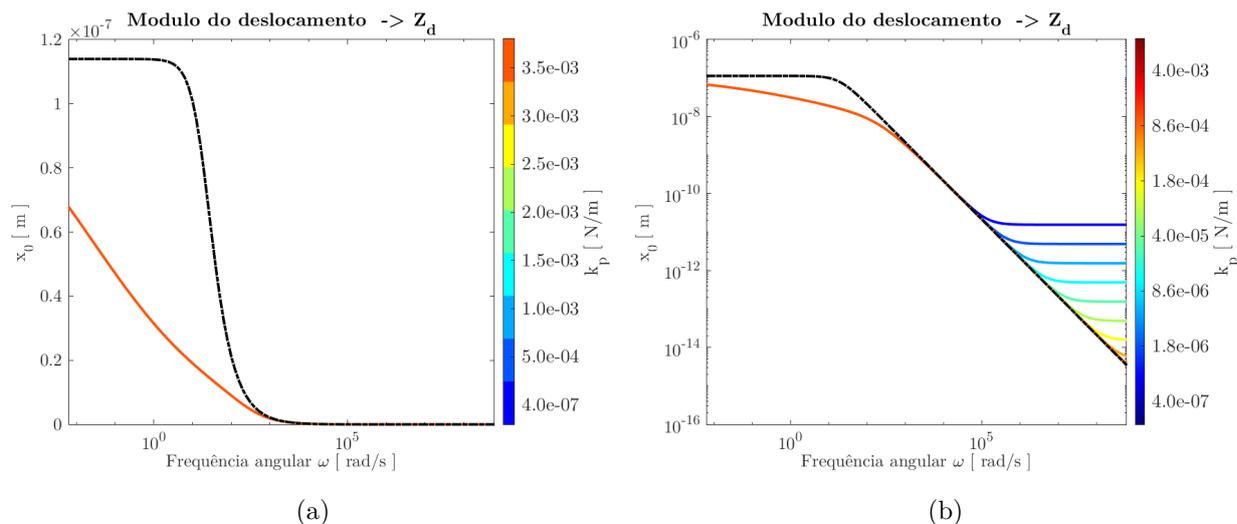


Figura 4.24: Parte real (a) e imaginária (b) do modelo Z_d , analisando-se o deslocamento em função da frequência para diferentes valores de k_p

O resultado obtido nas figuras 4.21 (a) e (b), quando comparado com o das figuras 4.8 (a) e 4.8(b), revela o mesmo aspecto a altas frequências. Entretanto, um comportamento novo surge no intervalo de baixas e intermediárias frequências, representado pela curva em laranja. Nessa situação, todas as curvas estão sobrepostas junto à laranja e não ao ajuste representado pela linha tracejada preta, como é mostrado na figura 4.8 (a). Esse resultado advém do fato de o modelo Z_d levar em consideração o termo de viscosidade c_1 . Dessa forma, mesmo que a análise seja do termo k_p , a influência da viscosidade complexa no modelo altera significativamente o comportamento do deslocamento a baixas frequências.

Na figura 4.24 (a), o módulo do deslocamento, mesmo para pequenos valores de ω , já começa reduzido e tende a diminuir de forma suave. Sugere-se então que a presença do efeito de superfície permite uma diminuição bem menos atenuada, diferente de quando o termo c_1 não está incluso e o módulo de deslocamento cai bruscamente com uma pequena mudança no valor de ω .

4.4.2 Amplitude da Velocidade

Com o intuito de analisar de forma mais detalhada o módulo da velocidade para diferentes valores de c_2 , faz-se um paralelo entre o modelo Z_a e o Z_d , de modo a permitir uma maior clareza sobre a influência de cada variável. No intervalo de baixas frequências, já é manifestada uma discrepância. Em valores próximos a 10^0 Hz, na figura 4.4 (a), as

curvas de c_2 crescem juntas ao ajuste de curvas. Por outro lado, na figura 4.25 (a), esse crescimento ocorre para valores de frequência mais elevados. Outrossim, o regime de platô para as curvas em verde e para as demais curvas com elevado valor de c_2 também atingem seus respectivos regimes de platô em valores de frequência maiores. A justificativa é a mesma apresentada para a figura 4.16 (a), isto é, a inserção de efeitos de superfície traz uma maior resistência ao movimento do íon, modificando o módulo da velocidade para valores de frequência acima de 10^1 Hz.

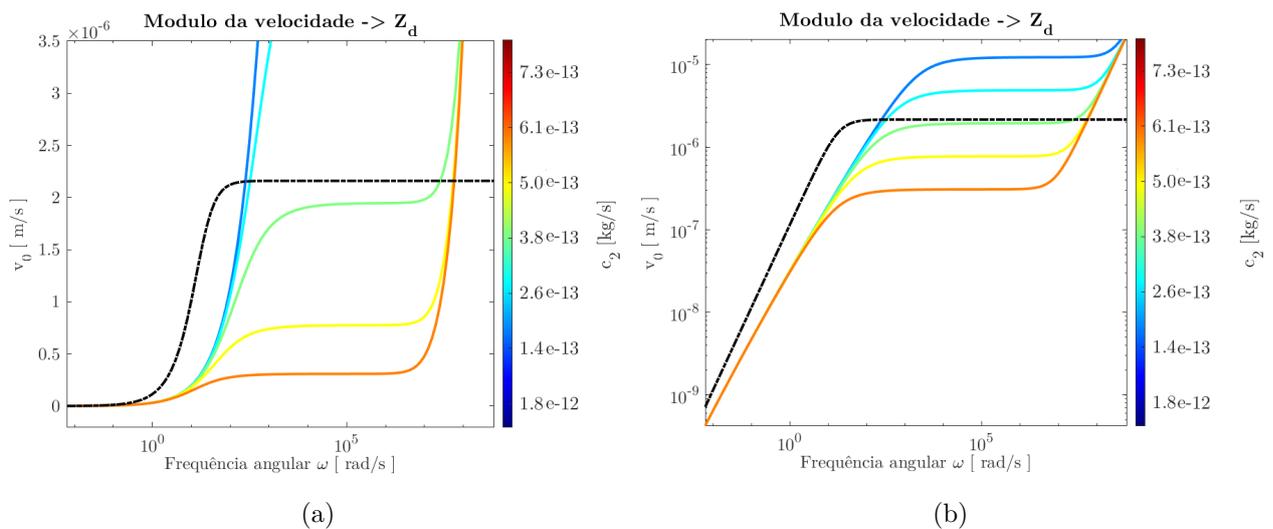


Figura 4.25: Parte real (a) e imaginária (b) do modelo Z_d , analisando-se a velocidade em função da frequência para diferentes valores de c_2

Além disso, quando comparado com o modelo Z_a , nota-se que a altas frequências, no modelo Z_d , a velocidade tende a aumentar de novo. Esse comportamento é atribuído a uma maior interação do íon oscilante com as partículas da amostra. Quando comparado aos modelos Z_a e Z_c , os quais não levam em consideração a contribuição de k_p , a velocidade se estabiliza, mantendo a região de platô.

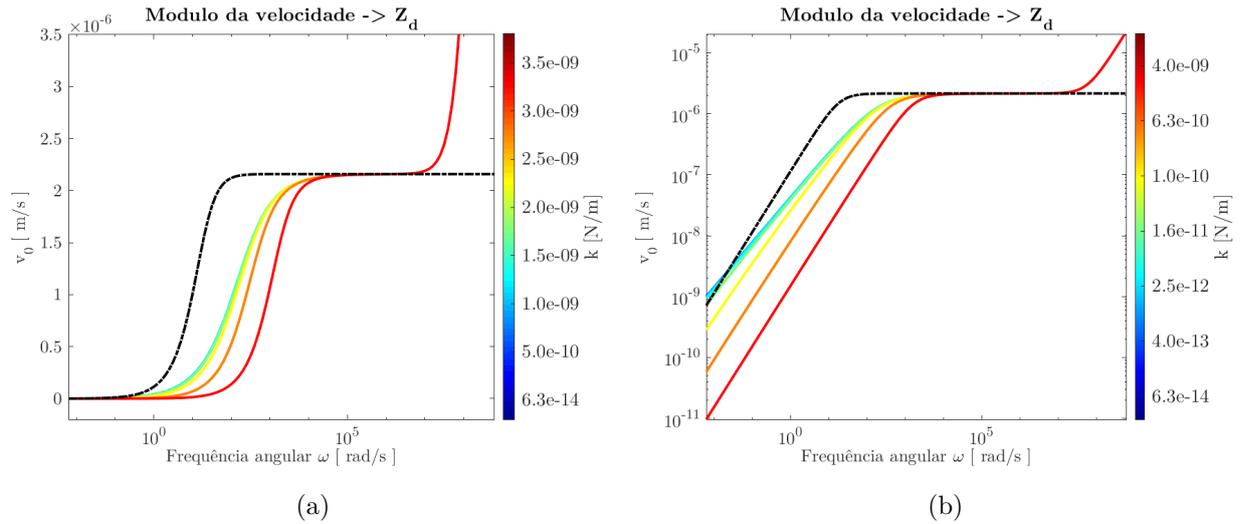


Figura 4.26: Parte real (a) e imaginária (b) do modelo Z_d , analisando-se a velocidade em função da frequência para diferentes valores de k

As figuras 4.26 (a) e (b) exibem os mesmos aspectos de análise da constante elástica para o modelo Z_c . A diferença é manifestada na região de altas frequências para ω , com a adição do termo k_p , que promove um segundo crescimento do módulo da velocidade. Isso pode ser constatado observando-se que não há curvas sobrepostas com a curva de ajuste, pois todas descrevem o mesmo comportamento, tanto para valores pequenos como para elevados da constante elástica k . Como foi estabelecido, a viscosidade representada pelo parâmetro c_1 reflete as reações de superfície entre a partícula e a superfície da placa eletrizada. Por ser uma viscosidade, quanto maior o seu valor, maior também será a resistência oferecida ao movimento. Dessa forma, a curva vermelha, na figura 4.27 (a), mostra que o módulo da velocidade começa a sofrer um aumento para frequências acima de 10^2 Hz. Por outro lado, a de cor azul começa a evoluir antes mesmo de 10^0 Hz. Já a figura 4.27 (b) mostra que a velocidade de platô é alcançada pelas curvas de menor valor de c_1 para frequências menores comparadas àquelas em laranja e em vermelho.

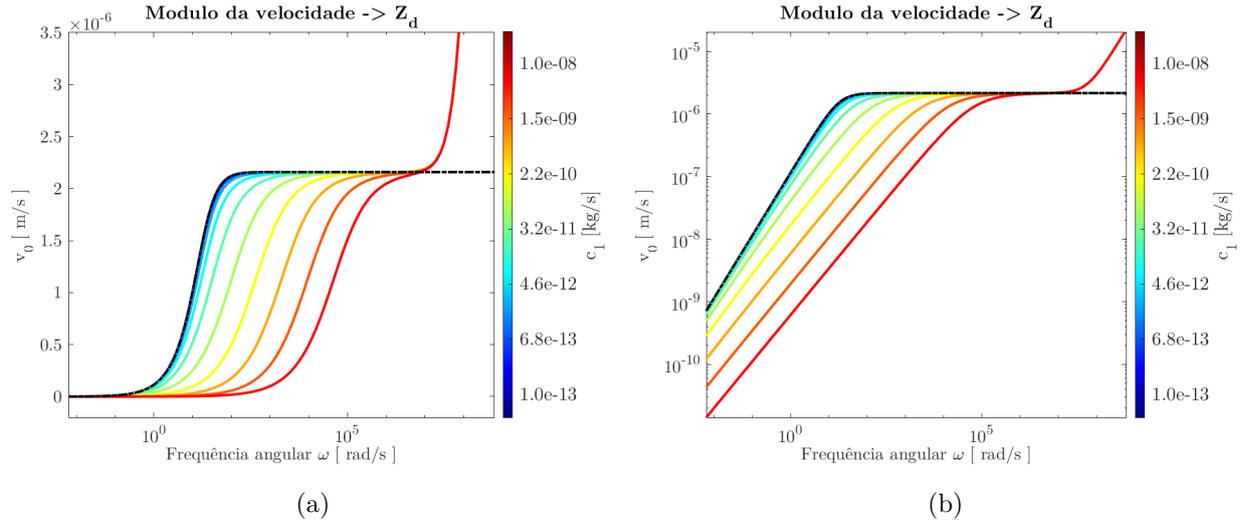


Figura 4.27: Parte real (a) e imaginária (b) do modelo Z_d , analisando-se a velocidade em função da frequência para diferentes valores de c_1

Ou seja, é necessário um aumento considerável da frequência para que a partícula que interage fortemente com o eletrodo eleve sua velocidade até uma região de platô. Além disso, devido à inclusão do termo k_p , todas as curvas tendem a aumentar a velocidade, mostrando que c_2 não influencia a altas frequências, apenas o elemento oscilante de interação com o volume.

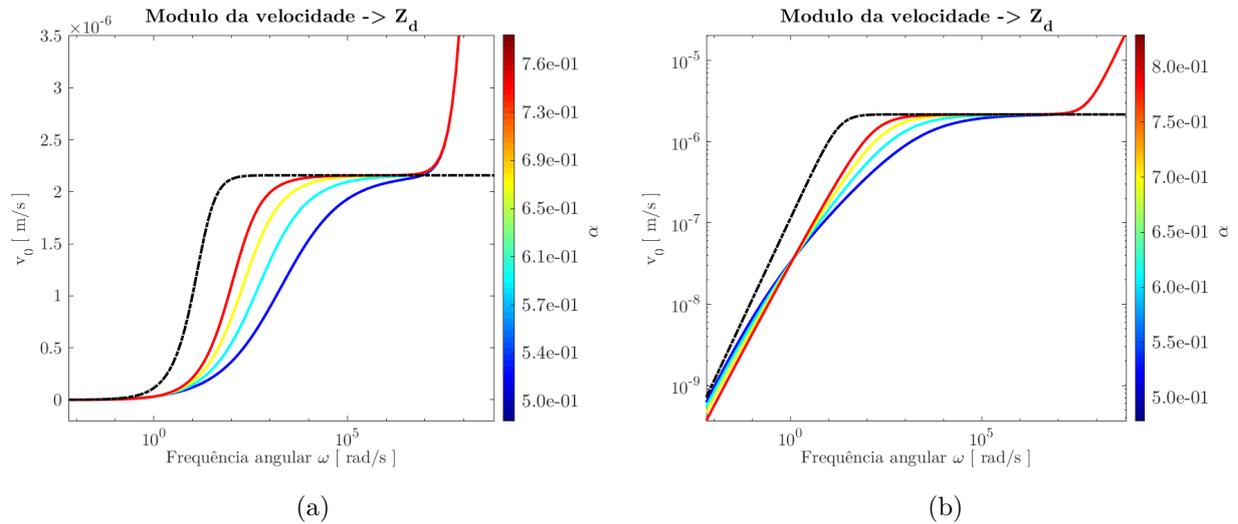


Figura 4.28: Parte real (a) e imaginária (b) do modelo Z_d , analisando-se a velocidade em função da frequência para diferentes valores de α

O coeficiente α define o caráter do elemento de fase constante, podendo ser ora mais resistivo, ora mais capacitivo ou mais indutivo. Na figura 4.28 (a), assim como na 4.19

(a), a evolução nos valores do coeficiente tende de um comportamento resistivo a um capacitivo. Logo, as curvas em azul escuro são aquelas para as quais $\alpha = 0,5$ e, portanto, o CPE desempenha um papel mais resistivo, se comparado ao que exibe a curva em vermelho. Conseqüentemente, a de menor valor de α mostra um crescimento do módulo da velocidade de forma mais prolongada em relação à frequência. Por outro lado, a curva vermelha cresce de forma abrupta entre 10^1 Hz e 10^2 Hz, atingindo primeiro a velocidade de platô. Esse comportamento pode ser identificado pela inclinação da reta vermelha, que é mais acentuada na figura 4.28 (b). Destaca-se também que, independentemente do valor atribuído a α , todas as curvas evoluem no intervalo de altas frequências.

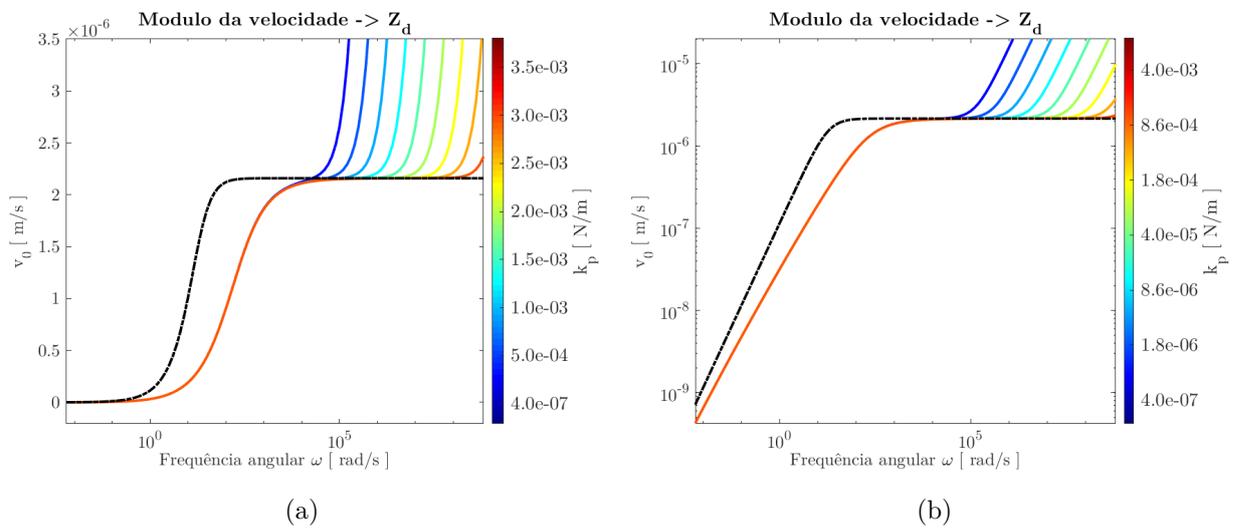


Figura 4.29: Parte real (a) e imaginária (b) do modelo Z_d , analisando-se a velocidade em função da frequência para diferentes valores de k_p

O termo de k_p atua no sistema no regime a altas frequências e, por esse motivo, as curvas seguem um comportamento gradativo de evolução em torno de valores próximos e maiores de 10^5 Hz. Caso não fosse considerada a influência de c_1 para baixas frequências, as curvas do módulo da velocidade deveriam seguir a linha escura tracejada até o início do regime de altas frequências, assim como é retratado na figura 4.11 (a). Entretanto, a figura 4.29 (a) mostra a curva em laranja e todas as outras sobrepostas, indicando que o módulo da velocidade é influenciado antes pelo termo de viscosidade complexa, até o valor de platô, no qual a predominância passa ser a do parâmetro k_p .

Capítulo 5

Modelo Mecânico: O Papel da Temperatura

A viscosidade é a propriedade de um fluido que determina sua resistência ao escoamento. Essa resistência é derivada do movimento das camadas internas do fluido. Como propriedade do material, a viscosidade varia com a temperatura. Para líquidos, o aumento da temperatura provoca uma diminuição da viscosidade [33–37].

O estudo da viscosidade deve ser entendido em dois tipos de fluidos: i) newtoniano, cuja viscosidade pode ser dinâmica ou cinética sem dependência do tempo (ou seja, a tensão de cisalhamento é constante e não muda quando uma força é aplicada, como acontece, por exemplo, com água ou leite); ii) não newtonianos, que são fluidos que não possuem viscosidade constante. Neste último caso, a expressão matemática para a viscosidade pode ser modificada em conformidade. Outrossim, eventualmente, pode ser remodelada por meio do cálculo fracionário ou de outros tipos de generalizações [38–43].

Uma vez que a temperatura também é uma variável relevante em um sistema físico que considera a ação da viscosidade, será feita uma expansão do modelo. Em outras palavras, além da impedância complexa depender da frequência, passará a ter como variável a temperatura. Para tal intento, as amostras utilizadas na análise da impedância ao variar a temperatura foram soluções salinas de cloreto de potássio (KCl) em três concentrações, $1mM$, $100\mu M$ e $10\mu M$. O intervalo de temperatura em que as medidas foram feitas foi de $20^{\circ}C$ a $50^{\circ}C$.

Para uma medida experimental realizada a uma temperatura de $25^{\circ}C$, dois parâmetros do modelo analisado já são pré-determinados: a massa hidratada m_H e o coeficiente de

amortecimento c_2 . Os demais parâmetros podem ser encontrados por meio de uma rotina de ajuste, utilizando o algoritmo genético, que mantém os parâmetros conhecidos fixos, obtém-se a quantidade de íons N , a constante de mola de superfície k , a constante de mola de interação com o volume k_p e o coeficiente de amortecimento anômalo c_1 . Os valores encontrados na rotina de ajuste para essas três concentrações da solução de KCl podem ser averiguados na tabela 5.1

Concentração [μM]	Temperatura [$^{\circ}C$]	N $\times 10^{15}$	k [N/m] $\times 10^{-11}$	k_p [N/m] $\times 10^{-6}$	γ	c_1 [kg/s] $\times 10^{-11}$	c_2 [kg/s] $\times 10^{-12}$
10^3	27,0	180,0	1,36	48,7	0,25	42,2	2,06
10^2	26,5	22	0,89	49	0,25	5,1	2,06
10^1	24,9	6,9	0,09	18	1,7	1,7	2,06

Tabela 5.1: Parâmetros obtidos no ajuste dos dados experimentais com o modelo Z_d , para soluções em temperatura próxima a $25^{\circ}C$, considerando a massa $m_H = 27,201 \times 10^{-26} kg$.

Em uma dada concentração, a variação da temperatura não altera as propriedades físicas da água e a quantidade de solução dentro do porta-amostra permanece constante. Ou seja, o número de portadores de carga dentro da solução permanece o mesmo. Dessa forma, uma vez encontrado o valor de N para uma temperatura, ele permanecerá o mesmo para as outras temperaturas.

Ademais, não é só o número de partículas que permanece inalterado com a variação da temperatura. O parâmetro relacionado à interação com o volume (k_p) permanece constante, posto que as partículas do volume que interagem com o íon oscilante são as mesmas, isto é, a quantidade de partículas contidas no volume da solução não muda com a temperatura. Logo, pode-se afirmar que a força que atua sobre o íon oscilante é a mesma. A outra variável que não se altera significativamente é o valor da constante da mola que liga a partícula ao eletrodo (k). Mesmo que a oscilação possa ser modificada devido à energia térmica, as constantes elásticas não são influenciadas pela temperatura.

O termo de viscosidade complexa, que descreve os efeitos de superfície, é escrito em termos de um expoente fractal γ . Esse parâmetro está relacionado ao quão rapidamente a contribuição do comportamento anômalo da viscosidade na impedância elétrica do sistema diminui com o aumento da frequência. Analisando-se o problema do ponto de vista da temperatura, o expoente γ não é alterado significativamente. O que se altera é

a amplitude da parcela da viscosidade anômala, desempenhada pelo parâmetro c_1 .

Dessa maneira, a atuação da variação da temperatura na impedância pode ser explicada pela variação de apenas dois parâmetros que estão relacionados à viscosidade na amostra. Trata-se das variáveis c_1 e c_2 . Os parâmetros N, k, k_p e γ do modelo teórico serão mantidos fixos na rotina de ajuste com os valores apresentados na tabela para cada concentração, a fim de ajustar as medidas experimentais realizadas nas diferentes temperaturas.

Isso foi confirmado ao realizar um “ajuste teste” mantendo-se os parâmetros m_H e N fixos na rotina de ajuste para cada concentração, e os outros parâmetros livres. Os valores encontrados para os parâmetros k, k_p e γ nas diferentes temperaturas oscilavam em torno do valor encontrado para uma temperatura fixa. Assim, foram conservados os valores encontrados nesses parâmetros para todo o intervalo de temperatura.

5.1 Ajuste Teórico do Modelo Mecânico

O primeiro passo será determinar o ajuste teórico dos dados experimentais utilizando-se o modelo completo Z_d , bem como os parâmetros que são influenciados pela temperatura. Para isso, a mesma análise será realizada no modelo Z_b , com o intuito de mostrar que, sem o termo de viscosidade complexa, a curva tem um bom ajuste. Serão utilizadas três diferentes concentrações: 1mM, 100 μ M e 10 μ M. Nos três cenários, fica evidente que o ajuste teórico teve um bom acordo com os dados experimentais. Os ajustes teóricos das figuras 5.1 (a) e (b), que descrevem o sistema com a concentração de 1mM, estão presentes no Apêndice B na tabela 5.3. Tanto a parte real como a imaginária mostram um bom ajuste com os dados experimentais. Nessa concentração, porém, as curvas teóricas da parte imaginária se mostram defasadas a partir de 10^4 Hz. Além disso, em torno de um valor de 10^4 Hz existe um pico característico das soluções mais concentradas que a curva teórica não pode caracterizar. Reduzindo a concentração para um valor de 100 μ M, ou seja, dez vezes menor do que a anterior, as curvas teóricas da parte real e da parte imaginária se ajustam bem em todo intervalo de frequência, como pode ser visto nas figuras 5.1 (c) e (d). Os dados do ajuste teórico da parte real e da parte imaginária da impedância constam do Apêndice B na tabela 5.4. Por fim, as figuras 5.1 (e) e (f) retratam a análise de menor concentração, cem vezes menor do que o primeiro caso.

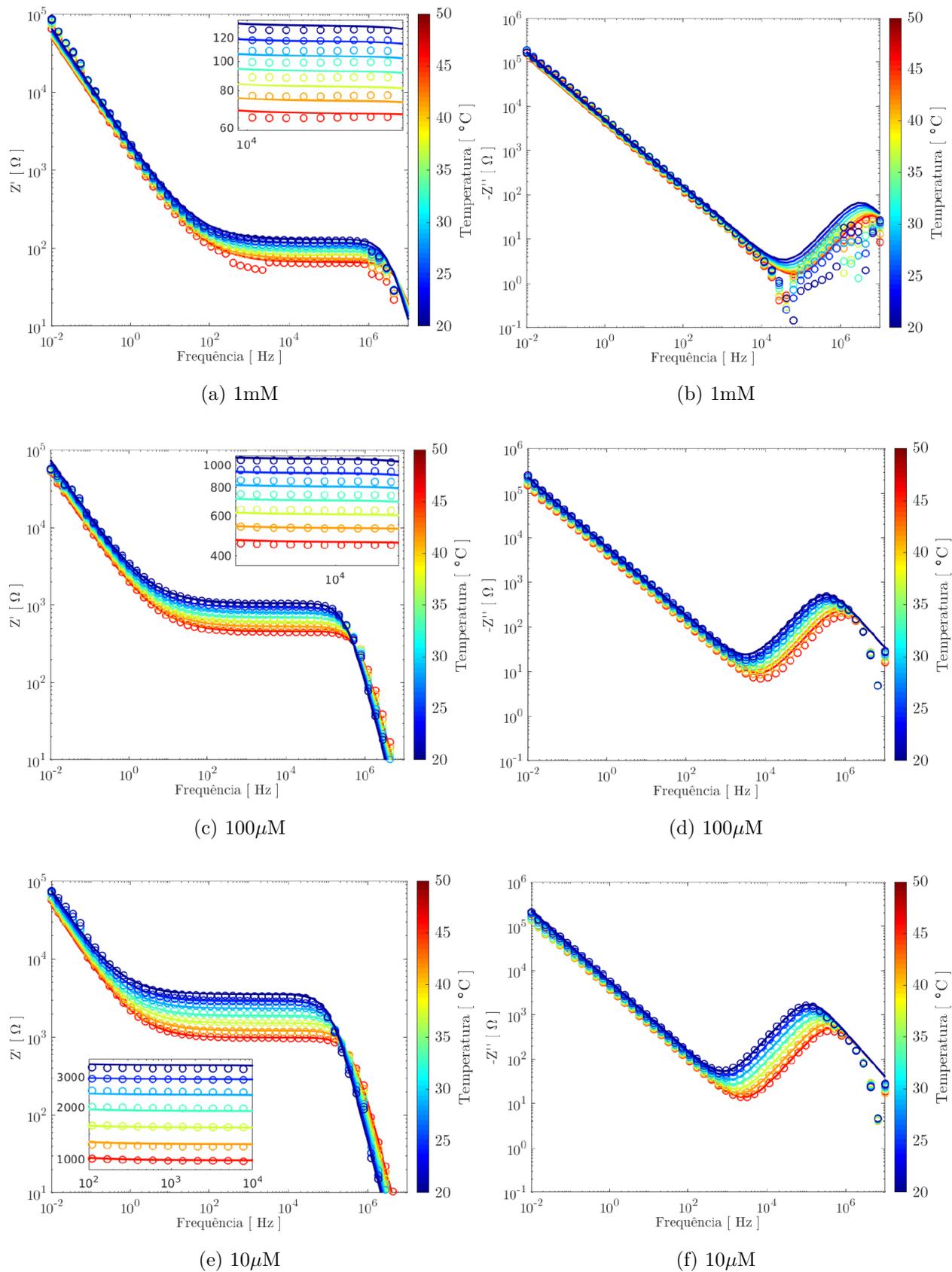


Figura 5.1: Ajuste teórico do modelo levando-se em conta a contribuição da temperatura para a solução concentrada (a) e (b) de 1mM, (c) e (d) de 100 μ M, (e) e (f) de 10 μ M

Assim como a concentração anterior, para $10\mu M$, é perceptível um bom ajuste teórico entre as curvas experimentais e teóricas. O valor dos parâmetros encontrados para a última concentração estão presentes na tabela 5.5 do Apêndice B. Algumas repostas podem ser obtidas comparando-se os gráficos nas três concentrações. Primeiramente, fica claro que, conforme a concentração diminui, o nível de platô de frequências intermediárias se eleva. Ademais, a diferença de nível entre as curvas de menor temperatura (em azul) para as de maior temperatura (em vermelho) apresenta uma discriminação maior à medida que a concentração diminui.

Outro resultado pertinente a essa análise é a correlação que o modelo mecânico tem com o modelo elétrico. Como já foi apresentado, a impedância elétrica é igual ao produto de um termo $\varphi_N = \frac{1}{N} \frac{d^2}{Q^2}$ pela amortância do sistema. Com isso, torna-se possível encontrar uma relação direta entre parâmetros de um modelo elétrico e mecânico, como mostra a tabela 5.6. Uma dessas relações é entre a resistência do meio R e o termo de viscosidade c_2 : $R = \varphi_N c_2$. Sabendo-se que a distância entre os eletrodos é de $d = 0,5\text{mm}$, então a resistência para a concentração de $1mM$ entre $22,7^\circ C$ e $46,8^\circ C$ varia de $R = 125,3\Omega$ a $R = 65,6\Omega$. Para a concentração de $100\mu M$, a resistência varia entre $R = 1003,2\Omega$ e $R = 399,5\Omega$ em um intervalo de temperaturas de $21,9^\circ C$ e $49,2^\circ C$. Na terceira conjuntura, em que foi usada uma concentração de $10\mu M$, à temperatura de $21,1^\circ C$, tem-se uma resistência de $R = 3453,3\Omega$ e, à $47,0^\circ C$, um valor de resistência igual a $R = 962,4\Omega$. Com isso, pode-se concluir que, quanto menor é a concentração, maior será o valor da variação da resistência, ou seja, o valor de platô.

5.2 Modelo Mecânico em Função da Temperatura

Na seção anterior, foram obtidas curvas teóricas por meio de uma rotina de ajuste para diferentes concentrações variando com a temperatura. O próximo passo agora é resolver esse problema de forma analítica, isto é, determinar uma expressão matemática para o modelo mecânico que dependa não somente da frequência, mas também da temperatura. A primeira alteração será nos coeficientes de amortecimento, anômalo e não anômalo, os quais passarão ser função da temperatura, ou seja, $c_1 \rightarrow c_1(T)$ e $c_2 \rightarrow c_2(T)$. Esses parâmetros estão relacionados à viscosidade do fluido; então, a viscosidade oriunda do modelo de impedância também será uma função da temperatura $\eta(T)$. Na literatura,

existem alguns modelos teóricos que explicam a viscosidade de fluidos em função da temperatura e que serão utilizados para comparar com a viscosidade obtida pelo modelo mecânico de impedância. Posteriormente, pretende-se reescrever o modelo mecânico de impedância com o termo explícito da temperatura.

A alteração da viscosidade de um fluido com o aumento da temperatura é bem conhecido. Um dos modelos de viscosidade que depende da temperatura é o modelo exponencial proposto por Reynolds. Em 1886, Osborne Reynolds buscou conhecer a viscosidade em função da temperatura e usou um decaimento exponencial para ajustar os dados experimentais disponíveis em um pequeno intervalo de temperatura [44, 45].

$$\eta(T) = \eta_0 e^{-\alpha t}, \quad (5.1)$$

em que η_0 é a viscosidade de referência e α é tida como a dependência da viscosidade com a temperatura. Sabendo-se que

$$\eta(\omega) = \eta_1 (i\omega)^{\gamma-1} + \eta_2, \quad (5.2)$$

teremos:

$$\eta(\omega) = \frac{c_1}{6\pi r} (i\omega)^{\gamma-1} + \frac{c_2}{6\pi r}. \quad (5.3)$$

Escrevendo o modelo completo:

$$\eta(\omega, T) = \eta_1(T) (i\omega)^{\gamma-1} + \eta_2(T). \quad (5.4)$$

Reescrevendo a expressão da seguinte forma

$$\eta(\omega, T) = \left[A_1 e^{-\frac{T}{T_0}} + A_2 \right] (i\omega)^{\gamma-1} + \left[A_3 e^{-\frac{T}{T_0}} + A_4 \right]. \quad (5.5)$$

Fazendo a substituição:

$$\eta = \frac{c}{6\pi r} \rightarrow A = \frac{\tau}{6\pi r}. \quad (5.6)$$

Obtém-se

$$\tau(\omega, T) = \left[\tau_1 e^{-\frac{T}{T_0}} + \tau_2 \right] (i\omega)^{\gamma-1} + \left[\tau_3 e^{-\frac{T}{T_0}} + \tau_4 \right]. \quad (5.7)$$

A equação 5.7 pode ser simplificada como:

$$\tau(\omega, T) = \tau_A(T)(i\omega)^{\gamma-1} + \tau_B(T), \quad (5.8)$$

em que:

$$\tau_A(T) = \tau_1 e^{-\frac{T}{T_0}} + \tau_2, \quad (5.9)$$

$$\tau_B(T) = \tau_3 e^{-\frac{T}{T_0}} + \tau_4. \quad (5.10)$$

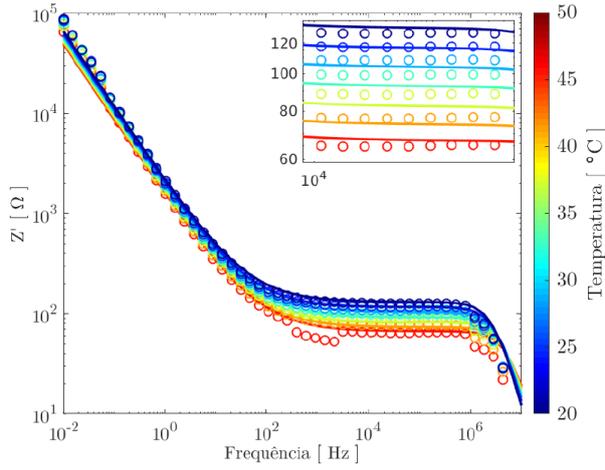
Dessa forma, pode-se reescrever o modelo completo de impedância, $Z_a(\omega)$, agora com a dependência explícita da temperatura:

$$O(\omega, T) = i\omega m_H + \tau(\omega, T) + \frac{k}{i\omega}, \quad (5.11)$$

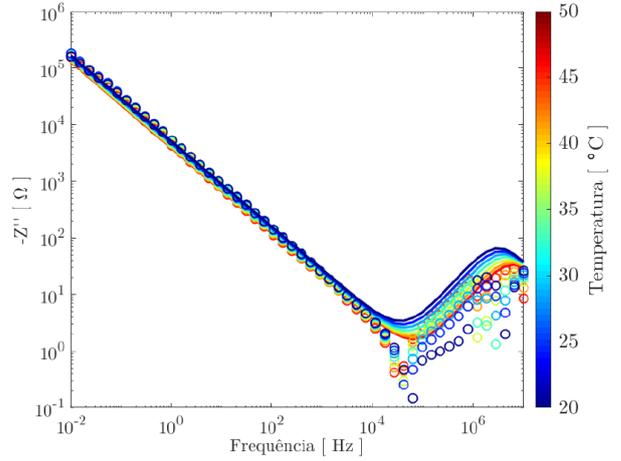
$$P(\omega, T) = \frac{1}{O(\omega, T)} + \frac{i\omega}{k_p}, \quad (5.12)$$

$$Z(\omega, T) = \frac{1}{P(\omega, T)}. \quad (5.13)$$

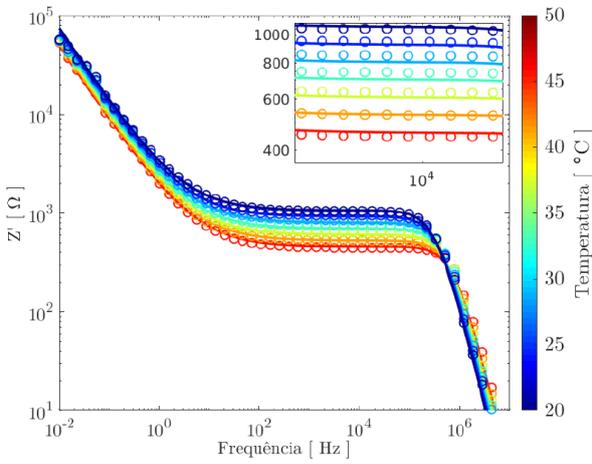
Note que o modelo mecânico, que depende apenas da frequência, tem o termo da viscosidade dividido em duas partes: uma linear, que representa a viscosidade do meio c_2 , e uma complexa c_1 . Analisando a expressão 5.11 e a equação 3.52, fica evidente que existe uma troca do termo $c^* = c_1(i\omega)^{-\alpha} + c_2$ por um outro parâmetro τ^* que depende de $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$ e T_0 . A princípio, essa troca não parece ser adequada, uma vez que, de dois parâmetros, passam a ser cinco. Entretanto, escrevendo a amortância em função de τ^* , esses novos termos são constantes a variadas temperaturas, e uma vez pré-determinados torna-se possível obter o espectro de impedância para outras temperaturas, modificando apenas o valor de T no modelo da expressão 5.13.



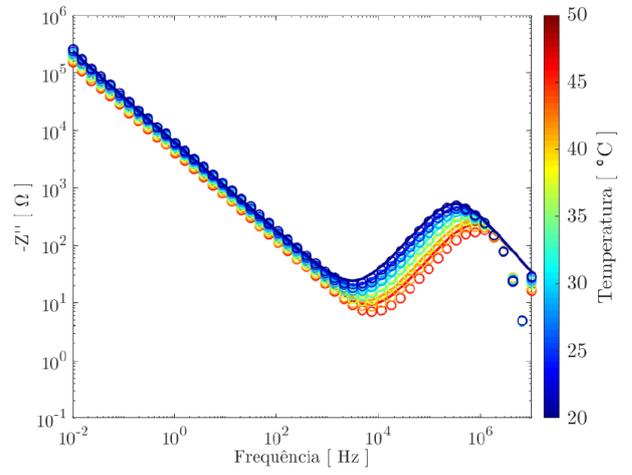
(a) 1mM



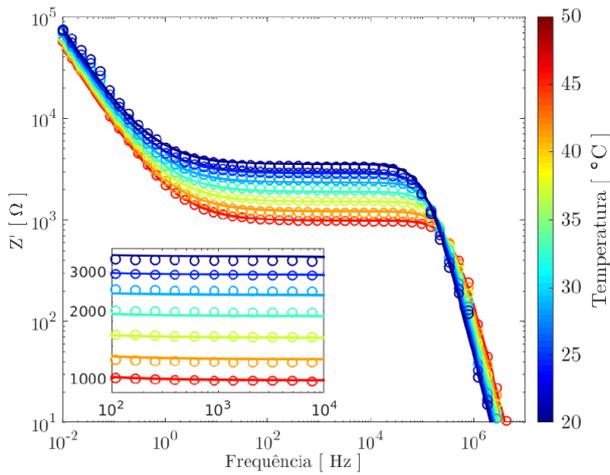
(b) 1mM



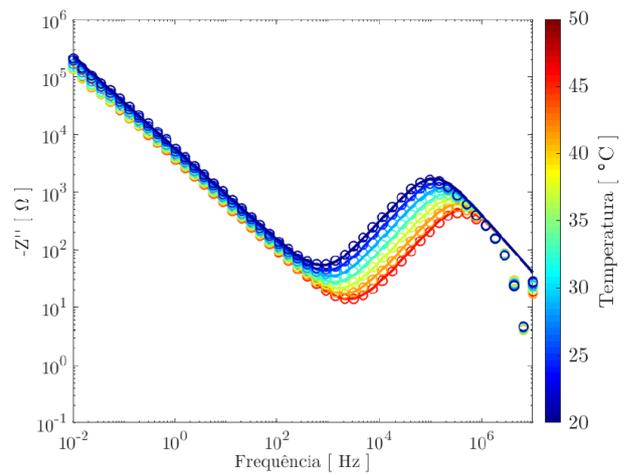
(c) 100μM



(d) 100μM



(e) 10μM



(f) 10μM

Figura 5.2: Ajuste teórico do modelo $z(\omega, T)$ para a solução concentrada (a) e (b) de 1mM, (c) e (d) de 100μM, (e) e (f) de 10μM

As figuras 5.2 (a), (c) e (e) caracterizam a parte real da impedância; já as figuras (b), (d) e (f) descrevem a parte imaginária da impedância. Todas elas mostram um ótimo acordo com os dados experimentais, revelando um comportamento similar àquele obtido na seção 3.3. Os parâmetros do modelo mecânico em função da temperatura para as três concentrações estão presentes na tabela 5.2

Parâmetros	1mM	100 μ M	10 μ M
$\tau_1[kg/s]$ $\times 10^{-11}$	38,19	6,29	2,44
$\tau_2[kg/s]$ $\times 10^{-11}$	19,25	2,26	0,92
$\tau_3[kg/s]$ $\times 10^{-12}$	4,56	4,73	6,98
$\tau_4[kg/s]$ 13	0	0	0
$T_0[^\circ C]$	35,79	32,4	20,4
$k[N/m]$ $\times 10^{-12}$	13,6	8,9	0,9
$k_p[N/m]$ $\times 10^{-6}$	48,7	48,9	1,8
N $\times 10^{15}$	180	22,0	6,9
γ	0,25	0,25	0,21

Tabela 5.2: Parâmetros de ajuste obtidos por meio da expressão 5.13

Portanto, a eficiência do ajuste teórico obtido com a expressão 5.13 permanece muito boa, como a do modelo Z_d . Todavia, a principal vantagem é que, uma vez obtidos os parâmetros de ajuste para uma temperatura da solução, é possível também obter para outras temperaturas somente alterando a variável referente à temperatura. O resultado obtido estendendo-se o modelo mecânico de uma função que dependia apenas da frequência para uma nova função de duas variáveis, dependendo também da temperatura, possui um forte embasamento da equação de Reynolds - proposta na literatura para descrever a

viscosidade de fluidos em função da temperatura.

Considerações Finais

Interpretar dados de espectroscopia de impedância por meio de um novo modelo teórico foi o objetivo desse trabalho. Inicialmente, foi estudado um dos modelos mais conhecidos na literatura para interpretar dados experimentais de espectroscopia de impedância, o elétrico. Composto por uma associação de resistores, capacitores e indutores, esses elementos passivos em conjunto devem fornecer uma resposta de impedância equivalente àquela medida em laboratório. Além disso, é agregado outro componente, denominado elemento de fase constante (CPE), com o papel de trazer um bom ajuste das curvas teóricas em relação às experimentais. A impedância que o CPE representa tem o objetivo de caracterizar os efeitos na superfície e, matematicamente, é escrita em termos de uma lei de potência fracionada para a frequência.

Em 2006, Sanabria e Miller investigaram a espectroscopia de impedância do ponto de vista da condutividade de determinadas substâncias. Os autores observaram um efeito de relaxação no regime de baixas frequências. Além disso, notaram que o esboço da parte imaginária da condutividade complexa em função da frequência possuía a mesma configuração de uma curva de um oscilador harmônico amortecido e forçado. A partir dessa nova abordagem, o sistema eletrodo-eletrólito poderia ser interpretado como íons oscilando próximos à placa condutora, executando um movimento harmônico amortecido e forçado. Porém, essa aproximação teórica por si só não correspondeu completamente aos dados experimentais. Então, os autores propuseram uma estratégia para melhorar o modelo mecânico e, ao invés de considerarem o movimento de um único tipo de íon, deveriam ser levados em conta íons positivos e negativos na solução, ou seja, a analogia mecânica passou a ser um modelo multicomponente. Entretanto, mesmo que a modificação proposta pudesse trazer um bom acordo com as curvas experimentais, restava ainda explicar o comportamento a baixas frequências.

Nessa perspectiva, Silva e colaboradores [18] fizeram uma remodelagem do primeiro

modelo do oscilador harmônico. Primeiramente, foi implementado um termo de viscosidade que depende da frequência, baseado na ideia do movimento difusivo de íons nas vizinhanças do eletrodo. Utilizando a relação de Einstein-Smoluchowski, foi possível obter uma relação direta entre a viscosidade e o coeficiente de difusão. Logo, assim como no modelo do CPE, as principais variações da resposta da impedância ocorreram próximas à interface, onde a viscosidade aumenta devido ao acúmulo de partículas, diferente do restante do volume. A interpretação desse termo de viscosidade, constituído por uma parcela difusiva e outra linear, tem como correspondente com o modelo elétrico o elemento de fase constante. Ademais, para trazer uma melhor interpretação a altas frequências, foi adicionado na equação da amortância o parâmetro k_p , que pode ser interpretado como a interação do íon oscilante com as partículas do volume da amostra. Assim como o termo modificado da viscosidade, a constante elástica k_p adicionada tem seu análogo do modelo elétrico como um capacitor geométrico para justificar as variações no regime de altas frequências.

Dessa forma, com o modelo mecânico completo, fez-se ainda um estudo sobre o comportamento cinético da partícula. No entanto, para essa análise, foi considerada apenas a solução transiente do sistema, uma vez que a solução permanente nada tem a contribuir para o comportamento periódico da partícula. Com isso, foi possível analisar o comportamento da função $x(t)$ e $v(t)$ da partícula, nos regimes de baixas, médias e altas frequências, como se mostra na Fig 5.3.

Fazendo uma comparação entre as curvas da amplitude de velocidade e da posição para o modelo mais completo Z_d , junto ao primeiro e mais simples, o Z_a , algumas respostas podem ser obtidas. Num primeiro momento, observa-se que, na linha sólida em preto, a amplitude de deslocamento começa a diminuir depois de um determinado intervalo de frequência, em torno de 10^0 Hz. Essa resposta é diferente da linha sólida em azul, a qual já inicia com um comportamento suave ao longo do aumento da frequência, caindo abruptamente a partir de 10^2 Hz, junto com a linha sólida preta. Esse diferente aspecto é explicado mediante a inclusão da viscosidade, que depende da frequência, promovendo uma queda de amplitude, no intervalo de baixas frequências para a partícula que está oscilando na superfície. Próximo ao valor de 10^4 Hz, as linhas passam a ser sobrepostas, divergindo seu comportamento no intervalo de altas frequências. Quando a amplitude de deslocamento tende a valores extremamente baixos para o modelo simples, o deslocamento

cai de forma assintótica e para o modelo completo, decresce de forma diferente.

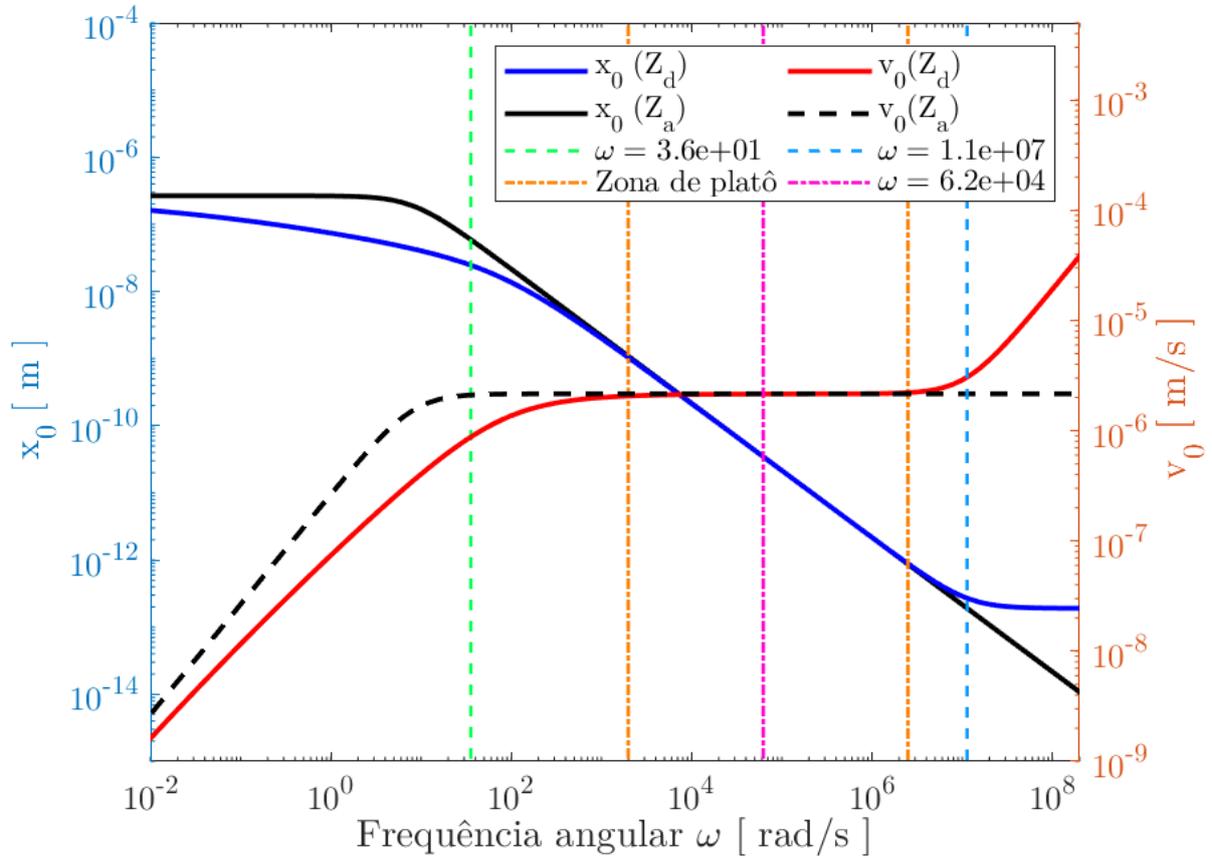


Figura 5.3: Esboço da amplitude de deslocamento e amplitude de velocidade em função da frequência

Observando agora as curvas da velocidade, percebe-se que a presença da viscosidade em função da frequência no modelo Z_d influencia o crescimento da velocidade no intervalo de baixa frequência, como mostra a linha sólida em vermelho. Isso pode ser constatado ao se fazer um comparativo com a curva da velocidade para o modelo simples, descrito pela linha tracejada em preto. Nota-se, portanto, uma diferença de valores que tende a aumentar até o regime de platô. Assim como as curvas da amplitude do deslocamento, as da velocidade exibem uma diferença na região de altas frequências, tendo a amplitude de velocidade do modelo Z_a um comportamento linear, enquanto a do modelo completo tende a aumentar devido à contribuição da constante elástica k_p . Vale ressaltar que, sob a ótica do modelo elétrico, a Eq. (2.6) é modificada com a adição do termo de corrente de deslocamento à corrente de deslocamento total, modificando à parte imaginária da admitância quando a permissividade é cerca de $80\epsilon_0$, a partir de 10 Mhz. Com essa

inclusão, o comportamento à baixas frequências não é alterado, bem como o seu análogo mecânico, uma vez que contabiliza na precisão da resposta à altas frequências, assim como contribuição do parâmetro k_p para o modelo mecânico.

Uma observação importante a ser feita é que a Fig 5.3 revela um comportamento intrínscico do íon oscilante na superfície. Na região de baixas frequências, a partícula possui baixa velocidade e, por se movimentar menos, é pouco afetada pela força viscosa, propiciando uma alta amplitude. Com o aumento da frequência, a partícula passa a receber maior influência da força dissipativa, atingindo o valor de platô para a velocidade. Portanto, para frequências entre 10^4 Hz e próximas a 10^8 Hz, a velocidade não se altera. Por outro lado, a amplitude de deslocamento continua a diminuir, até que a velocidade tende a crescer novamente e seu deslocamento começa a se estabilizar. Portanto, é válido dizer que o íon, a baixas frequências, tem um alto grau de translação em torno da posição de equilíbrio. Por outro lado, a altas frequências, a dinâmica da partícula passa a ter um caráter vibracional, ou seja, o íon oscila com uma alta frequência em uma pequena amplitude de deslocamento.

Uma outra novidade deste modelo foi a inclusão de uma nova variável, a temperatura. Por meio de uma rotina de ajuste para amostras experimentais de cloreto de potássio a três diferentes concentrações, foram mantidos todos os parâmetros mecânicos do sistema livres, e estes foram analisados para diferentes valores de temperatura. Com isso, notou-se que apenas os termos de viscosidade c_1 e c_2 sofriam alteração. Na sequência, mantendo um valor fixo para os termos k , k_p e α , foi possível descrever a impedância do sistema em função da temperatura. A partir da necessidade de definir uma nova face para a expressão da impedância, utilizou-se um dos modelos mais conhecidos na literatura, o qual é capaz de descrever a viscosidade em função da temperatura: trata-se do modelo de Reynolds. Isso permitiu estender o modelo mecânico como já era conhecido em função da frequência, para uma impedância que depende da frequência e da temperatura. Ao utilizar essa nova expressão matemática, pôde-se obter um ajuste teórico excelente em relação aos dados experimentais. Ademais, uma vez obtidos os parâmetros de ajuste para uma temperatura da solução, constatou-se ser possível obter esses dados para outras temperaturas, somente alterando a variável referente à temperatura.

Perspectivas

Neste trabalho, uma comparação detalhada entre as predições do modelo eletromecânico com os resultados obtidos com circuitos elétricos, contendo ou não elementos de fase constante foi realizada, evidenciando as potencialidades do modelo proposto na análise dos dados de impedância de vários sistemas. Em particular, o modelo eletromecânico mostrou-se bastante útil na descrição dos dados nas regiões de baixa e alta frequência. Uma comparação detalhada deste modelo com os modelos difusivos como os modelos PNP usual e anômalo (que emprega o cálculo fracionário na descrição da difusão anômala) é uma das mais promissoras perspectivas de futuros desenvolvimento das análises que aqui apresentamos e deve ser a próxima etapa de nossa pesquisa.

Por fim, vale a pena insistir no fato de o modelo completo discutido no trabalho ser ainda testado na análise de muitos outros sistemas complexos cuja resposta de impedância geralmente apresenta um rico e variado - e, por conseguinte, desafiador - comportamento com a frequência, incluindo uma necessária dependência com a temperatura.

Apêndice A - Descrição

Experimental

Nas análises deste trabalho, foram utilizadas medidas experimentais de EI de soluções salinas realizadas no Laboratório de Fluidos Complexos, do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá. Este apêndice apresentará como foram realizadas as medidas experimentais. O aparato experimental utilizado na realização das medidas foi composto por dois eletrodos de aço inoxidável, em que a placa superior possui uma área de $7,07\text{cm}^2$, já o eletrodo inferior possui uma área de $3,14\text{cm}^2$. Vale salientar que, em torno deste último, há um invólucro, feito do mesmo material que os eletrodos, com o propósito de manter a solução confinada entre as duas superfícies condutoras. Além disso, ele dispõe de duas entradas que permitem a passagem de um fluxo líquido pelo seu interior, destinadas ao preparo de medidas em função da temperatura. Para diminuir o efeito de borda devido ao campo elétrico dos eletrodos, o anel de guarda é colocado em torno do eletrodo inferior. A figura 5.4 ilustra o porta-amostra usado nas medidas experimentais deste trabalho.

O equipamento utilizado foi um analisador de impedância SOLARTRON 1260, em que a frequência da tensão aplicada nos eletrodos do porta-amostra foi de 10^{-2}Hz a 10^7Hz , e a amplitude da diferença de potencial aplicada foi de $V = 20\text{mV}$.

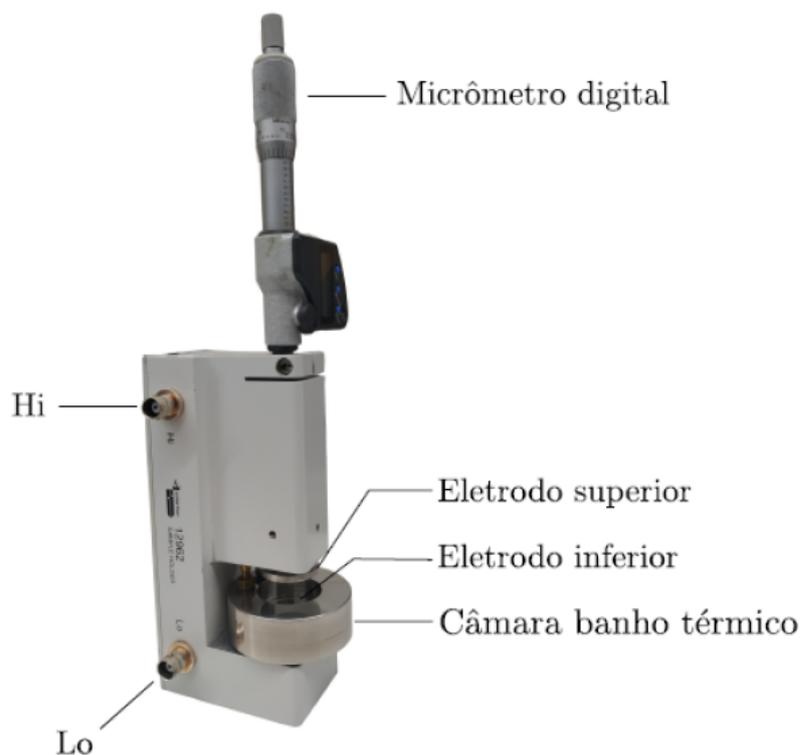


Figura 5.4: Célula eletrolítica usada para medidas experimentais de espectroscopia de impedância.

Durante as medidas experimentais, os eletrodos foram mantidos a uma distância de $d = 0,5\text{mm}$, determinada por um micrômetro digital fixo na base do porta-amostra. As amostras medidas foram realizadas em três concentrações de KCl, diluídas em água mili-Q, são elas: 1mMol/L , $100\mu\text{Mol/L}$ e $10\mu\text{Mol/L}$. Para cada concentração de solução salina, foram feitas várias medidas em diferentes temperaturas, proporcionadas pelo banho térmico da marca BROOKFIEL, TC-502, com precisão de $0,01^\circ\text{C}$, acoplado ao porta-amostra. O intervalo medido foi de 20°C a 50°C para assegurar que nenhuma quantidade de água significativa evaporasse.

Apêndice B - Parâmetros de Ajuste e Conversão de Grandezas

Neste apêndice, são apresentadas as tabelas dos parâmetros de ajuste para as curvas teóricas do modelo Z_d em três diferentes concentrações.

Temperatura	21,9 °C	26,5 °C	31,0 °C	35,5 °C	40,1 °C	44,6 °C	49,2 °C
c_1	5,44	5,13	4,77	4,40	4,04	3,69	3,49
c_2	2,42	2,18	1,94	1,68	1,41	1,17	0,96

Tabela 5.3: Parâmetros c_1 e c_2 obtidos na rotina de ajuste da solução de concentração 1mM medidos em diferentes temperaturas. As variáveis k , k_p , N foram mantidas fixas para todas as temperaturas, com valores respectivamente iguais a $13,6 \times 10^{-12} N/m$, $48,7 \times 10^{-6} N/m$, $N = 180,0 \times 10^{15}$, $\gamma = 0,25$, bem como a massa $m_H = 27,201 \times 10^{26} \text{kg}$.

Temperatura	22,7 °C	27,0 °C	31,1 °C	35,2 °C	39,5 °C	43,4 °C	46,8 °C
c_1	37,8	38,8	36,7	36,6	35,5	31,7	30,1
c_2	2,31	2,14	1,96	1,82	1,63	1,39	1,21

Tabela 5.4: Parâmetros c_1 e c_2 obtidos na rotina de ajuste da solução de concentração 100 μ M, medidos em diferentes temperaturas. As variáveis k , k_p , N foram mantidas fixas em todas as temperaturas, com valores respectivamente iguais a $8,9 \times 10^{-12} N/m$, $4,9 \times 10^{-6} N/m$, $N = 22,0 \times 10^{15}$, $\gamma = 0,25$, bem como a massa $m_H = 27,201 \times 10^{26} \text{kg}$.

Temperatura	21,1 °C	24,9 °C	29,2 °C	33,6 °C	38,1 °C	42,6 °C	47 °C
c_1	1,81	1,64	1,48	1,37	1,28	1,21	1,18
c_2	2,44	2,10	1,78	1,42	1,09	0,83	0,68

Tabela 5.5: Parâmetros c_1 e c_2 obtidos na rotina de ajuste da solução de concentração $10\mu\text{M}$, medidos em diferentes temperaturas. As variáveis k , k_p , N foram mantidas fixas em todas as temperaturas, com valores respectivamente iguais a $0,9 \times 10^{-12} N/m$, $1,8 \times 10^{-6} N/m$, $N = 6,9 \times 10^{15}$, $\gamma = 0,21$, bem como a massa $m_H = 27,201 \times 10^{26} \text{kg}$.

Como foi apresentado, um dos resultados estabelece uma conexão entre o modelo elétrico e o mecânico. Essa relação, dada por $Z^* = \varphi O$, pode ser detalhada na tabela abaixo.

Parâmetro mecânico	conversão	Parâmetro elétrico
Massa do íon m	$m = L/\varphi$	Indutância L
Coefficiente de viscosidade c_1	$c_1 = 1/\varphi A$	A
Coefficiente de viscosidade c_2	$c_2 = R/\varphi$	Resistência R
Constante elástica de superfície k	$k = 1/\varphi C$	Capacitância C
Constante elástica do meio k_p	$k_p = 1/\varphi C_p$	Capacitância k_p

Tabela 5.6: Relação de equivalência entre as grandezas circuitais e mecânicas.

Referências Bibliográficas

- [1] F. Freire and T. Andrade, “Surface-like over-damped oscillator model to interpret impedance spectroscopy data,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 778, pp. 74–79, 2016.
- [2] H. Sanabria and J. H. Miller Jr, “Relaxation processes due to the electrode-electrolyte interface in ionic solutions,” *Physical Review E*, vol. 74, no. 5, p. 051505, 2006.
- [3] “Reflexões sobre a história da espectroscopia de impedância eletroquímica,” *Eletrochimica Acta*, vol. 51.
- [4] C. Brett and A. M. Oliveira Brett, *Electrochemistry: principles, methods, and applications*. No. 544.6 BRE, 1993.
- [5] O. G. Martinsen and S. Grimnes, *Bioimpedance and bioelectricity basics*. Academic press, 2011.
- [6] A. Alexe-Ionescu, G. Barbero, F. Freire, and R. Merletti, “Effect of composition on the dielectric properties of hydrogels for biomedical applications,” *Physiological Measurement*, vol. 31, no. 10, p. S169, 2010.
- [7] F. Lisdat and D. Schäfer, “The use of electrochemical impedance spectroscopy for biosensing,” *Analytical and bioanalytical chemistry*, vol. 391, no. 5, pp. 1555–1567, 2008.
- [8] A. Amirudin and D. Thieny, “Application of electrochemical impedance spectroscopy to study the degradation of polymer-coated metals,” *Progress in organic coatings*, vol. 26, no. 1, pp. 1–28, 1995.

- [9] J. T. Müller and P. M. Urban, “Characterization of direct methanol fuel cells by ac impedance spectroscopy,” *Journal of Power Sources*, vol. 75, no. 1, pp. 139–143, 1998.
- [10] M. Carminati, G. Ferrari, D. Bianchi, and M. Sampietro, “Impedance spectroscopy for biosensing: Circuits and applications,” in *Handbook of Biochips*, pp. 87–110, Springer, 2022.
- [11] D. Chinaglia, G. Gozzi, R. Alfaro, and R. Hessel, “Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino,” *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 30, pp. 4504–1, 2008.
- [12] J. R. Macdonald and E. Barsoukov, *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*. John Wiley & Sons, 2018.
- [13] M. A. M. d. Sousa, *Modelos de circuitos equivalentes para explicar espectros de impedância de dispositivos de efeito de campo*. PhD thesis, Universidade de São Paulo, 2013.
- [14] F. Freire, M. Becchi, S. Ponti, E. Miraldi, and A. Strigazzi, “Impedance spectroscopy of conductive commercial hydrogels for electromyography and electroencephalography,” *Physiological Measurement*, vol. 31, no. 10, p. S157, 2010.
- [15] L. Evangelista, E. 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, no. 48, p. 485005, 2011.
- [16] G. Barbero and L. R. Evangelista, *Adsorption phenomena and anchoring energy in nematic liquid crystals*. CRC press, 2005.
- [17] A. R. Duarte, F. Batalioto, G. Barbero, and A. M. Neto, “Electric impedance of a sample of dielectric liquid containing two groups of ions limited by ohmic electrodes: A study with pure water,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 117, no. 10, pp. 2985–2991, 2013.
- [18] A. E. Silva, T. M. Andrade, and F. C. Freire, “Overdamped oscillator model with a complex viscosity to interpret impedance spectroscopy data,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, no. 44, pp. 24557–24561, 2017.

- [19] 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, 2019.
- [20] A. Lasia, “Electrochemical impedance spectroscopy and its applications,” in *Modern aspects of electrochemistry*, pp. 143–248, Springer, 2002.
- [21] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, “Impedance spectroscopy theory, experiment, and,” *Applications, 2nd ed. (Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2005)*, 2005.
- [22] A. Bard, L. Faulkner, J. Leddy, and C. Zoski, “Electrochemical methods: fundamentals and applications, vol 2 john wiley & sons,” *New York, NY.[Google Scholar]*, 1980.
- [23] V. F. Lvovich, *Impedance spectroscopy: applications to electrochemical and dielectric phenomena*. John Wiley & Sons, 2012.
- [24] H. M. Nussenzveig, *Curso de física básica: Eletromagnetismo (vol. 3)*, vol. 3. Editora Blucher, 2015.
- [25] F. Scholz *et al.*, *Electroanalytical methods*, vol. 1. Springer, 2010.
- [26] H. Fricke, “Xxxiii. the theory of electrolytic polarization,” *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 14, no. 90, pp. 310–318, 1932.
- [27] K. S. Cole and R. H. Cole, “Dispersion and absorption in dielectrics i. alternating current characteristics,” *The Journal of chemical physics*, vol. 9, no. 4, pp. 341–351, 1941.
- [28] J.-B. Jorcin, M. E. Orazem, N. Pébère, and B. Tribollet, “Cpe analysis by local electrochemical impedance spectroscopy,” *Electrochimica Acta*, vol. 51, no. 8-9, pp. 1473–1479, 2006.
- [29] A. Lasia, “Impedance of porous electrodes,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 397, no. 1-2, pp. 27–33, 1995.
- [30] G. Brug, A. L. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, and J. H. Sluyters, “The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element,”

- Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, vol. 176, no. 1-2, pp. 275–295, 1984.
- [31] P. Zoltowski, “On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behaviour,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 443, no. 1, pp. 149–154, 1998.
- [32] M. Sluyters-Rehbach, “Impedances of electrochemical systems: Terminology, nomenclature and representation-part i: Cells with metal electrodes and liquid solutions (iupac recommendations 1994),” *Pure and applied chemistry*, vol. 66, no. 9, pp. 1831–1891, 1994.
- [33] A. Morozov and S. E. Spagnolie, “Introduction to complex fluids,” in *Complex fluids in biological systems*, pp. 3–52, Springer, 2015.
- [34] K. Mehta and S. Sood, “Transient free convection flow with temperature dependent viscosity in a fluid saturated porous medium,” *International Journal of Engineering Science*, vol. 30, no. 8, pp. 1083–1087, 1992.
- [35] L. B. Eldred, W. P. Baker, and A. N. Palazotto, “Kelvin-voigt versus fractional derivative model as constitutive relations for viscoelastic materials,” *AIAA journal*, vol. 33, no. 3, pp. 547–550, 1995.
- [36] R. Zwanzig, “Hydrodynamic fluctuations and stokes’ law friction,” *J. Res. Natl. Bur. Std.(US) B*, vol. 68, pp. 143–145, 1964.
- [37] H. D. Salomone, N. A. Olivieri, M. E. Véliz, and L. A. Raviola, “A non-traditional fluid problem: transition between theoretical models from stokes’ to turbulent flow,” *European Journal of Physics*, vol. 39, no. 3, p. 035002, 2018.
- [38] I. Podlubny, *Fractional differential equations: an introduction to fractional derivatives, fractional differential equations, to methods of their solution and some of their applications*. Elsevier, 1998.
- [39] R. Lewandowski and B. Chorążyczewski, “Identification of the parameters of the kelvin-voigt and the maxwell fractional models, used to modeling of viscoelastic dampers,” *Computers & structures*, vol. 88, no. 1-2, pp. 1–17, 2010.

- [40] J. Bisquert and A. Compte, “Theory of the electrochemical impedance of anomalous diffusion,” *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 499, no. 1, pp. 112–120, 2001.
- [41] J. Bisquert, “Theory of the impedance of electron diffusion and recombination in a thin layer,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, no. 2, pp. 325–333, 2002.
- [42] J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, and Á. Pitarch, “An explanation of anomalous diffusion patterns observed in electroactive materials by impedance methods,” *ChemPhys-Chem*, vol. 4, no. 3, pp. 287–292, 2003.
- [43] M. B. Singh and R. Kant, “Theory for anomalous electric double-layer dynamics in ionic liquids,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 17, pp. 8766–8774, 2014.
- [44] C. J. Seeton, “Viscosity-temperature correlation for liquids,” in *International Joint Tribology Conference*, vol. 42592, pp. 131–142, 2006.
- [45] S. A. Shearer and J. R. Hudson, “Fluid mechanics: stokes’ law and viscosity,” *Measurement Laboratory*, vol. 3, 2008.