

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - UNESP
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais
POSMAT

MARCIA YUMI TERUYA

***“ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA EM SOLUÇÕES
IÔNICAS E MISTURA DE ETANOL/ÁGUA”***

PRESIDENTE PRUDENTE
2008

MÁRCIA YUMI TERUYA

***“ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA EM SOLUÇÕES
IÔNICAS E MISTURA DE ETANOL/ÁGUA”***

Tese apresentada a Universidade Estadual Paulista – Faculdade de Ciência e Tecnologia. Curso de Doutorado, como requisito à obtenção do título de Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. José Alberto Giacometti.

PRESIDENTE PRUDENTE
2008

Teruya, Marcia Yumi
T318e Espectroscopia de impedância em soluções iônicas e de misturas
de etanol/água. / Marcia Yumi Teruya. - Presidente Prudente : [s.n],
2008
83 f.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual Paulista, Faculdade de
Ciências.
Orientador: José Alberto Giacometti
Banca: Neri Alves, Margarida Juri Saeki, Antonio Jose Feliz de
Carvalho, Luis Humberto da Cunha Andrade e José Alberto
Giacometti
Inclui bibliografia

1. Capacitores. 2. Espectroscopia de impedância. 3. Dupla
camada. I. Autor. II. Título. III. Presidente Prudente - Faculdade de
Ciências e Tecnologia.

CDD(18.ed.) 530

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE MARCIA YUMI TERUYA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 19 dias do mês de setembro do ano de 2008, às 14:00 horas, no(a) Unesp / Presidente Prudente, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. JOSE ALBERTO GIACOMETTI do(a) Departamento de Física Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. NERI ALVES do(a) Departamento de Física Química e Biologia / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Profa. Dra. MARGARIDA JURI SAEKI do(a) Departamento de Química e Bioquímica / Instituto de Biociências de Botucatu, Prof. Dr. ANTONIO JOSÉ FELIX DE CARVALHO do(a) Câmpus de Sorocaba / Universidade Federal de São Carlos, Prof. Dr. LUIS HUMBERTO DA CUNHA ANDRADE do(a) Universidade Federal do Mato Grosso do Sul, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de MARCIA YUMI TERUYA, intitulada "MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA EM SOLUÇÕES Iônicas E MISTURAS DE ETANOL/ÁGUA". Após a exposição, a discente foi argüida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. JOSE ALBERTO GIACOMETTI

Prof. Dr. NERI ALVES

Profa. Dra. MARGARIDA JURI SAEKI

Prof. Dr. ANTONIO JOSÉ FELIX DE CARVALHO

Prof. Dr. LUIS HUMBERTO DA CUNHA ANDRADE

Conforme sugestão da banca examinadora
o título da tese é:

"Espectroscopia de impedância em
soluções iônicas e misturas de etanol/água"

Prof. Jacomelli

19/09/08

*Dedico esta tese aos meus pais **Paulo** e **Nobuko**, meus irmãos **André** e **Gerson** por serem meu alicerce em todos os momentos de minha vida.*

*E a **Jorge Duarte** pelo amor e paciência.*

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. José Alberto Giacometti, por ser uma referência como pesquisador, pela paciência, apoio, amizade e confiança, sem os quais esse trabalho não teria realizado.

Aos Prof. Dr. Paulo A. Ribeiro e Dr^a. Fátima Raposo por me acolherem e terem possibilitado minhas pesquisas na Universidade Nova de Lisboa em Portugal.

Aos meus pais Paulo e Nobuko, que acreditaram em mim e estiveram ao meu lado me dando força que muitas vezes me faltou e principalmente pelo exemplo de vida que sempre me mostraram.

Aos meus irmãos André e Gerson, que apesar da distância sempre me apoiaram e ajudaram a tomar atitudes importantes pelos exemplos de dedicação, esforço e trabalho.

A Maria Rangon pelos bons conselhos que foram de muita importância.

A Renata pela amizade, sabedoria, sinceridade e companhia nas viagens e principalmente pelas aventuras que elas proporcionaram.

Aos amigos do departamento de Física, Química e Biologia: Juliana, Andréia, Maikon, Juvanir, Dalton, Alberny, Felipe, Flávio pelo ótimo ambiente de trabalho, cooperação, carinho e inúmeras discussões que fortaleceram minha formação.

A todos os professores do departamento de Física, Química e Biologia.

Ao Sr. Eng. Jorge Duarte, pela disponibilidade demonstrada para o desenvolvimento deste estudo, preocupação inerente ao meu estado físico e psicológico e ajuda prestada no decorrer das tarefas do cotidiano com seu amor incondicional.

TERUYA, M. Y. **Espectroscopia de impedância em soluções iônicas e misturas de etanol/água**. 2008. 83f. Tese (Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2008.

RESUMO

Apresentam-se medidas de espectroscopia de impedância elétrica, na faixa de frequência de 0,1 mHz a 10 MHz, obtidas com a solução de KCl em diferentes concentrações e com a mistura de etanol e água variando-se a porcentagem. Foram utilizados capacitores de placas paralelas e com eletrodos interdigitados. Os principais resultados experimentais obtidos com as soluções e as misturas, para o capacitor de placas paralelas, mostraram a existência de dois picos na curva da impedância imaginária em função da frequência: o da região de alta frequência (região de MHz) e outro na região de baixa frequência (região de mHz) que ainda não era conhecido na literatura. Nas medidas com a mistura de etanol/água usando capacitor com eletrodos interdigitados não foi observado o pico na região de baixa frequência. Os resultados experimentais foram interpretados usando-se circuitos equivalentes com o elemento de impedância de Cole-Cole (para representar a formação da dupla camada de cargas junto ao eletrodo) em série com o circuito RC em paralelo (para representar o volume da solução). O circuito com o elemento de Cole-Cole permitiu determinar com sucesso a mobilidade dos íons da solução e a espessura da dupla camada de cargas. O mesmo circuito foi usado para analisar os resultados da mistura de etanol e água obtendo-se grandezas adequadas para o volume da mistura, mas a espessura da dupla camada foi muito maior que o valor esperado. As medidas realizadas com o capacitor de eletrodos interdigitados para mistura de etanol/água foram analisadas substituindo-se o elemento de Cole-Cole pelo elemento CPE. Os resultados foram de grande importância para compreensão dos fenômenos físicos em sensores capacitivos e há um grande interesse do uso destes sensores para analisar a qualidade do etanol combustível.

TERUYA, M. Y. **Impedance Spectroscopy studies of ionic solutions and ethanol/water mixtures**. 2008. 83f. Tese (Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2008.

ABSTRACT

Electric impedance spectroscopy was employed to investigate ionic solutions of potassium chloride and mixtures of ethanol-water in the frequency range from 0,1 mHz to 10 MHz. Experimental results obtained for the solutions and mixtures with a capacitor with parallel plates showed two peaks in imaginary impedance curves: one at high-frequency (at MHz range) and the other at low-frequency (mHz range). Such low-frequency peak was not observed in measurements performed with ethanol-water mixtures using an interdigitated capacitor. Impedance curves were analyzed employing equivalent circuits containing linear and non-linear impedance elements. A parallel RC circuit was used to represent the volume of the ionic solution and of the ethanol-water mixture. The Cole-Cole element, connected in series with the RC circuit, was used to represent the double layer of charges near the electrode. The equivalent circuit allowed us to obtain the mobility of the ions in the ionic solution and the thickness of the double layer. The same circuit was also used to analyze the results obtained for the ethanol-water mixtures giving a good description of the bulk properties but the thickness of the double layer was much larger than the expected one. Results of the measurements performed with the interdigitated capacitor for the ethanol-water mixtures were analyzed employing a circuit containing a constant-phase distribution element instead of the Cole-Cole one. Results presented here are of large importance for the comprehension of the physical-chemical phenomena in capacitive sensors that have great interest to analyze the quality of the ethanol fuel.

CONTEÚDO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 – INTRODUÇÃO TEÓRICA	3
2.1. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA	3
2.2. MODELO DE DEBYE E EQUAÇÕES EMPÍRICAS	5
2.2.1. <i>Modelo de Debye</i>	6
2.2.2. <i>Equação de Cole-Cole</i>	8
2.2.3. <i>Equação de Cole-Davidson</i>	10
2.2.4. <i>Equação empírica de Havriliak-Negami</i>	11
2.3. FENÔMENOS NA INTERFACE METAL/LÍQUIDO	13
2.4. CAPACITOR PREENCHIDO COM UM LÍQUIDO	16
2.4.1. <i>Modelo de Becchi - camada de Helmholtz</i>	16
2.4.2. <i>Modelo de Barbero - adsorção/dessorção</i>	19
2.5. CIRCUITOS EQUIVALENTES	21
2.5.1. <i>Circuito equivalente ao modelo de Becchi - Helmholtz</i>	22
2.5.2. <i>Circuito equivalente com o elemento de Havriliak-Negami (HN)</i>	24
2.5.3. <i>Circuito equivalente com o elemento de fase constante (CPE)</i>	28
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	31
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS	33
3.1. SOLUÇÃO DE KCL	33
3.2. MISTURA DE ETANOL E ÁGUA	34
3.3. CAPACITOR DE ELETRODOS INTERDIGITADOS	34
3.4. CAPACITOR DE PLACAS PARALELAS	35
3.5. O ANALISADOR DE IMPEDÂNCIA	36
3.5.1. <i>Medidas de espectroscopia de impedância sem a interface 1296A</i>	38
3.5.2. <i>Medidas com a interface 1296A</i>	39
3.6. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS PARA A REALIZAÇÃO DE MEDIDAS	40
3.6.1. <i>Controle de Temperatura</i>	40
3.6.2. <i>Configurações de uso dos equipamentos e conexões</i>	40
3.7. SOFTWARE ZVIEW	42
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES – SOLUÇÃO DE KCL	46
4.1. REPRODUTIBILIDADE DAS MEDIDAS DE IMPEDÂNCIA	46
4.2. RESULTADOS DAS MEDIDAS DE IMPEDÂNCIA	48
4.3. ANÁLISE DAS CURVAS EXPERIMENTAIS	50
4.3.1. <i>Propriedades de Volume</i>	54
4.3.2. <i>Propriedades da Dupla Camada</i>	56
4.4. CONCLUSÕES	59
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62
CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES – MISTURAS ÁGUA E ETANOL	64
5.1. RESULTADOS EXPERIMENTAIS	65
5.1.1. <i>Capacitor de placas paralelas</i>	65
5.1.2. <i>Capacitor interdigitado</i>	67
5.1.3. <i>Comparação dos resultados obtidos com os dois capacitores</i>	69
5.2. ANÁLISE DAS CURVAS EXPERIMENTAIS	70
5.2.1. <i>Capacitor de placas paralelas</i>	70
5.2.2. <i>Capacitor de eletrodos interdigitados</i>	75
5.3. CONCLUSÕES	80
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - (a) Curvas da permissividade real, (b) imaginária em função frequência e (c) o semicírculo no plano de ϵ'' versus ϵ' ; onde $\epsilon_{\infty}/\epsilon_0 = 2$, $\epsilon_s/\epsilon_0 = 10$ e $\tau = 10^{-3}$ s.	7
Figura 2.2 - (a) Curvas de permissividade real, (b) imaginária versus a frequência e (c) a curva de ϵ'' versus ϵ' ; onde $\epsilon_{\infty}/\epsilon_0 = 2$, $\epsilon_s/\epsilon_0 = 10$ e $\tau = 10^{-3}$ s.	9
Figura 2.3 - (a) Curvas da permissividade real, (b) imaginária versus da frequência e (c) a curva de ϵ'' versus ϵ' ; onde $\epsilon_{\infty}/\epsilon_0=2$, $\epsilon_s/\epsilon_0=10$ e $\tau = 10^{-3}$ s.	11
Figura 2.4 - (a) Curvas da permissividade real, (b) imaginária versus da frequência e (c) a curva de ϵ'' versus ϵ' ; onde $\epsilon_{\infty}/\epsilon_0=2$, $\epsilon_s/\epsilon_0=10$ e $\tau=10^{-3}$ s.	13
Figura 2.5 - Dupla camada de cargas formada na superfície do eletrodo. Na figura é mostrada a posição do plano externo de Helmholtz, PEH.	15
Figura 2.6 - Curvas da impedância: (a) parte real Z' e (b) parte imaginária Z'' em função da frequência, e (c) curva de impedância real versus imaginária; onde $\beta = 0,99$, $C_s = 42,63 \mu C^2/N^2m$ e $C_B = 0,1094 nC^2/N^2m$	18
Figura 2.7 - Curvas da impedância:(a) parte real Z' , (b)parte imaginária Z'' em função da frequência e (c) a impedância real versus a imaginária; onde $D = 1,98 \times 10^{-10} m^2/s$, $\epsilon = 78,5\epsilon_0$, $N = 2,02 \times 10^{23} m^{-3}$, $k = 3,65 \times 10^{-7} (ms)^{-1}$, $\tau = 0,02 s$ e $d = 2,03 \times 10^{-3} m$	21
Figura 2.8 - Circuito elétrico equivalente do modelo de Becchi - Helmholtz.	22
Figura 2.9 - (a) Curvas da impedância real e (b) imaginária em função da frequência, e (c) o semicírculo de Z'' versus Z' ; onde $R = 5 k\Omega$ e $C_1 = 0,1 nF$	24
Figura 2.10 - Circuito equivalente: circuito R_1C_1 em paralelo e em série com o elemento de HN.	25
Figura 2.11 - Curvas de impedância (a) real e (b) imaginária versus a frequência; onde $R_1 = 50 k\Omega$, $C_1 = 10 pF$, $R_{HN} = 300 k\Omega$, $\tau = 6 s$ e $\alpha = 0,7$	26
Figura 2.12 - Curvas de impedância (a) real e (b) imaginária versus a frequência; onde $R_1 = 50 k\Omega$, $C_1 = 2 pF$, $\tau = 6 s$, $\beta = 1$, $\alpha = 0,7$	27
Figura 2.13 - Curvas de impedância (a) real e (b) imaginária versus a frequência, $C_1 = 2 pF$, $R_{HN} = 300 k\Omega$, $\tau = 6 s$, e $\alpha = 0,6$, $\beta = 1$	28
Figura 2.14 - Circuito equivalente: circuito R_1C_1 em paralelo e em série com o elemento CPE.	29
Figura 2.15 - Curvas de impedância (a) real e (b) imaginária versus a frequência, $R_1 = 10 k\Omega$, $C_1 = 0,1 nF$, $P = 0,77$	30
Figura 3.1 - Fotografia do capacitor interdigitado. No lado direito são mostrados os dois contatos elétricos e no lado esquerdo os micro-eletrodos interdigitados.	34
Figura 3.2 - (a) Vista em perspectiva e (b) corte lateral do capacitor interdigitado.	35
Figura 3.3 - Fotografia do capacitor de placas paralelas.	36
Figura 3.4 - Analisador de impedância Solartron 1260A acoplado a interface 1296A e o reservatório de água com paredes de isolador térmico para manter a temperatura da amostra constante.	37
Figura 3.5 - Janela principal do programa ZPlot.	38
Figura 3.6 - Janela principal para programação da interface 1296A.	39
Figura 3.7 - Casador de impedância utilizado com o analisador de impedância Solartron1260A para realizar medidas na faixa de frequência entre 1 a 10 MHz.	41

Figura 3.8 - Janela do programa ZView para mostrar as curvas da parte real, Z' , e da parte imaginária, Z'' , da impedância versus a frequência. Na esquerda é para mostrar a curva de Z'' versus Z'	42
Figura 3.9 - Janela de exibição do “circuito” e entrada de informações para a simulação e ajuste de curvas com o programa ZView.	44
Figura 4.1 - (a) Curvas de impedância real e (b) imaginária em função da frequência para solução de KCl para diferentes valores de tempo. No detalhe da figura (a) é mostrado as curvas de Z' em função do tempo em minutos para frequência de 100 Hz.	47
Figura 4.2 - (a) Curvas de impedância elétrica real, Z' , (b) impedância elétrica imaginária, Z'' versus a frequência: para a solução de KCl. No detalhes da figura (b) são mostradas as curvas de Z'' em escala linear para realçar o pico na frequência de 1 mHz.	49
Figura 4.3 - Curvas de impedância elétrica Z'' versus Z' para a solução de KCl com diferentes concentrações.	50
Figura 4.4 - Circuito equivalente RC em paralelo em série com o elemento de Cole-Cole.....	51
Figura 4.5 - Impedância em função da frequência para a solução de KCl. (a) parte real da impedância, (b) parte imaginária versus a frequência. No detalhe da figura (b) é mostrado a curva de Z'' e seu ajuste em escala linear para realçar o pico na frequência de 1 mHz.	52
Figura 4.6 - Resultados de Z'' versus Z' . Os círculos são os pontos experimentais e a linha é a curva ajustada.	53
Figura 4.7 - (a) Valores da resistência R_1 versus a concentração, (b) Valores da resistência R_1 versus o inverso da concentração.	54
Figura 4.8 - Mobilidade dos íons versus a concentração da solução de KCl.	56
Figura 4.9 - Valores de $(1-\alpha)$ em função da concentração de KCl.	56
Figura 4.10 - Resultados para a dupla camada: (a) tempo de relaxação e (b) RC' em função da concentração de KCl.	57
Figura 4.11 - (a) Espessura da dupla camada e (b) comprimento de Debye em função da concentração de KCl.	58
Figura 4.12 - Resistividade elétrica da dupla camada em função da concentração de KCl.	59
Figura 5.1 - Curvas de (a) impedância real, (b) imaginária da mistura de etanol/água versus a frequência e (c) Z'' versus Z' . No detalhe do gráfico (b) são mostradas as curvas de Z'' com a ampliação do pico de baixa frequência.	66
Figura 5.2 - Curvas de capacitância e resistência de misturas de etanol/água versus a frequência.	67
Figura 5.3 - Curvas da (a) impedância real, (b) imaginária da mistura de etanol/água versus a frequência e (c) Z'' versus Z' . No detalhe do gráfico (b) são mostradas as curvas de Z'' em escala logarítmica para capacitor interdigitado.	68
Figura 5.4 - Comparação das curvas de impedância obtidas com os capacitores de placas paralelas e com eletrodos interdigitados para a mistura com 40% de etanol.	69
Figura 5.5 - Circuito equivalente com a resistência em série.	71
Figura 5.6 - Exemplo do ajuste das curvas (a) Z'' , (b) Z' versus a frequência e (c) Z'' versus Z' obtidas para a mistura com 40% de etanol/água.	71
Figura 5.7 - (a) Valores da capacitância C_1 (b) da resistência R_1 versus a porcentagem de água.	73
Figura 5.8 - Valores do expoente de Cole-Cole em função da porcentagem de água.	74
Figura 5.9 - (a) Valores da resistência R_C e (b) valores do tempo de relaxação em função da porcentagem de etanol.	74
Figura 5.10 - Exemplo do ajuste das curvas de Z' e Z'' em função da frequência, obtidas para a mistura etanol/água para capacitor interdigitado.	76
Figura 5.11 - Exemplo de ajuste das curvas (a) Z'' , (b) Z' versus a frequência e (c) Z'' versus Z' obtidas para a mistura com 40% de etanol/água para capacitor interdigitado.	78

Figura 5.12 - (a) Valores da capacitância C_1 (b) da resistência R_1 versus a porcentagem de água para capacitor interdigitado.....	79
Figura 5.13 - (a) Valores de Q e (b) valores do tempo de relaxação em função da porcentagem de etanol para capacitor interdigitado.....	80

TABELA

Tabela 3.1 - Configurações experimentais utilizadas nos experimentos.....	42
Tabela 3.2 - Principais variáveis elétricas do programa ZView.....	43
Tabela 4.1 - Valores dos parâmetros e os erros relativos obtidos nos ajustes (água/KCl). Na última coluna mostra-se o desvio padrão dos ajustes. Os ajustes foram feitos deixando todos os parâmetros livres.	53
Tabela 5.1 - Valores dos parâmetros e os erros relativos obtidos nos ajustes (etanol/água). Na última coluna mostra-se o desvio padrão dos ajustes. Os ajustes foram feitos deixando todos os parâmetros livres.	72
Tabela 5.2 - Valores dos parâmetros e os erros relativos obtidos nos ajustes (etanol/água). Na última coluna mostra-se o desvio padrão dos ajustes. Os ajustes foram feitos deixando todos os parâmetros livres.	78

LISTA DE ABREVIATURAS

AEHC	Álcool Etílico Combustível Hidratado
CC	Cole-Cole
CD	Cole-Davidson
CenPRA	Centro de Pesquisa Renato Archer
CPE	Elemento de fase constante
HN	Havriliak-Negami
PEH	Plano Externo de Helmholtz
TOC	Teor de Carbono

LISTA DE SÍMBOLOS

α, β	Constantes
β_s	Constante relacionada à mobilidade de íons na solução
ε^*	Permissividade dielétrica complexa
ε'	Componente real da permissividade
ε''	Componente imaginária da permissividade
ε_s	Constante dielétrica da dupla camada
ε_s	Permissividade dielétrica estática
ε_∞	Permissividade dielétrica para alta frequência
k_a	Coefficiente de adsorção
λ_D	Comprimento de Debye
μ	Mobilidade elétrica
τ_d	Coefficiente de dessorção
τ	Tempo de relaxação
ϕ	Ângulo de fase
ω	Frequência angular
A	Área do eletrodo
c	Concentração molar
C^*	Capacitância complexa
C'	Componente real da capacitância
C''	Componente imaginária da capacitância
C_1	Capacitância de volume
C_2	Capacitância da dupla camada
C_s	Capacitância da dupla camada
C_V	Capacitância elétrica de volume
D	Coefficiente de difusão
d	Distância dos eletrodos

G^*	Condutância complexa
I^*	Corrente de resposta
I_0	Amplitude da corrente elétrica
K	Constante de Boltzmann
ℓ	Espessura
L	Espessura
M	Massa molecular
n	Densidade de íons
N	Densidade de íons
n^*	Densidade de íons na presença de fenômenos de adsorção
q	Unidade de carga elementar
R_l	Resistência elétrica de volume
T	Temperatura
V	Volume
V^*	Tensão aplicada
V_0	Amplitude da tensão
Y^*	Admitância complexa
Z^*	Impedância elétrica complexa
Z'	Componente real da impedância
Z''	Componente imaginária da impedância

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Sensores capacitivos é uma designação geral usada para referir a dispositivos construídos de um capacitor elétrico de um material transdutor de sinal colocado entre duas placas metálicas. Neste tipo de sensor o sinal de transdução é obtido através de medidas elétricas da corrente elétrica, impedância elétrica, capacitância etc. Exemplos deste tipo de sensores são os microfones capacitivos, sensores de pressão, sensores piezoelétricos, sensores para “línguas e narizes eletrônicos” etc. No caso de sensores utilizados em uma “língua eletrônica” a transdução é feita através de medidas de capacitâncias elétricas dos sensores e suas variações quando os sensores são imersos em diferentes líquidos.

Este trabalho tem como motivação compreender os fenômenos físicos envolvidos em sensores capacitivos que são utilizados em “línguas eletrônicas” e para avaliar a porcentagem de água no etanol (álcool etílico combustível hidratado - AEHC) e a qualidade dessa mistura. O interesse no estudo do etanol está relacionado ao uso crescente do AEHC como biocombustível em motores de veículos, o que requer o desenvolvimento de sensores de baixo custo que permitam uma rápida avaliação do AEHC.

A determinação da capacitância elétrica é feita a partir de medidas de impedância elétrica do sensor e o interesse específico deste trabalho é estudar os fenômenos elétricos que ocorrem no volume desses líquidos e nas interfaces dos eletrodos de capacitores. Será mostrado que:

- i) a resposta em alta frequência (de 10 kHz a 10 MHz) está relacionada com as propriedades de volume da solução iônica e das misturas de etanol e água;

ii) a resposta em baixa frequência (de 0,1 mHz a 10 kHz) está relacionada com a formação de duplas camadas de carga, freqüentemente denominada de dupla camada elétrica, nas interfaces do líquido com os eletrodos do capacitor.

Na primeira parte deste trabalho estudaram-se as propriedades da solução de cloreto de potássio (KCl) para se melhor compreender os fenômenos interfaciais uma vez que este tipo de medida é relativamente bem conhecida na literatura e existem vários modelos teóricos para a interpretação dos resultados experimentais. Na segunda parte foram estudadas as misturas de etanol e água. A contribuição deste trabalho foi realizar as medidas na região de frequências de 0,1 mHz a 10 MHz.

Mostrar-se-á que as curvas de impedância imaginária, tanto para a solução iônica como para as misturas de etanol e água, apresentam um pico em torno da frequência de 10 mHz, fato este que ainda não tem sido descrito na literatura pois as medidas eram restritas ao intervalo de frequência de ~ 1 Hz até 10 MHz. A existência do pico na região de 10 mHz foi interpretado empiricamente usando-se um circuito elétrico equivalente com um elemento de Cole-Cole e os resultados mostram que a descrição é coerente dos resultados em relação ao problema estudado.

Esta tese está organizada da seguinte forma: No capítulo 2 apresenta-se uma breve revisão da literatura sobre a relaxação dielétrica, a formação interfacial de duplas camadas de cargas na superfície de eletrodos imersos em líquidos, os resultados e modelos teóricos para as medidas de espectroscopia de impedância elétrica em soluções de KCl. No capítulo 3 apresenta-se os procedimentos experimentais, os materiais utilizados, a preparação das soluções e misturas, equipamentos e os programas para as medidas. Nos capítulos 4 e 5 apresentam-se os resultados experimentais obtidos com a solução de KCl e misturas de etanol e água, a interpretação desses resultados e as conclusões.

CAPÍTULO 2 – INTRODUÇÃO TEÓRICA

Na seção 2.1 são apresentadas as equações básicas da técnica de espectroscopia de impedância elétrica. Na seção 2.2 são apresentadas o modelo de Debye e as equações de Cole-Cole, Cole-Davidson e Havriliak-Negami e na seção 2.3, o modelo de Helmholtz para a formação de duplas camadas de cargas elétricas na interface metal/líquido. Na seção 2.4 são apresentados de forma resumida dois modelos físicos para descrever o comportamento de capacitores preenchidos com uma solução iônica. Na última seção são apresentados dois circuitos elétricos que serão utilizados para a interpretação dos resultados experimentais.

2.1. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

A técnica de espectroscopia de impedância é um método de caracterização elétrica desenvolvido para o estudo dos processos elétricos em materiais [1], circuitos [2], dispositivos eletrônicos [3,4], processos eletroquímicos [5], entre outros. Ressalta-se que a medida de impedância elétrica é não destrutiva e possui uma precisão adequada para o estudo de materiais e dispositivos [6]. Nas medidas de espectroscopia de impedância, a frequência se estende de 0,1 mHz a 100 GHz sendo que no intervalo de frequência entre 0,1 mHz a 100 MHz, na maioria dos casos, a medida relativamente é simples de ser feita. Ela pode ser automatizada controlando-se a varredura de frequência, a amplitude do sinal, a tensão de polarização, a precisão da medida etc.

Escrevendo-se a tensão e a corrente elétrica alternada como grandezas complexas:

$$V^*(t) = V_0 e^{j\omega t} \quad \text{e} \quad I^*(t) = I_0 e^{j(\omega t - \phi)} \quad [2.1]$$

onde V_0 é a amplitude da tensão, I_0 é a amplitude da corrente elétrica, ω é a frequência angular ($\omega = 2\pi f$, f é a frequência) e ϕ é o ângulo de fase entre a corrente e a tensão elétrica. A impedância complexa, Z^* , é definida como:

$$Z^* = Z' + jZ'' = \frac{V^*(t)}{I^*(t)} \quad [2.2]$$

onde Z' é a parte real e Z'' é a parte imaginária da impedância elétrica. O ângulo de fase é dado por:

$$\phi = \tan^{-1} \left(\frac{Z''}{Z'} \right) \quad [2.3]$$

Quando se estuda amostras dielétricas sob tensão alternada descrevem-se os resultados através da permissividade elétrica complexa. Os valores das partes real, ε' , e imaginária, ε'' , da permissividade elétrica são obtidos a partir da capacitância elétrica complexa da amostra, definida como:

$$C^* = C' - jC'' \quad [2.4]$$

Usando que a corrente elétrica através de um capacitor é $I^* = C^* \frac{dV^*}{dt}$ e as equações 2.1, 2.2 e 2.3, a parte real e imaginária da capacitância elétrica complexa, em termos da impedância elétrica real e imaginária, são escritas como:

$$C' = \frac{1}{\omega} \left(\frac{-Z''}{(Z')^2 + (Z'')^2} \right) \quad [2.5]$$

$$C'' = \frac{1}{\omega} \left(\frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2} \right) \quad [2.6]$$

Estas relações permitem calcular os valores das partes real e imaginária da

capacitância complexa e posteriormente os valores das permissividades real e imaginária. Por exemplo, se for usado um capacitor de placas paralelas de área A e a separação entre os eletrodos, d , tem-se $\varepsilon' = \frac{d}{A} C'$ e $\varepsilon'' = \frac{d}{A} C''$.

Como foi mencionado, no estudo de dielétricos se utilizam as curvas da permissividade elétrica real, ε' , e a imaginária, ε'' , em função da frequência. Entretanto, muitas vezes as curvas experimentais são representadas através das curvas de ε' e a tangente do ângulo de perda é determinada por $\tan \delta = \varepsilon'' / \varepsilon'$. Esta grandeza fornece a energia dissipada na amostra em cada ciclo da tensão elétrica.

Há ainda outras grandezas que podem ser derivadas da impedância elétrica complexa, as quais são importantes para a técnica de espectroscopia de impedância elétrica. Na Tabela 2.1, mostram-se as principais grandezas utilizadas e os valores de suas partes reais e imaginárias.

Tabela 1.1 - *Grandezas complexas em medidas de impedância e suas relações.*

Função Complexa	Símbolo	Componente Real	Componente Imaginária
Impedância	Z^*	Z'	Z''
Admitância	Y^*	$Y' = \frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2}$	$Y'' = \frac{Z''}{(Z')^2 + (Z'')^2}$
Condutância	G^*	$G' = Y'$	$G'' = Y''$
Capacitância	C^*	$C' = \frac{1}{\omega} \left(\frac{-Z''}{(Z')^2 + (Z'')^2} \right)$	$C'' = \frac{1}{\omega} \left(\frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2} \right)$

2.2. MODELO DE DEBYE E EQUAÇÕES EMPÍRICAS

Há na literatura vários modelos e equações empíricas para estudar a relaxação

dielétrica de materiais. O modelo de Debye [7] é o mais simples e descreve um material com um único tempo de relaxação dipolar. A partir da equação de Debye os pesquisadores Cole-Cole [8], Cole-Davidson [9] e Havriliak-Negami [10] propuseram equações empíricas para descrever curvas experimentais [11,12].

2.2.1. Modelo de Debye

O primeiro modelo de relaxação dielétrica foi proposto por Debye (1929) que assumiu que as moléculas dipolares possuíam a forma esférica e se encontravam num solvente não polar [7]. As esferas são sujeitas ao atrito devido a forças viscosas entre a superfície das esferas e o solvente. Debye assumiu também que a concentração de esferas na solução é pequena para garantir que não haja interação entre as mesmas. A permissividade dielétrica ε^* obtida pelo modelo de Debye tem a forma:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad [2.7]$$

onde, τ é o tempo de relaxação do dipolo, ε_s e ε_∞ são respectivamente a permissividade dielétrica estática ($\omega \rightarrow 0$) e para alta frequência ($\omega \rightarrow \infty$).

A parte real e imaginária da permissividade dielétrica em função da frequência angular são:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \quad [2.8]$$

$$\varepsilon'' = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \omega\tau \quad [2.9]$$

As Figuras 2.1a e 2.1b mostram as curvas da permissividade real e imaginária em função da frequência associadas ao modelo de Debye. A permissividade real decresce do

valor estático, ϵ_s , até o valor de alta frequência, ϵ_∞ , e a curva da permissividade imaginária apresenta um pico de formato simétrico em relação à posição do seu máximo, denominado de pico de relaxação dielétrica, e a sua posição é determinada pela relação $\omega\tau = 1$.

Eliminando-se ω das equações da permissividade real e imaginária (equações 2.8 e 2.9) encontra-se que:

$$\left(\epsilon' - \left(\frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2} \right) \right)^2 + (\epsilon'')^2 = \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2} \right)^2 \quad [2.10]$$

que corresponde a equação de um círculo com raio $R = \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2} \right)^2$ e o seu centro localizado nas coordenadas: $\epsilon'_s = \left(\frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2} \right)$ e $\epsilon''_c = 0$, como é mostrado na Figura 2.1c.

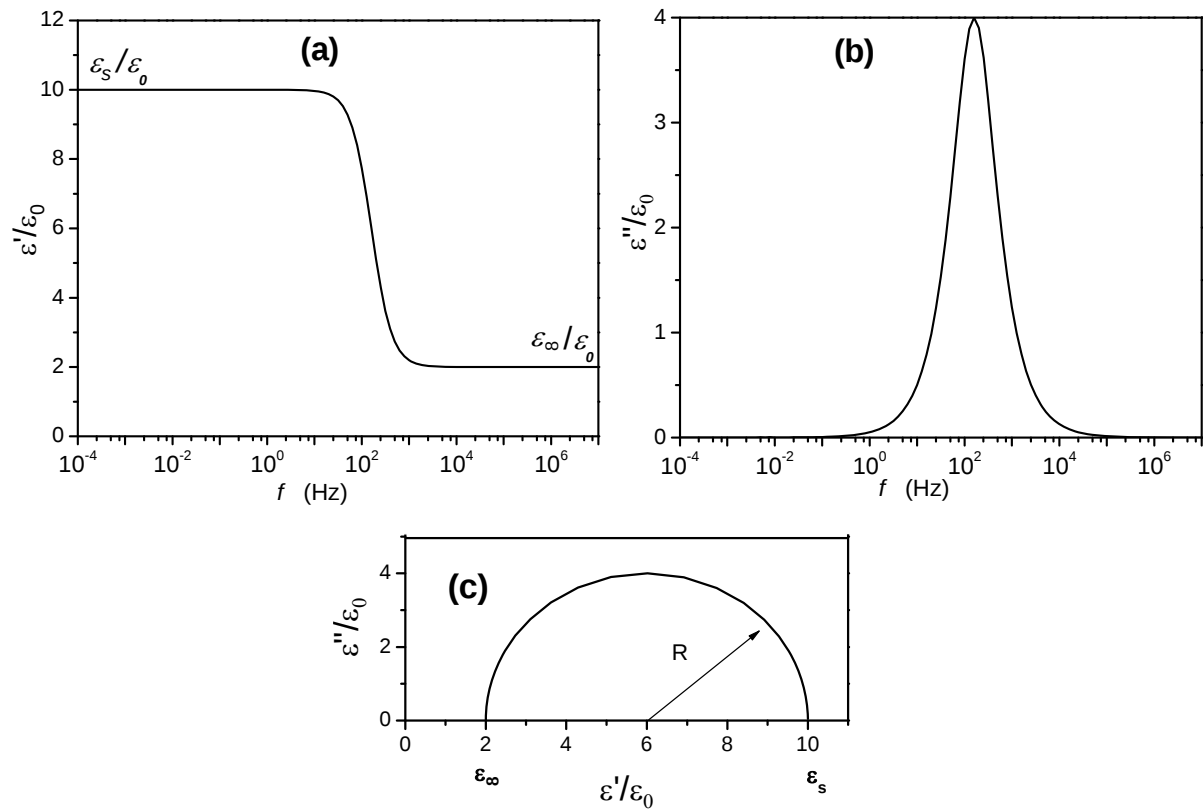


Figura 2.1 - (a) Curvas da permissividade real, (b) imaginária em função frequência e (c) o semicírculo no plano de ϵ'' versus ϵ' ; onde $\epsilon_\infty/\epsilon_0 = 2$, $\epsilon_s/\epsilon_0 = 10$ e $\tau = 10^{-3}$ s.

2.2.2. Equação de Cole-Cole

Cole-Cole (CC) [8] modificaram a equação de Debye introduzindo o expoente $(1 - \alpha)$ no termo $j\omega\tau$ ($0 \leq \alpha < 1$) propondo assim uma equação empírica para descrever a permissividade dielétrica complexa. O objetivo foi interpretar resultados experimentais que não podiam ser descritos pelo modelo de Debye. A permissividade complexa é escrita como:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad [2.11]$$

A parte real é escrita como:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \left(1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)}{\left(1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)^2 + \left((\omega\tau)^{1-\alpha} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)^2} \quad [2.12]$$

e a parte imaginária:

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) (\omega\tau)^{1-\alpha} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)}{\left(1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)^2 + \left((\omega\tau)^{1-\alpha} \cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \right)^2} \quad [2.13]$$

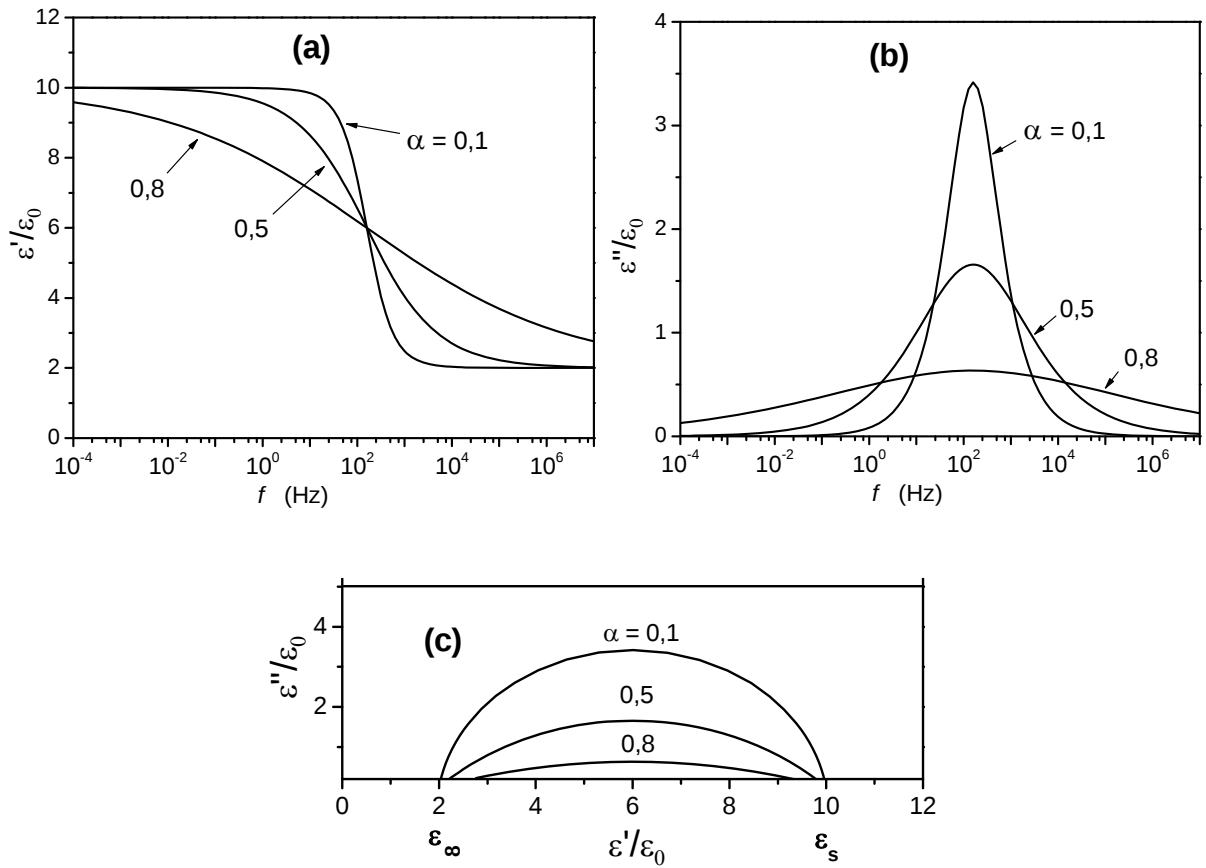


Figura 2.2 - (a) Curvas de permissividade real, (b) imaginária versus a frequência e (c) a curva de ϵ'' versus ϵ' ; onde $\epsilon_\infty/\epsilon_0 = 2$, $\epsilon_s/\epsilon_0 = 10$ e $\tau = 10^{-3}$ s.

Na Figura 2.2a são mostradas as curvas de permissividade real e na Figura 2.2b as curvas de permissividade imaginária em função da frequência. As diferenças entre as curvas de CC e de Debye são que o pico da curva de ϵ'' versus a frequência se alarga quando α aumenta e a curva de ϵ' real decresce mais suavemente com a frequência. Como mostrado na Figura 2.2c se obtém um arco de círculo para ϵ'' versus ϵ' mas o centro do círculo está

localizado em $\epsilon'' = -\left(\frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2}\right) \tan \frac{\pi\alpha}{2}$ e $\epsilon' = \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2}$ e seu raio é igual a $R = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2} \sec \frac{\pi\alpha}{2}$.

2.2.3. Equação de Cole-Davidson

Cole-Davidson (CD) [9] propuseram outro tipo de modificação da equação de Debye introduzindo que o termo $(1 + j\omega\tau)$ é elevado ao expoente β ($0 < \beta \leq 1$), ou seja:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + j\omega\tau)^\beta} \quad [2.14]$$

A parte real da permissividade elétrica é dada por:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cos^\beta \varphi \cos \varphi\beta \quad [2.15]$$

e a parte imaginária é dada por:

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cos^\beta \varphi \sin \varphi\beta \quad [2.16]$$

As Figuras 2.3a e 2.3b mostram que as curvas da impedância real e imaginária são distintas das obtidas com os modelos anteriores. A curva de ε'' versus a frequência tem um pico assimétrico em relação ao seu máximo e saliente-se que o pico decresce mais suavemente no seu lado à direita. Além disto, como é mostrado na Figura 2.3c é ε'' versus ε' uma curva que não tem mais o formato de um arco de um semicírculo.

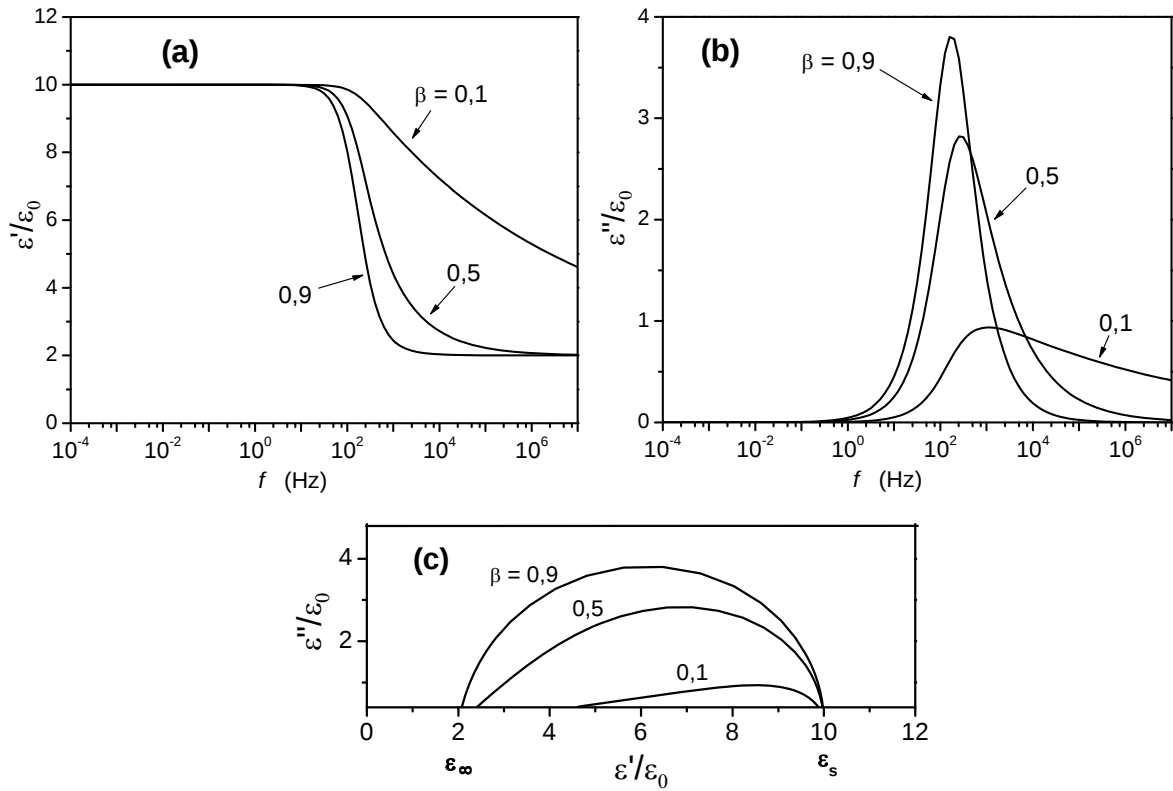


Figura 2.3 - (a) Curvas da permissividade real, (b) imaginária versus da frequência e (c) a curva de ϵ'' versus ϵ' ; onde $\epsilon_\infty/\epsilon_0=2$, $\epsilon_s/\epsilon_0=10$ e $\tau = 10^{-3}$ s.

2.2.4. Equação empírica de Havriliak-Negami

Havriliak-Negami (HN) [10] propuseram uma equação empírica mais geral que englobou as equações CC e CD. A equação de HN é escrita como:

$$\epsilon^* = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{\left[1 + (j\omega\tau)^{(1-\alpha)}\right]^\beta} \quad [2.17]$$

onde $(1-\alpha)$ e β são as duas constantes previamente definidas nas equações de CC e CD. Assim, o expoente α produz o alargamento da curva de ϵ' enquanto que a constante β introduz a assimetria do pico na curva de ϵ'' . No caso particular de $\beta = 1$ a equação de HN se reduz a equação de Cole-Cole e se $\alpha = 0$ ela se reduz a equação de Cole-Davidson e quando $\beta = 1$ e $\alpha = 0$ obtém-se a equação de Debye.

As partes real e a imaginária de ε^* são dadas como:

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})}{M^{\beta}} \cos \beta \phi \quad [2.18]$$

e

$$\varepsilon'' = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})}{M^{\beta}} \sen \beta \phi \quad [2.19]$$

onde M vale:

$$M = \left[\left(1 + (\omega\tau)^{(1-\alpha)} \cos \frac{\alpha\pi}{2} \right)^2 + \left((\omega\tau)^{(1-\alpha)} \sen \frac{\alpha\pi}{2} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad [2.20]$$

onde o angulo ϕ é:

$$\phi = \arctan \frac{(\omega\tau)^{(1-\alpha)} \cos(\alpha\pi / 2)}{1 + (\omega\tau)^{(1-\alpha)} \sen(\alpha\pi / 2)} \quad [2.21]$$

As Figuras 2.4a e 2.4b mostram respectivamente as curvas de impedância real e imaginária em função da frequência. Na Figura 2.4c, as curvas de ε'' versus ε' apresentam formatos que dependem dos valores dos expoentes α e β .

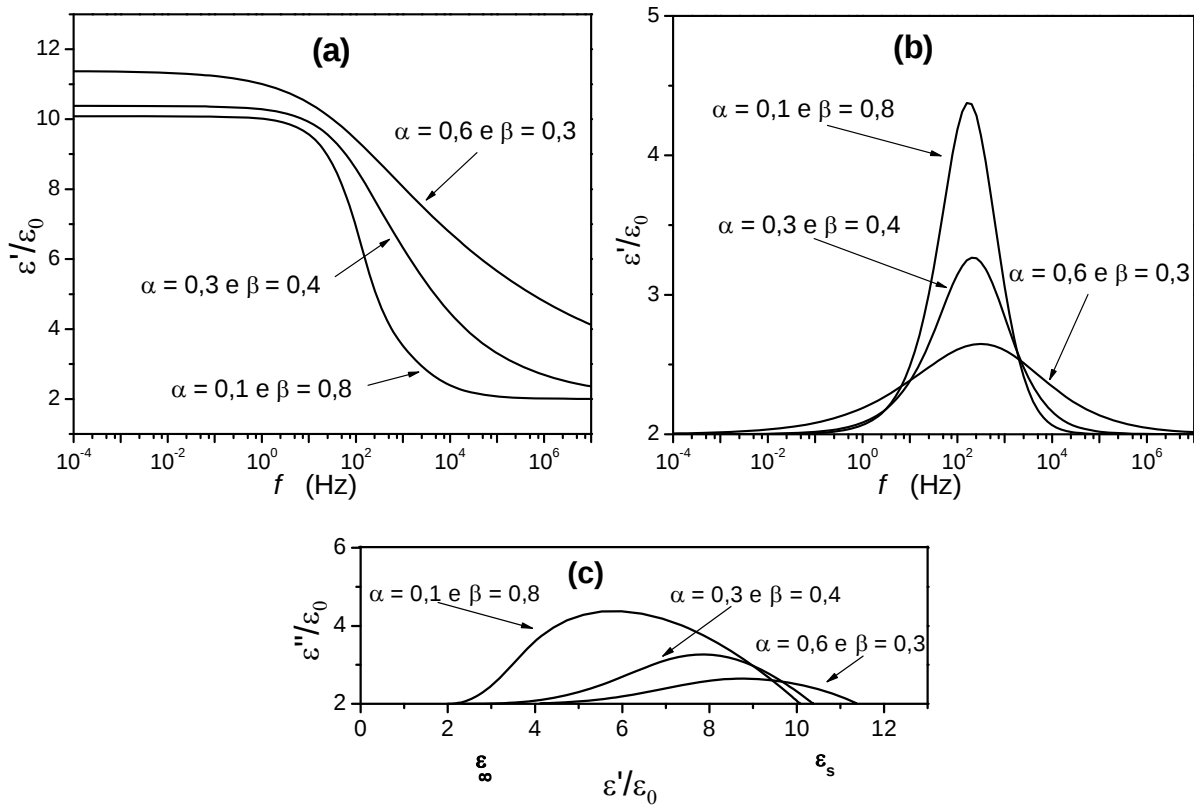


Figura 2.4 - (a) Curvas da permissividade real, (b) imaginária versus da freqüência e (c) a curva de ϵ'' versus ϵ' ; onde $\epsilon_\infty/\epsilon_0=2$, $\epsilon_s/\epsilon_0=10$ e $\tau=10^{-3}$ s.

As funções de HN e os seus casos particulares (CC e CD) são freqüentemente utilizadas na interpretação de resultados experimentais de medidas dielétricas. Entretanto, essas funções são utilizadas também para representar elementos de impedância elétrica em circuitos elétricos equivalentes [6].

2.3. FENÔMENOS NA INTERFACE METAL/LÍQUIDO

Nas soluções iônicas os íons e as moléculas de água (no caso de solvente aquoso) estão em equilíbrio térmico e são submetidas a forças que na média temporal são independentes da direção e da posição no volume da solução iônica. Os dipolos permanentes das moléculas de água estão orientados aleatoriamente e os íons positivos e negativos são

distribuídos uniformemente no volume da solução iônica e há neutralidade de cargas elétricas. Quando eletrodos são imersos na solução iônica cria-se a interface solução iônica/metalo que leva quebra da simetria na interface eletrodo/solução iônica e as forças nessa região se tornam anisotrópicas, provocando um rearranjo das moléculas e dos íons. Se o eletrodo for polarizado eletricamente os íons de carga contrária são atraídos para as suas proximidades gerando um excesso de íons na interface enquanto que o volume da solução iônica permanece neutro.

Uma descrição simplificada da interface eletricamente carregada é descrita a seguir. O eletrodo polarizado eletricamente gera um campo elétrico o qual produz a orientação dos dipolos da água. Os íons solvatados são atraídos pelos eletrodos carregados e como mostrado na Figura 2.5 eles se depositam sobre a primeira camada de moléculas de água que estão imobilizadas e orientadas na superfície do eletrodo. A camada monomolecular de água sobre o eletrodo é denominada de camada de hidratação do eletrodo e a camada de íons solvatados formada na proximidade do eletrodo forma o plano externo de Helmholtz (PEH). A condição de equilíbrio na interface é atingida quando a densidade de íons do plano PEH for igual à densidade de cargas no eletrodo e como as densidades de cargas das camadas têm sinais opostos o campo elétrico fora das camadas de carga é praticamente nulo. Na literatura, essas duas camadas de cargas são denominadas de dupla camada de cargas e ela é, portanto, equivalente a um capacitor de placas paralelas.

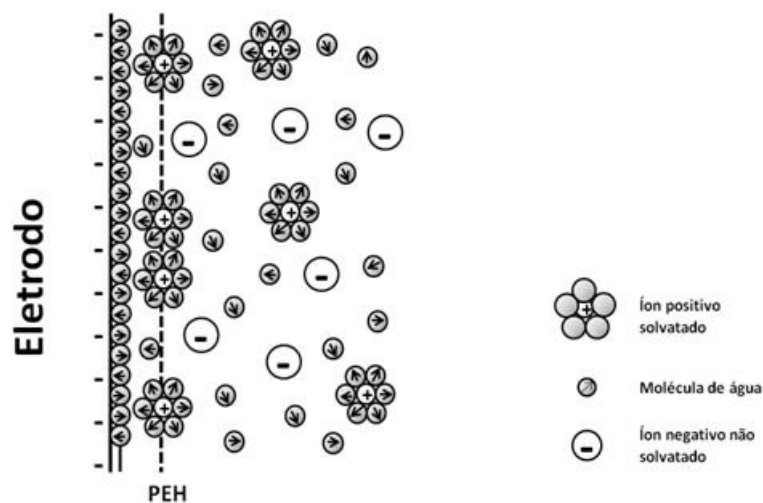


Figura 2.5 - Dupla camada de cargas formada na superfície do eletrodo. Na figura é mostrada a posição do plano externo de Helmholtz, PEH.

De acordo com essa descrição simplificada formam-se duas camadas de cargas separadas por moléculas de água e a dupla camada tem a espessura d . O potencial elétrico ao longo da região da dupla camada varia linearmente com a posição relativa ao eletrodo e é nulo no volume da solução iônica. Em geral, a diferença de potencial sobre a dupla camada é da ordem de um volt e distância entre as camadas é da ordem de uma dezena de angstroms. Assim, o campo elétrico que atua sobre as moléculas de água da camada de hidratação é muito grande, da ordem de 10^7 Vcm^{-1} . É interessante salientar que a densidade de cargas elétricas da dupla camada e a polarização elétrica resultante na camada de hidratação são dependentes da diferença de potencial aplicada aos eletrodos.

Na literatura existem modelos mais elaborados que foram desenvolvidos por Gouy e Chapman (GOUY, 1903 e CHAPMAN, 1913 aput BOCKRIS, 1973, p.737) [13], Stern [14], Grahame [15] e Bockris, Devanathan e Müller [16] os quais são detalhadamente descritos em vários livros de eletroquímica [13,17,18]. Eles levam em conta outros detalhes do fenômeno de formação da dupla camada que não serão aqui descritos, pois as discussões realizadas neste trabalho serão baseadas no modelo simplificado de Helmholtz.

2.4. CAPACITOR PREENCHIDO COM UM LÍQUIDO

Descrevem-se de forma resumida os princípios e as equações dos modelos físicos para descrever os resultados obtidos em medidas de impedância complexa em função da frequência de um capacitor plano preenchido com a solução iônica de água e o sal de KCl [19,20].

2.4.1. Modelo de Becchi - camada de Helmholtz

Seja um capacitor de placas paralelas preenchido por uma solução de KCl. Assume-se que os íons de potássio e de cloro possuem a mesma mobilidade e que sob uma diferença de potencial os íons migram para as proximidades da superfície do eletrodo formando a dupla camada de cargas [21]. Assume-se que os eletrodos não injetam cargas na solução, a condução elétrica no volume é ôhmica e que a densidade volumétrica de íons da solução é suficientemente grande e para que a sua densidade não varie quando os íons migram do volume para a superfície para formar as duplas camadas de cargas junto ao eletrodo. Supõe-se que a dupla camada possui constante dielétrica, ϵ_s , e resistência elétrica infinita. Portanto, no modelo de Becchi o capacitor é dividido em três regiões: duas duplas camadas de íons de espessuras L e o volume da solução iônica de espessura ℓ e constante dielétrica ϵ_B .

O cálculo da impedância complexa do capacitor é feito resolvendo-se as equações eletrostáticas unidimensionais [21]. As partes real e imaginária da impedância complexa do capacitor são escritas como:

$$Z' = \frac{\beta_s C_s}{2\gamma[(\omega\beta_s C_v)^2 + (C_v + C_s/2)^2]} \quad [2.22]$$

$$Z'' = - \frac{(\omega\beta_S)^2 C_V + C_V + C_S/2}{\omega\gamma[(\omega\beta_S C_V)^2 + (C_V + C_S/2)^2]} \quad [2.23]$$

onde $C_V = \varepsilon_B A/\ell$ é a capacitância elétrica do volume, A é a área do eletrodo, $C_S = \varepsilon_S A/L$ é a capacitância da dupla camada, $\beta_S = \varepsilon_S d/4\mu\gamma qnL$ onde $1/\gamma = 1 + 2(L\varepsilon_B)/d\varepsilon_S$. Na constante β_S , μ é a mobilidade dos íons na solução, q é a unidade de carga e n é a densidade dos íons na solução, os quais estão em equilíbrio termodinâmico na solução.

As curvas de Z' e Z'' em função da frequência são mostradas nas Figuras 2.6a e 2.6b. Elas foram obtidas utilizando os valores dos parâmetros fornecido no trabalho de Becchi et al. [19] para ajustar as curvas experimentais medidas com a solução de KCl. A Figura 2.6a mostra que a impedância real é constante na região de baixa frequência e tende para zero no limite de alta frequência. Na Figura 2.6b é mostrado que a curva de impedância imaginária apresenta um pico em alta frequência e o valor da Z'' diverge quando a frequência tende para zero. Na Figura 2.6c mostra-se que a dependência de Z'' com Z' é caracterizado por um semicírculo ligeiramente deformado e uma reta vertical justaposta ao semicírculo. O semicírculo é determinado pelas características elétricas do volume da solução enquanto que a reta vertical do lado direito do semicírculo é devida a existência das duplas camadas de cargas formadas junto aos eletrodos do capacitor preenchido com a solução.

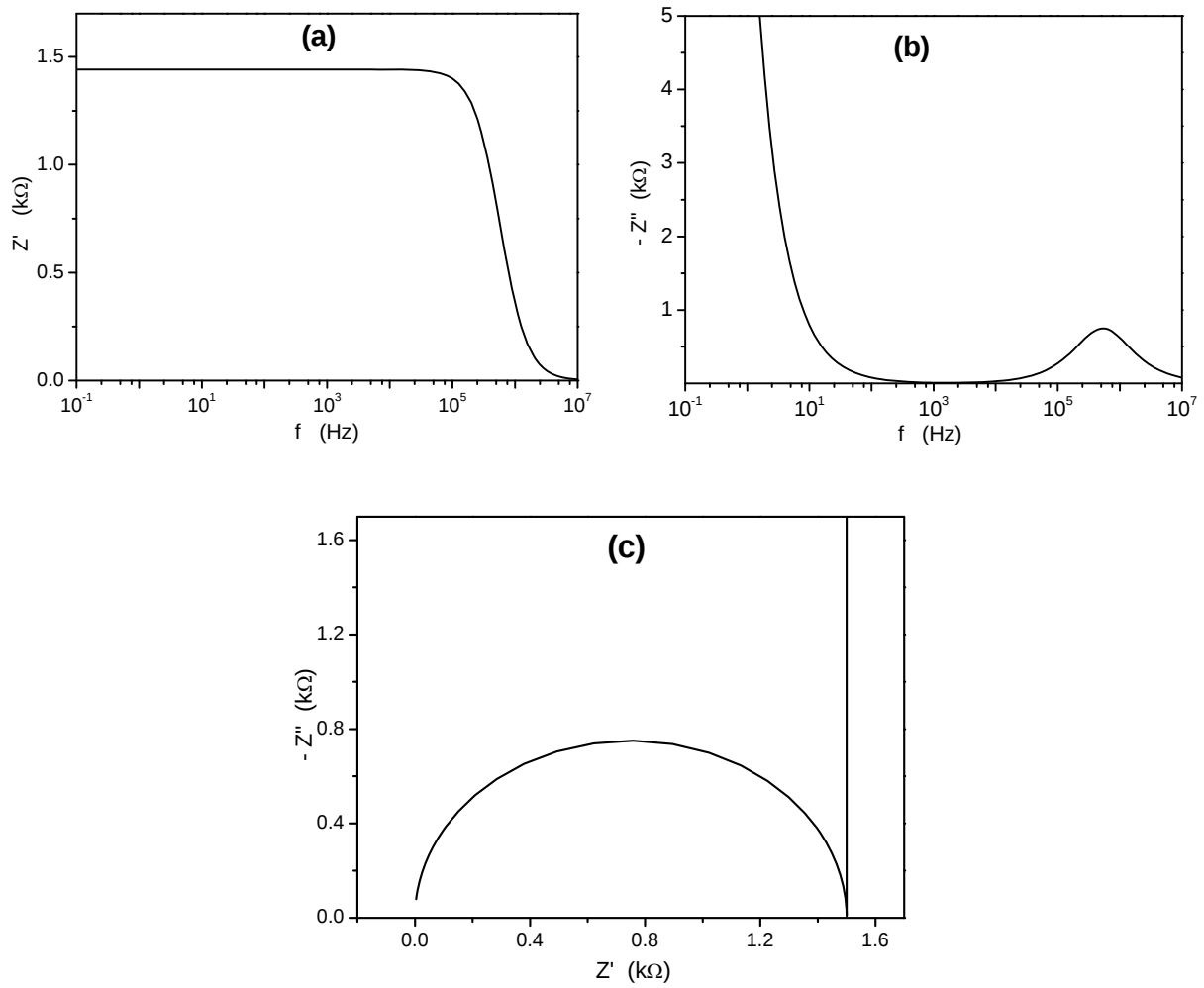


Figura 2.6 - Curvas da impedância: (a) parte real Z' e (b) parte imaginária Z'' em função da frequência, e (c) curva de impedância real versus imaginária; onde $\beta = 0,99$, $C_s = 42,63 \mu C^2/N^2m$ e $C_B = 0,1094 nC^2/N^2m$.

Este modelo descreve parcialmente os resultados experimentais obtidos [20] para a solução de KCl, pois no intervalo de 1 Hz a 10 MHz, as curvas experimentais mostram que a impedância real aumenta com a diminuição da frequência ($f < 100$ Hz), fato este não previsto pelo modelo de Becchi. Por esta razão, Barbero et al. [20] propuseram outro modelo considerando a existência de fenômenos de adsorção e dessorção [13] de íons para descrever a formação da dupla camada.

2.4.2. Modelo de Barbero - adsorção/dessorção

No modelo alternativo proposto por Barbero et al. [20] os fenômenos de adsorção e dessorção de íons da solução são os responsáveis pela formação da camada de Helmholtz na superfície do eletrodo. Adsorção e dessorção descrevem a cinética de processos que produzem a acumulação de íons e moléculas com ou sem momento dipolares sobre uma superfície de um eletrodo metálico.

A resolução do modelo de adsorção/dessorção [20] mostra que a admitância elétrica complexa, Y , é dada como:

$$Y = j\omega A \left\{ -\frac{2q}{\beta} \left(\cosh\left(\frac{\beta d}{2}\right) + \frac{\beta k_a \tau_d}{1 + i\omega\tau} \sinh\left(\frac{\beta d}{2}\right) \right) P_0 + \varepsilon C \right\} \quad [2.24]$$

onde

$$\beta = \frac{1}{\lambda_D} \sqrt{1 + j\omega \frac{\lambda_D^2}{D}}, \quad \lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon KT}{2n^* q^2}}, \quad n^* = \frac{N}{1 + 2(k_a \tau_d / d)} \quad [2.25]$$

onde n^* é a densidade de íons na presença de fenômenos de adsorção, d a distância entre os eletrodos, N densidade de íons no volume da solução iônica sem a presença do campo elétrico, as constantes k_a e τ_d representam respectivamente os coeficientes de adsorção e de dessorção, D é o coeficiente de difusão, K é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, ε é a constante dielétrica da solução e λ_D é o comprimento de Debye [20]. Os parâmetros P_0 e C na equação 2.24 são determinados pelas equações:

$$\left\{ 1 + \beta \frac{k\tau}{1 + i\omega\tau} \tanh(\beta d / 2) \right\} P_0 - j \frac{n^* q / (KT)}{(\omega / D\beta) \cosh(\beta d / 2)} C = 0 \quad [2.26]$$

e

$$-2 \frac{q}{\varepsilon \beta^2} \sinh\left(\frac{\beta d}{2}\right) P_0 + \frac{d}{2} C = \frac{1}{2} \quad [2.27]$$

A Figura 2.7 mostra as curvas da parte real e imaginária de impedância elétrica em função da frequência para as quais foram utilizados os valores dos parâmetros fornecidos no trabalho de Barbero et al. [20] para ajustar as curvas experimentais obtidas com a solução de água e KCl. Na Figura 2.7a é mostrado que na região de baixa frequência há um aumento da amplitude na curva de Z' quando a frequência decresce. Na Figura 2.7b é mostrado que Z'' cresce quando se diminui a frequência e apresenta um pico em alta frequência. Como discutido no trabalho de Barbero et al. [20] este modelo descreve os resultados experimentais para a solução de KCl pois ele leva ao aumento de Z' quando a frequência decresce. Na Figura 2.7c mostra-se a dependência de Z'' versus Z' obtendo-se também um semicírculo ligeiramente deformado e do lado direito do semicírculo tem-se uma curva com crescimento muito acentuado e não uma reta vertical como encontrado no modelo da seção anterior (veja Figura 2.6c).

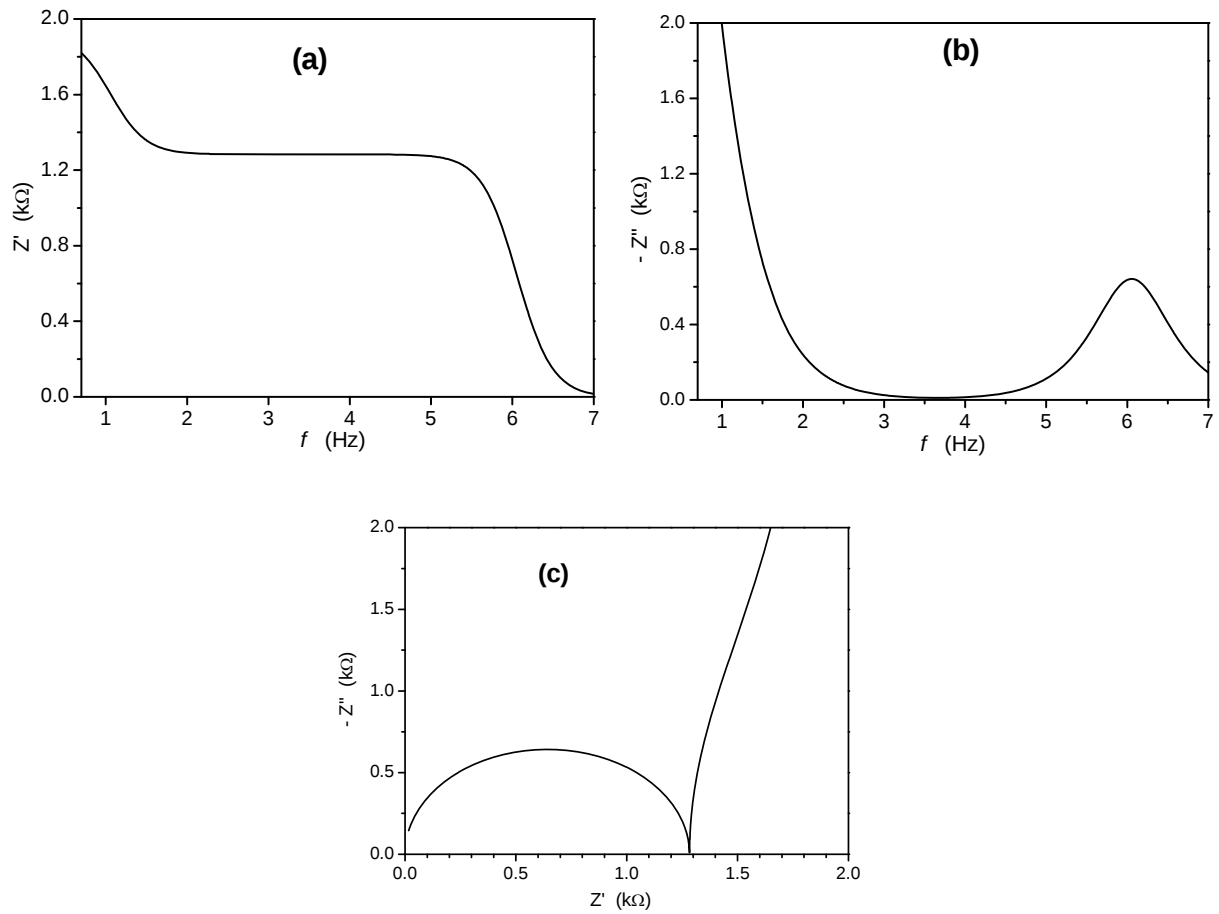


Figura 2.7 - Curvas da impedância: (a) parte real Z' , (b) parte imaginária Z'' em função da frequência e (c) a impedância real versus a imaginária; onde $D = 1,98 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, $\varepsilon = 78,5\varepsilon_0$, $N = 2,02 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$, $k = 3,65 \times 10^{-7} (\text{ms})^{-1}$, $\tau = 0,02 \text{ s}$ e $d = 2,03 \times 10^{-3} \text{ m}$.

As curvas das Figuras 2.7 foram obtidas utilizando os valores dos parâmetros dos modelos que permitiram descrever as curvas experimentais da impedância da solução de KCl. Por esta razão as curvas apresentadas na Figura 2.7 representam com boa precisão os resultados experimentais obtidos utilizando a solução de KCl [20] no intervalo de frequência de 1 Hz a 10 MHz.

2.5. CIRCUITOS EQUIVALENTES

Uma abordagem comum em medidas de impedância é ajustar os resultados com de um circuito elétrico equivalente com aqueles obtidos experimentalmente para descrever o

comportamento do sistema físico. Os circuitos equivalentes são importantes para o entendimento dos fenômenos elétricos que ocorrem no sistema em estudo.

2.5.1. Circuito equivalente ao modelo de Becchi - Helmholtz

Considerando as hipóteses feitas no modelo de Becchi descrito na secção 2.4.1, o volume da solução iônica pode ser representado por um capacitor em paralelo com um resistor, que é o modelo de Maxwell para um material dielétrico que apresenta uma condução do tipo ôhmica. Por outro lado, no modelo de Becchi foi assumido que a dupla camada de Helmholtz [19] se comporta como um capacitor ideal. Assim, o capacitor com a solução iônica pode ser representado pelo um circuito elétrico mostrado na Figura 2.8, onde R_1 e C_1 são a resistência e a capacitância do volume da solução e C_2 representa a soma das duas capacitâncias das duplas camadas de Helmholtz que se formam junto aos eletrodos.

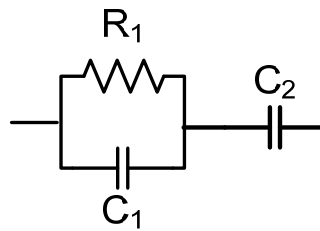


Figura 2.8 - Circuito elétrico equivalente do modelo de Becchi - Helmholtz.

A impedância elétrica do circuito da Figura 2.8 é escrita como:

$$Z = \frac{R_1}{1 + (\omega C_1 R_1)^2} - j \left(\frac{\omega C_1 R_1^2}{1 + (\omega C_1 R_1)^2} + \frac{1}{\omega C_2} \right) \quad [2.28]$$

onde a parte real da impedância elétrica é:

$$Z' = \frac{R_1}{1 + (\omega C_1 R_1)^2} \quad [2.29]$$

e a parte imaginária é:

$$Z'' = -\frac{\omega C_1 R_1^2}{1 + (\omega C_1 R_1)^2} + \frac{1}{\omega C_2} \quad [2.30]$$

As curvas da impedância real e imaginária versus a frequência são mostradas nas Figuras 2.9a e 2.9b. Para se melhor compreender o comportamento do circuito as figuras mostram as curvas variando-se o valor de C_2 nas condições $C_2 < C_1$, $C_2 = C_1$ e $C_2 > C_1$. A Figura 2.9a mostra que as curvas de Z' versus a frequência não dependem do valor de C_2 (veja a equação 2.29) e valor de Z' é constante em baixa frequência. As curvas de Z'' mostram um comportamento dependente do valor de C_2 . Na condição de $C_2 > C_1$ vê-se que se reproduz os resultados mostrados na Figura 2.6b obtidos com o modelo de Becchi considerando a dupla camada de Helmholtz (seção 2.4.1). A Figura 2.9c mostra a dependência de Z'' versus Z' para os diferentes valores de C_2 e no caso em que $C_2 > C_1$ este circuito reproduz a forma da curva do modelo de Becchi, um semicírculo justaposto a uma reta vertical.

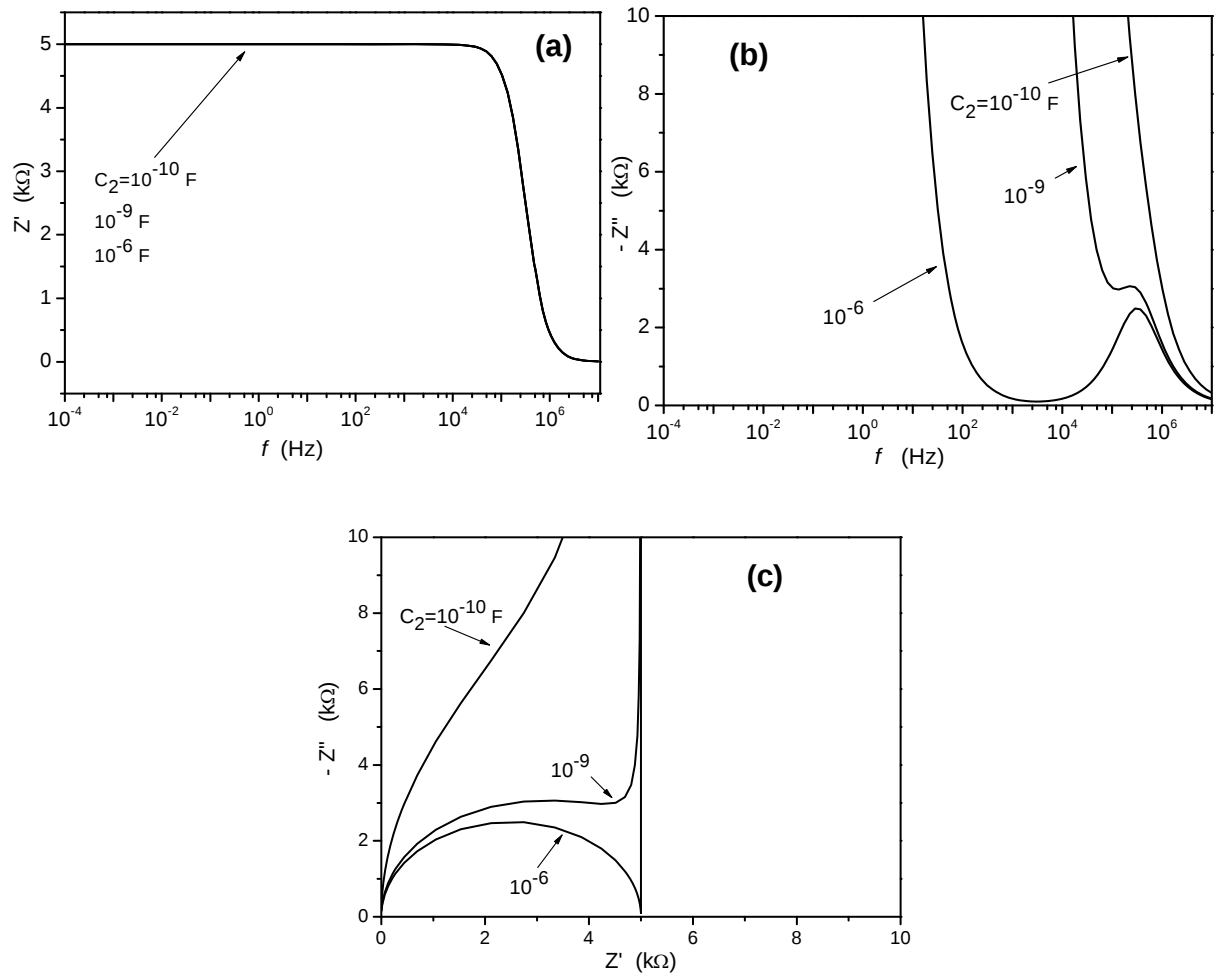


Figura 2.9 - (a) Curvas da impedância real e (b) imaginária em função da frequência, e (c) o semicírculo de Z'' versus Z' ; onde $R = 5 \text{ k}\Omega$ e $C_1 = 0,1 \text{ nF}$.

2.5.2. Circuito equivalente com o elemento de Havriliak-Negami (HN)

Como será mostrado no capítulo 4 as curvas experimentais da impedância imaginária da solução de KCl obtidas no intervalo de frequência de 0,1 mHz a 10 MHz apresentam um pico em muito baixa frequência (em torno de 10 mHz). Este comportamento não é previsto pelos modelos de Becchi e Barbero [19,20] os quais foram apresentados nas seções 2.4.1 e 2.4.2.

Para interpretar a existência do pico na frequência de 10 mHz propõe-se substituir o capacitor C_2 do circuito equivalente da Figura 2.8 por um elemento de impedância de HN.

Este elemento produz um pico na curva da impedância imaginária em função da frequência.

A impedância do elemento de HN é caracterizada por uma equação análoga à equação 2.17, proposta para a permissividade elétrica. Como um elemento de impedância a equação é escrita como:

$$Z_{HN} = \frac{R_{HN}}{[1 + (j\omega\tau)^{(1-\alpha)}]^\beta} \quad [2.31]$$

onde o valor de R_{HN} é uma resistência elétrica, $(1-\alpha)$ e β são os expoentes de HN e $\tau = R_{HN}C$ é o tempo de relaxação e C é uma capacitância elétrica.

A seguir é analisado o comportamento do circuito da Figura 2.10 em termos de parâmetros do circuito visando a sua aplicação para interpretar os resultados experimentais. Por esta razão serão usados valores de parâmetros que geram curvas de impedância com o formato similar às curvas experimentais que serão mostradas no capítulo 4, cuja característica principal é a separação entre as respostas para a região de baixa e de alta frequência.

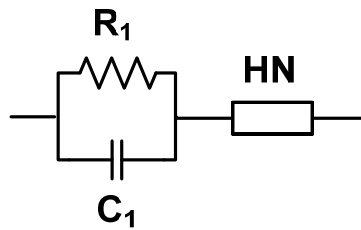


Figura 2.10 - Circuito equivalente: circuito R_1C_1 em paralelo e em série com o elemento de HN.

O resistor R_1 e o capacitor C_1 representam o volume da solução (resposta em alta frequência) enquanto que o elemento de HN representa o comportamento da dupla camada de Helmholtz (resposta em baixa frequência). Na região de alta frequência se obtêm curvas que são equivalentes ao modelo de Becchi et al. da seção 2.4.1 e ao circuito da seção 2.5.1.

As Figuras 2.11a e 2.11b mostram as curvas de Z' e Z'' versus a frequência variando-se o valor do expoente β do elemento de HN (mantendo-se fixos os outros

parâmetros do circuito e do elemento de HN). No limite de baixíssima frequência Z' tende para um valor constante, diminui até atingir um patamar e depois decresce para o valor nulo. As curvas de Z'' versus a frequência mostram um pico em baixa frequência de formato assimétrico ($\beta < 1$) cuja amplitude e posição dependem do valor de β . Saliente-se que o valor de β afeta a assimetria do pico levando a uma curva com variação mais suave no seu lado à direita.

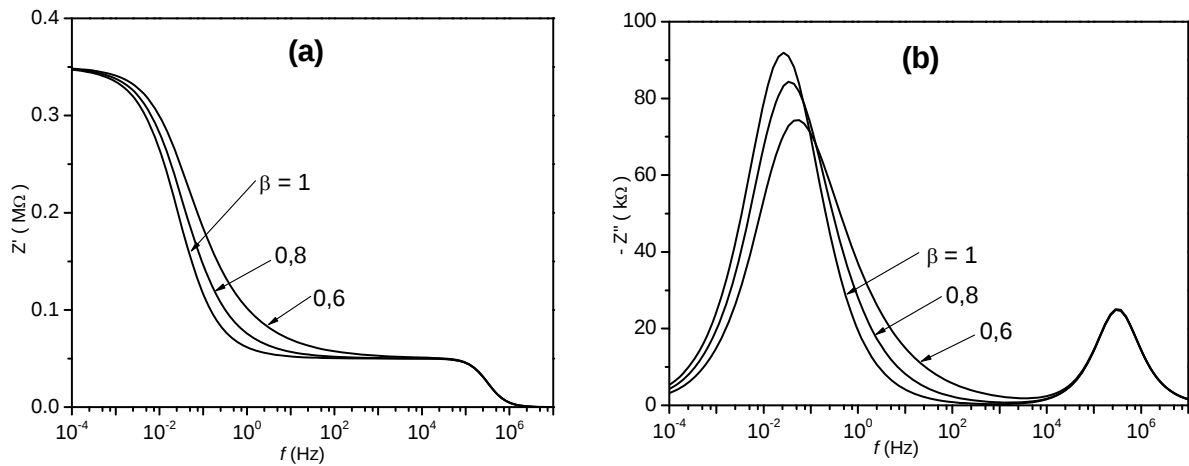


Figura 2.11 - Curvas de impedância (a) real e (b) imaginária versus a frequência; onde $R_1 = 50 \text{ K}\Omega$, $C_1 = 10 \text{ pF}$, $R_{HN} = 300 \text{ K}\Omega$, $\tau = 6 \text{ s}$ e $\alpha = 0,7$.

A Figura 2.12 mostra as curvas de Z' e Z'' versus a frequência variando-se a resistência R_{HN} do elemento de HN e mantendo-se todos os outros parâmetros do circuito e do elementos de HN constantes. No limite de baixíssima frequência o valor de Z' é dependente do valor de R_{HN} e as curvas de Z'' mostram que a amplitude do pico em baixa frequência aumenta de amplitude com R_{HN} .

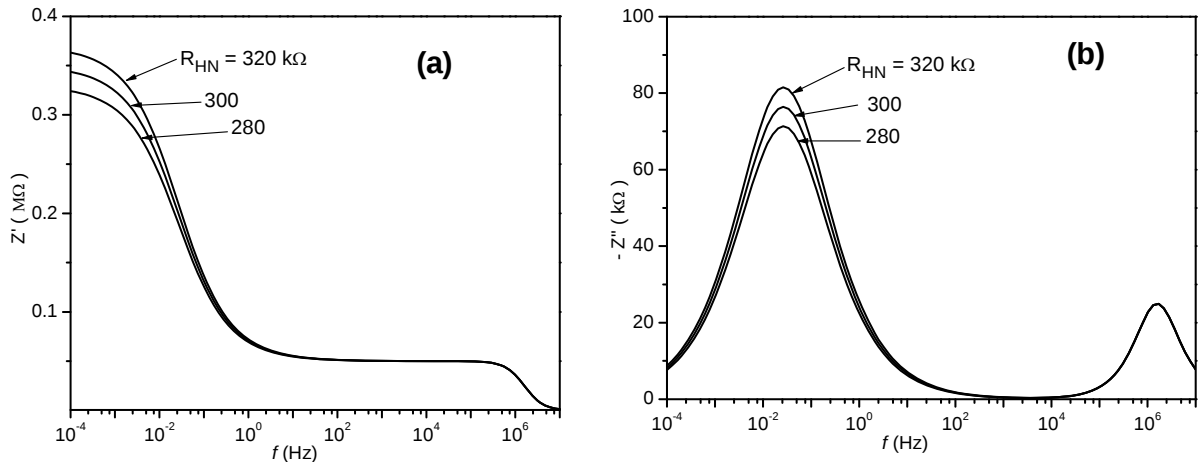


Figura 2.12 - Curvas de impedância (a) real e (b) imaginária versus a frequência; onde $R_I = 50 \text{ K}\Omega$, $C_I = 2 \text{ pF}$, $\tau = 6 \text{ s}$, $\beta = 1$, $\alpha = 0,7$.

No circuito poder-se-ia variar também o tempo de relaxação $\tau = R_{HN}C$ e fixando os outros parâmetros do circuito equivalente, o que corresponde variar o valor de C mantendo-se R_{HN} constante. Neste caso, nas curvas de Z'' versus a frequência (não mostradas) a posição do pico depende de C enquanto que a sua amplitude não varia.

Na análise a seguir discute-se a variação dos parâmetros R_I e C_I do circuito que afetam a resposta na região de alta frequência. Na Figura 2.13 mostra-se que as curvas de Z'' apresentam picos de alta frequência cuja posição e amplitude dependem do valor de R_I . As curvas de Z' mostram que o valor de Z' no patamar, região de frequência intermediária, é dependente de R_I , fato este esperado pois R_I representa a resistência elétrica do volume da solução iônica.

O aumento do valor de C_I provoca o deslocamento do pico de alta frequência na curva de Z'' para frequências menores sua amplitude permanece constante (resultados não apresentados). As amplitudes das curvas de Z' decrescem em função da frequência e elas se deslocam para a região de baixas frequências quando se aumenta o valor de C .

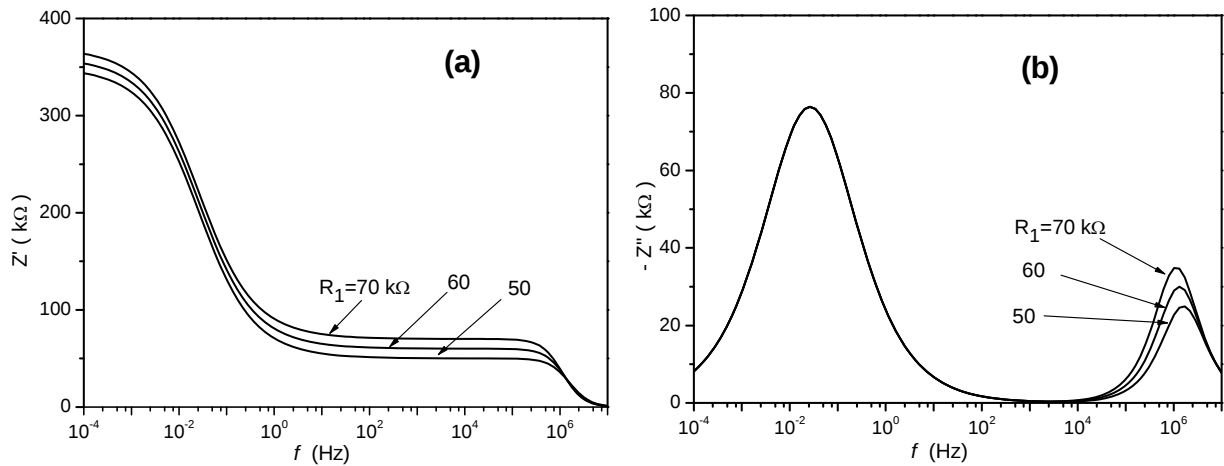


Figura 2.13 - Curvas de impedância (a) real e (b) imaginária versus a frequência, $C_I = 2 \text{ pF}$, $R_{HN} = 300 \text{ K}\Omega$, $\tau = 6 \text{ s}$, e $\alpha = 0,6$, $\beta = 1$

As curvas apresentadas para o circuito com o elemento de HN foram obtidas para a condição na qual as respostas em alta e baixa frequência do circuito são independentes, isto é, o circuito $R_I C_I$ fornece a resposta em alta frequência enquanto que o elemento de HN fornece a resposta em baixa frequência.

2.5.3. Circuito equivalente com o elemento de fase constante (CPE)

O elemento CPE (constant-phase distribution element) [22] é usado em circuitos elétricos equivalentes para ajustar os dados experimentais de impedância. O comportamento de CPE geralmente é atribuído a reatividade distribuída da superfície, a não homogeneidade de superfície, aspereza ou geometria de fractal, porosidade de eletrodo, e às distribuições de corrente e potenciais associada com a geometria de eletrodo [23]. O elemento CPE é definido pela equação:

$$Z = \frac{1}{(j\omega T)^P} \quad [2.32]$$

onde T e P são duas constantes. Se $P = 1$, o elemento CPE atua como um capacitor, se $P = 1$

o elemento CPE atua como um resistor, se $P = 0,5$ uma linha inclinada de 45° é produzida no diagrama de Z'' versus Z' . Quando o elemento CPE é colocado em paralelo com um resistor produz se um semicírculo no diagrama de Z'' versus Z' , que corresponde ao elemento de Cole [8]. Geralmente, o CPE é usado em um circuito em substituição a um capacitor a fim de compensar eventuais heterogeneidades no sistema. Como por exemplo, uma superfície rugosa ou porosa pode originar o aparecimento de uma capacitância de dupla camada com um elemento de fase constante com um valor de P entre 0,9 e 1.

Na Figura 2.14 mostra se o circuito elétrico equivalente RC com elemento CPE:

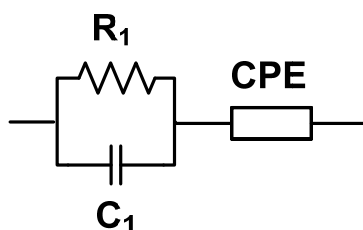


Figura 2.14 - Circuito equivalente: circuito R_1C_1 em paralelo e em série com o elemento CPE.

O resistor R_1 e o capacitor C_1 representam o volume da solução (resposta em alta frequência), como já foi discutido anteriormente, enquanto que o elemento CPE representa o comportamento em baixa frequência.

Nas Figuras 2.15a e 2.15b são mostradas as curvas de Z' e Z'' versus a frequência variando-se o valor da constante T do elemento CPE (mantendo-se fixos os outros parâmetros do circuito e do valor de P do CPE). Na região de baixa frequência (< 100 Hz) Z' varia linearmente com a frequência (em escala logarítmica) e seu valor, para uma determinada frequência, diminui com o aumento da constante T . As curvas de Z'' versus a frequência mostram o mesmo comportamento linear na região de baixa frequência (< 1 kHz) e o valor de Z'' também diminui com o aumento da constante T .

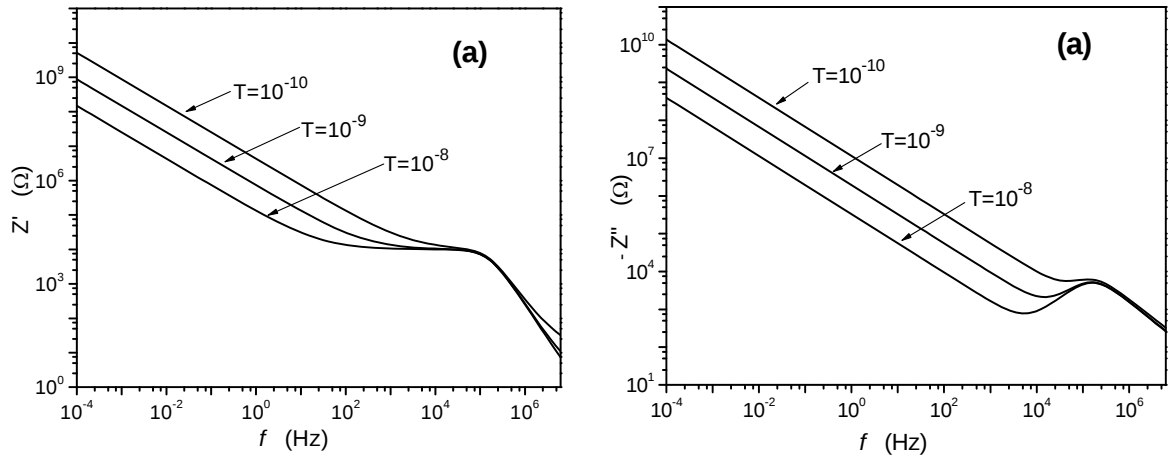


Figura 2.15 - Curvas de impedância (a) real e (b) imaginária versus a frequência, $R_1 = 10 \text{ k}\Omega$, $C_1 = 0,1 \text{ nF}$, $P = 0,77$.

Quando se aumenta o valor de P ($0 \leq P \leq 1$) (mantendo-se fixos os outros parâmetros) tem-se o aumento da inclinação da reta em baixa frequência com seu deslocamento para alta frequência, tanto para a parte real como para a parte imaginária.

O embasamento teórico apresentado neste capítulo é de extrema importância pois é através dos modelos empíricos (Debye, CC, CD e HN) e dos modelos fenomenológicos como o de Becchi e Barbeiro permitirá, nos capítulos 4 e 5, a interpretação dos resultados experimentais. Outra forma de se estudar o comportamento físico de um sistema é se utilizar circuitos elétricos equivalentes que permite obter os parâmetros do circuito para interpretar os fenômenos físicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BARTNIKAS, R. **Engineering Dielectrics**. Vol II B. Baltimore: American Society for Testing and Materials, 1987.
- [2] DORF, R.C.; SVOBODA, J.A. **Introdução aos Circuitos Elétricos**. 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003.
- [3] CHATTERJEE, S.; KUO, Y.; LU, J. Thermal annealing effect on electrical properties of metal nitride gate electrodes with hafnium oxide gate dielectrics in nano-metric MOS devices. **Microelectronic Engineering**, v. 85, p. 202–209, 2008.
- [4] PINGREE, L.S.C. et al. Monitoring interface traps in operating organic light-emitting diodes using impedance spectroscopy. **Thin Solid Films**, v. 515, p. 4783–4787, 2007.
- [5] BRETT, C.M.A.; BRETT, A.M.O. **Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications**. New York: Oxford University Press Inc., 1993.
- [6] BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J.R. **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications**. 2ª Ed., United States of America: A Wiley-Interscience Publication, 2005.
- [7] DEBYE, P. **Polar Molecules**, New York: Chemical Catalog Company, p.94, 1929.
- [8] COLE, K.S.; COLE, R.H. Dispersion and absorption in dielectrics. I. Alternating current characteristics, **J. Chem. Phys.**, n.9, p.341-351, 1941.
- [9] DAVIDSON, D.W.; COLE, R.H. Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol and n-Propano. **J. Chem. Phys.**, n.19, 12, p.1484-1490, 1951.
- [10] HAVRILIAK, S.; NEGAMI, S. A complex plane representation of dielectric and mechanical relaxation processes in some polymers. **Polymer**, v.8, 4, p.161, 1967.
- [11] BÖTTCHER, C.J.F.; BORDEWIJK, P. **Theory of Electric Polarization**. vol. II, Amsterdam: Elsevier Scientific Publishing Company, 1978 .
- [12] ASAMI, K. Characterization of heterogeneous systems by dielectric spectroscopy. **Prog. Polym. Sci.**, n. 27, p. 1617–1659, 2002.
- [13] BOCKRIS, J.O'M. **Modern Electrochemistry: An Introduction to an Interdisciplinary Area**. v. 2, New York, USA: A Plenum/Rosetta Edition, 1973.
- [14] STERN, O. The theory of the electrolytic double shift. **Elektrochem.**, v. 30, p. 508-516, 1924.
- [15] GRAHAME, D.C. The electrical double layer and the theory of electrocapillarity. **Chem. Reviews**, v. 41, p. 441-501, 1947.
- [16] BOCKRIS, J.O'M.; DEVANATHAN, M.A.V.; MULLER, K. On structure of charged interfaces. **Proc. Roy. Soc.**, v.247, p.55, 1963.

[17] BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. **Electrochemical Methods**. United States of America: John Wiley & Sons, 1980.

[18] BRETT, C.M.A.; BRETT, A.M.O. **Electrochemistry - principles, methods, and applications**. Oxford: Oxford University, 1994.

[19] BECCHI, M. et al. Impedance spectroscopy of water solutions: The role of ions at the liquid-electrode interface. **J. Phys. Chem. B**, n. 109, p. 23444-23449, 2005.

[20] BARBERO, G. et al. Frequency dependence of the electrical impedance of electrolytic cells: The role of the ionic adsorption/desorption phenomena and the Stern layer. **Phys. Letters A**, v. 360, p. 179-182, 2006.

[21] DELAHAY, P. **Double Layer and Electrode Kinetics**. New York: Interscience Publications, Inc.: 1965.

[22] JORCIN, J.B. CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. **Electroch. Acta**, v.51, p.1473–1479, 2006.

[23] KIM, C.H.; PYUN, S.I.; JONG-HUY, K. An investigation of the capacitance dispersion on the fractal carbon electrode with edge and basal orientations. **Electroch. Acta**, v.48, p.3455-3463, 2003.

CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais utilizados nos experimentos, a técnica de medida da impedância e os programas computacionais utilizados para controlar as medidas e interpretar os resultados experimentais. Nas seções de 3.1 a 3.4 são apresentadas as metodologias de preparação das soluções e misturas e os tipos capacitores utilizados nas medidas. Nas seções 3.5 e 3.6 são descritos o analisador de impedância elétrica e as condições experimentais nas quais foram realizadas as medidas de impedância com os capacitores interdigitado e de placas paralelas. Finalmente na seção 3.7 é apresentado o programa *ZView*, o qual foi utilizado para analisar as curvas experimentais de impedância.

3.1. SOLUÇÃO DE KCL

Para preparar soluções iônicas foi utilizado o cloreto de potássio, Sigma Aldrich, e a água ultrapura Milli-Q obtida do sistema de purificação Millipore “Direct-Q System”. Esse sistema produz água com resistividade de 18,2 MΩcm a 25 °C e teor de carbono (TOC) menor que 10 ppb.

Foram preparadas soluções de KCl com as concentrações de 0,3, 0,45, 0,6, 0,75 e 0,9 mmolL⁻¹, onde a massa molecular do KCl (74,56 g mol⁻¹). Para medir a massa de KCl foi utilizada uma balança analítica da Mettler Toledo, modelo AB204-S, com precisão de 0,1 mg. Antes da preparação da solução a vidraria foi lavada com água e detergente, enxaguada com água destilada e seca.

3.2. MISTURA DE ETANOL E ÁGUA

Na preparação de misturas etanol/água foi utilizado o etanol absoluto PA, da Merck, com 99,9% de pureza e a água Milli-Q ultrapura obtida do sistema de purificação “Direct-Q System”. As misturas de etanol e água foram preparadas com o volume total de 100 mL. Os volumes dos líquidos foram medidos usando-se uma proveta de 100 mL graduada em 1 mL.

Nos cálculos das porcentagens das misturas, se for assumido que o etanol etílico absoluto possui 0,1% de água como principal tipo de impureza, dever-se-ia considerar esse percentual. Entretanto, por ser menor que o erro na determinação do volume com a proveta, esta porcentagem de impurezas foi desprezada.

3.3. CAPACITOR DE ELETRODOS INTERDIGITADOS

O capacitor interdigitado foi fabricado pelo Centro de Pesquisa Renato Archer – CenPRA [2]. Na Figura 3.1 é mostrada a fotografia do capacitor interdigitado e como mostrado no desenho esquemático da Figura 3.2, ele possui dois micro-eletrodos com 50 dígitos, de 5 mm de comprimento o espaçamento é de 10 μm , largura de 10 μm e espessura de 100 nm. Os micro-eletrodos são de ouro e foram depositados sobre uma lâmina de vidro de dimensões de 20x5x2 mm.

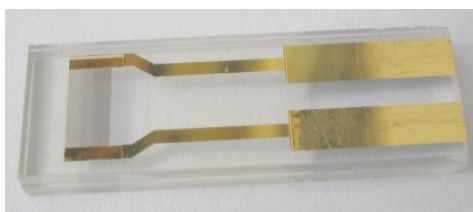


Figura 3.1 - Fotografia do capacitor interdigitado. No lado direito são mostrados os dois contatos elétricos e no lado esquerdo os micro-eletrodos interdigitados.

Antes de cada medida os micro-eletrodos foram previamente limpos com solução sulfocrômica, enxaguados em água Milli-Q e secos em fluxo de nitrogênio.

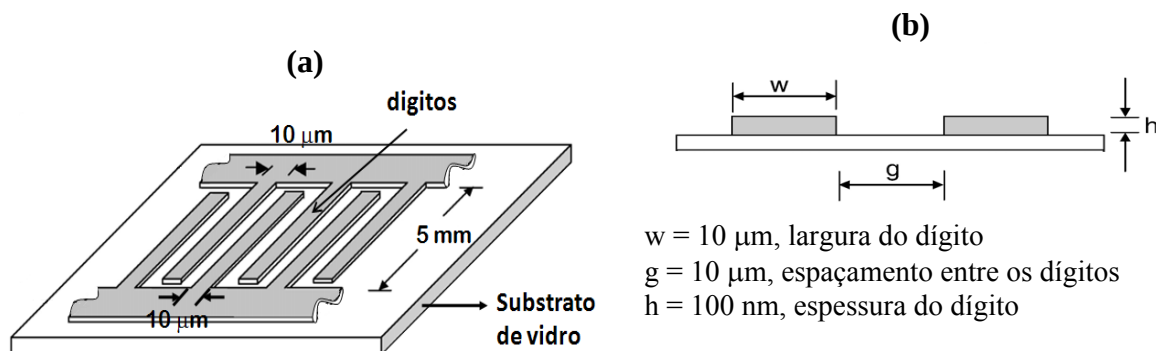


Figura 3.2 - (a) Vista em perspectiva e (b) corte lateral do capacitor interdigitado.

Para a realização da medida de impedância elétrica o capacitor interdigitado foi inserido em um conector elétrico preso na tampa do recipiente da solução o qual também permitiu fazer a conexão com o analisador de impedância. O capacitor interdigitado foi imerso na mistura de etanol/água contida em um recipiente cuidadosamente fechado para evitar a evaporação do etanol durante a medida. Durante as medidas a temperatura foi mantida constante em $(22,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$.

3.4. CAPACITOR DE PLACAS PARALELAS

O capacitor de placas paralelas é composto de duas placas circulares de latão recobertas com ouro depositado eletro quimicamente. O diâmetro dos eletrodos é de 2 cm e a distância entre eles varia entre 1 a 2 mm, dependendo do experimento. A relação entre o diâmetro do eletrodo e a distância de separação entre eles deve ser muito grande para minimizar o efeito de borda. O invólucro do capacitor foi construído em poli(metil

metacrilato) e possui um anel de borracha para vedação. Assim, a solução foi mantida dentro do sistema evitando a evaporação do etanol.

Na Figura 3.3 são mostradas duas fotografias do sistema de capacitor de placas paralelas. A Figura 3.3a mostra sistema pronto para o uso e a Figura 3.3b mostra o sistema com os eletrodos de placas paralelas separados.

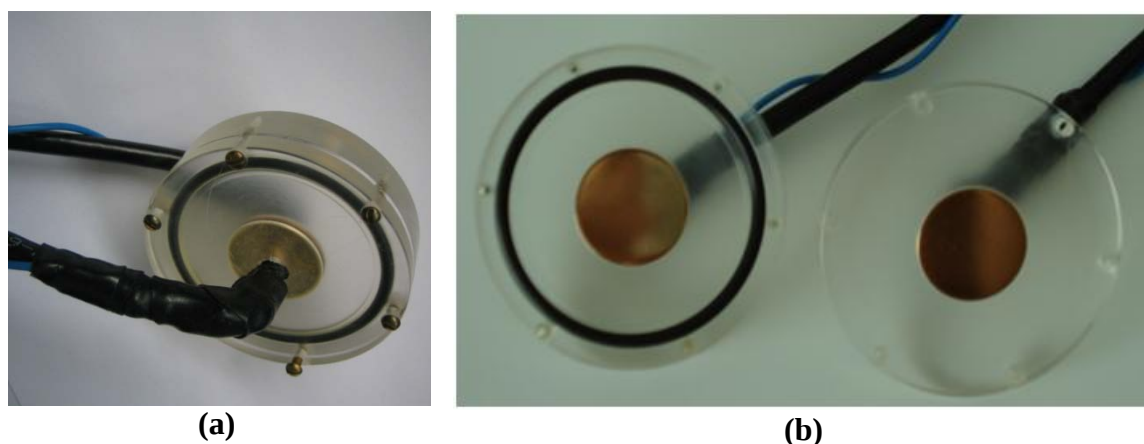


Figura 3.3 - Fotografia do capacitor de placas paralelas.

Antes de se realizar uma medida o capacitor foi lavado utilizando água e detergente, enxaguado com água Milli-Q e seco com fluxo de gás nitrogênio. Após o capacitor ter sido preenchido com o líquido e fixado através dos parafusos (veja Figura 3.3) ele foi envolvido em uma gaiola de faraday a qual foi conectada ao terra dos equipamentos para minimizar interferências de ruídos nas medidas. A temperatura durante as medidas foi mantida constante em $(22,0 \pm 0,5) ^\circ\text{C}$.

3.5. O ANALISADOR DE IMPEDÂNCIA

As medidas por espectroscopia de impedância elétrica foram realizadas usando-se o analisador de impedância Solartron, modelo SI 1260A, mostrado na Figura 3.4. Ele opera na

faixa de frequência de 10 μHz a 32 MHz, possibilita a escolha da amplitude da tensão elétrica alternada, permite a aplicação de uma tensão *dc* de polarização e ainda podem-se variar outros parâmetros da medida. O analisador pode ser acoplado à interface dielétrica, modelo 1296A (veja Figura 3.4), o qual é um amplificador que permite medir uma impedância de valor mais elevado (até 100 T Ω) quando comparado com o Solartron 1260A (até 100 M Ω). Além disto, a interface 1296A garante maior precisão para as medidas de impedâncias com valores intermediários (de 10 a 100 M Ω). O analisador de impedância 1260A e a interface 1296A foram conectados a um micro computador através de uma interface GPIB.



Figura 3.4 - Analisador de impedância Solartron 1260A acoplado a interface 1296A e o reservatório de água com paredes de isolador térmico para manter a temperatura da amostra constante.

As medidas de impedância com as soluções de KCl e com as misturas de etanol/água foram realizadas na faixa de frequência de 0,1 mHz a 10 MHz aplicando-se uma tensão *ac* de amplitude de 60 mV, sem tensão de polarização *dc*. Em baixa frequência o tempo de integração é um parâmetro importante para garantir a precisão e determinar o tempo necessário para realizar uma medida. Testes cuidadosos, variando-se o tempo de integração, mostraram que o tempo correspondente a um período do sinal aplicado é suficiente para se

obter as medidas de impedâncias com boa precisão. Usando-se apenas um período do sinal como tempo de integração, a duração do experimento para se medir a impedância elétrica na faixa de 0,1 mHz até 10 MHz é de aproximadamente 28 horas.

3.5.1. Medidas de espectroscopia de impedância sem a interface 1296A

Para realizar as medidas de espectroscopia de impedância elétrica com o analisador Solartron 1260A, sem o uso da interface 1296A, foi utilizado o programa *ZPlot* (Scriber Assoc. Inc.) [3] que permite ao usuário programar todas as funções do analisador de impedância. O programa *ZPlot* deve ser configurado antes de cada medida especificando os parâmetros experimentais. A janela gráfica do programa *ZPlot* é mostrada na Figura 3.5.

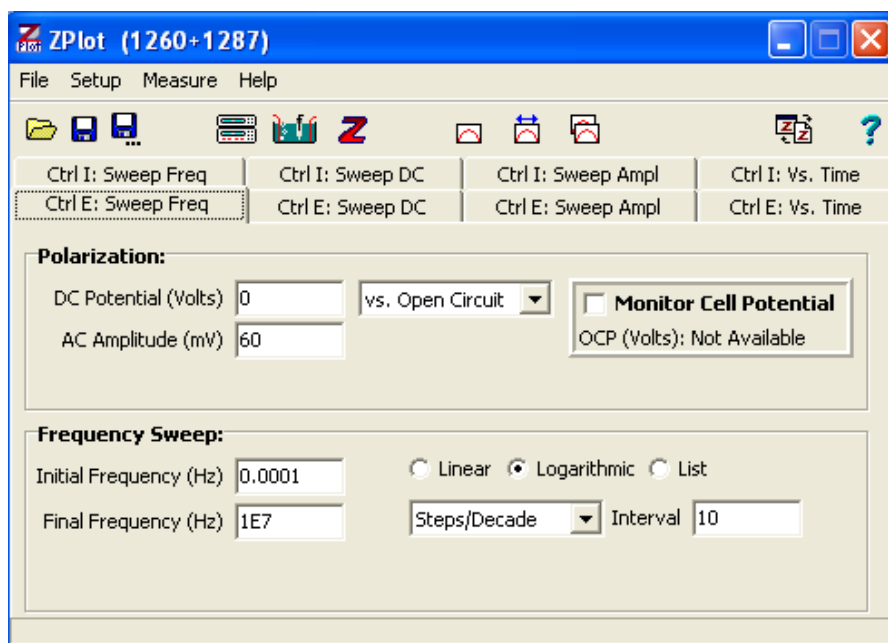


Figura 3.5 - Janela principal do programa *ZPlot*.

3.5.2. Medidas com a interface 1296A

A interface 1296A é um amplificador que permite estender a faixa de operação do Solartron 1260A para valores maiores de impedância elétrica [4]. Neste trabalho ela permitiu realizar as medidas em frequências de até 0,1 mHz aonde o valor da impedância do capacitor pode chegar a 10 M Ω que é muito elevado para ser medido com boa precisão sem o uso da interface 1296A.

Para realizar as medidas com o Solartron acoplado a interface 1296A, foi utilizado o programa da Solartron “Impedance Measurement Software” cuja janela é mostrada na Figura 3.6. Os recursos deste programa são similares aos existentes no programa *ZPlot*.

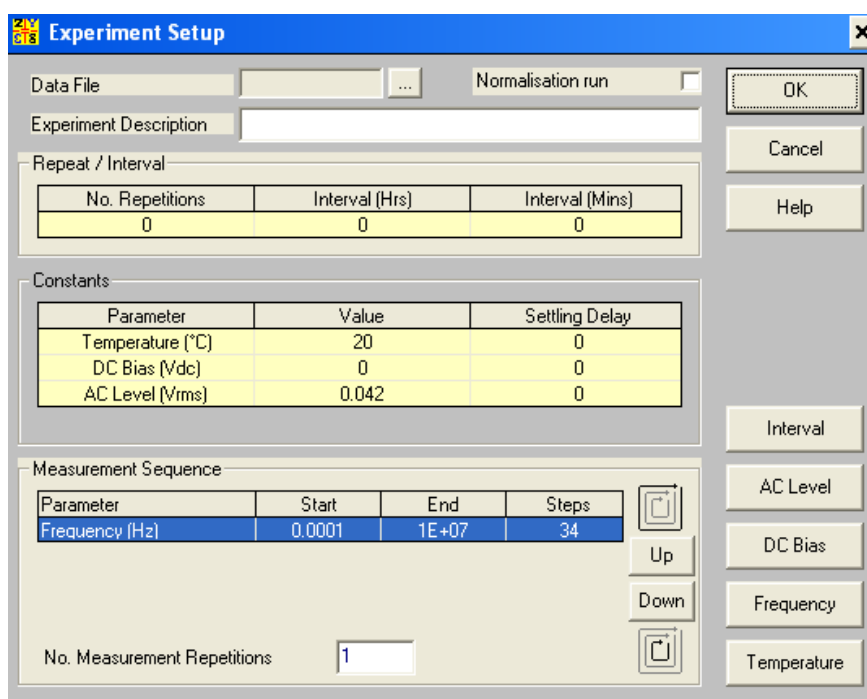


Figura 3.6 - Janela principal para programação da interface 1296A.

3.6. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS PARA A REALIZAÇÃO DE MEDIDAS

3.6.1. Controle de Temperatura

Para se manter a temperatura constante durante as medidas de impedância a primeira tentativa foi utilizar um banho termostático. O circuito elétrico do controlador de temperatura induz ruídos que inviabilizaram o uso deste tipo de equipamento. Para resolver este problema, o sistema com o capacitor de placas paralelas (ou o recipiente fechado com o capacitor interdigitado) foi mergulhado em água contida dentro de um reservatório de 20 litros e isolado termicamente com paredes de isopor. Como a massa de água tem uma inércia térmica grande conseguiu-se obter, durante um período de dezena de horas, temperatura com uma variação de aproximadamente $\pm 0,5$ °C, mesmo que a temperatura da sala variasse alguns graus. Como cada medida durou mais de um dia para ser realizada, a temperatura foi monitorada e quando necessário o seu valor foi corrigido adicionando-se água mais quente ou mais fria que a existente no reservatório.

3.6.2. Configurações de uso dos equipamentos e conexões

Como será mostrado nos capítulos 4 e 5, foi necessário realizar as medidas de impedância até a frequência de 10 MHz. Entretanto, na faixa de frequência de 1 a 10 MHz as medidas do Solartron 1260A (com ou sem a interface 1296A) não produzem resultados confiáveis quando se usa cabos coaxiais na configuração padrão dos aparelhos [4]. Para sanar este problema de operação do Solartron foi necessário se utilizar o casador de impedância

representado na Figura 3.7 [5] que foi construído colocando-se os resistores no interior de uma pequena caixa metálica.

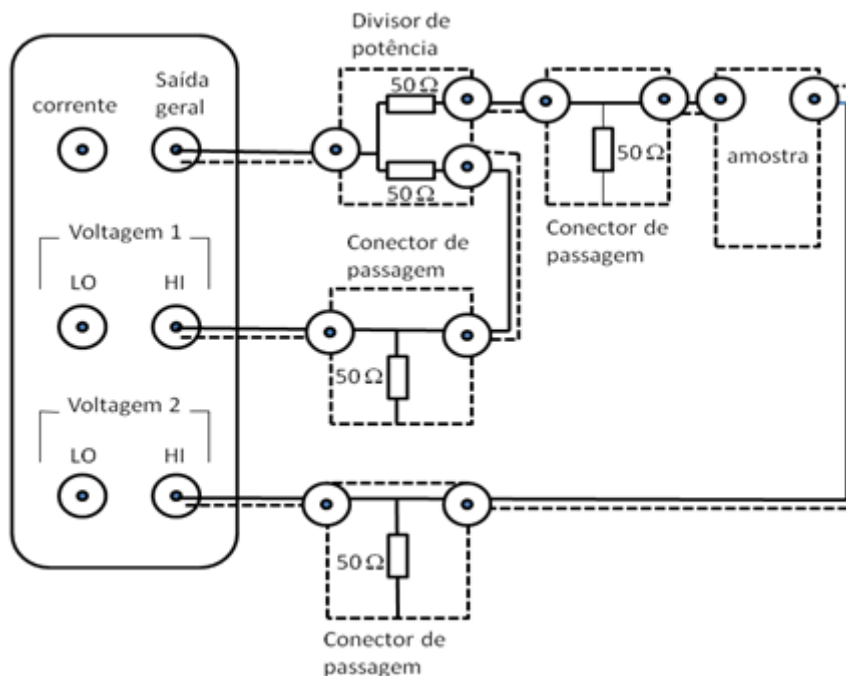


Figura 3.7 - Casador de impedância utilizado com o analisador de impedância Solartron 1260A para realizar medidas na faixa de frequência entre 1 a 10 MHz.

Como o casador de impedância só pode ser utilizado acima da frequência de 1 MHz todas as medidas foram realizadas em duas etapas. Na primeira mediu-se a impedância na faixa de frequência de 0,1 MHz a 1 MHz usando-se cabos coaxiais com a conexão padrão do Solartron (ou da interface) e na segunda etapa na faixa frequência de 1 a 10 MHz usou-se o casador de impedância para conexão da amostra. Após a conclusão das medidas usou-se o programa *ZView* para justapor os resultados contidos nos dois arquivos em um único para se obter as curvas da impedância na faixa de 0,1 MHz a 10 MHz.

Na Tabela 3.1 mostram-se as configurações experimentais utilizadas para a realização das medidas das soluções de KCl e das misturas etanol/água com os capacitores interdigitado e de placas paralelas.

Tabela 3.1 - Configurações experimentais utilizadas nos experimentos.

	Tipo de capacitor	Faixa Frequência	Configuração Experimental
Água e KCl	Capacitor de placas paralelas	1 a 10 MHz	Solartron e casador
		0,1 mHz a 1 MHz	Solartron e interface
Etanol e água	Capacitor interdigitado	1 a 10 MHz	Solartron e casador
		0,1 Hz a 1 MHz	Solartron
		0,1 mHz a 0,1 Hz	Solartron e interface
	Capacitor de placas paralelas	1 a 10 MHz	Solartron e casador
		0,1 mHz a 1 MHz	Solartron e interface

3.7. SOFTWARE ZView

O *ZView* é um programa fornecido pelo fabricante para permitir o monitoramento da medida de impedância em tempo real e analisar os resultados experimentais. A janela de acesso ao programa é mostrada na Figura 3.8. O programa é baseado no Microsoft Windows e permite mostrar de forma gráfica, analisar e exportar os resultados experimentais.

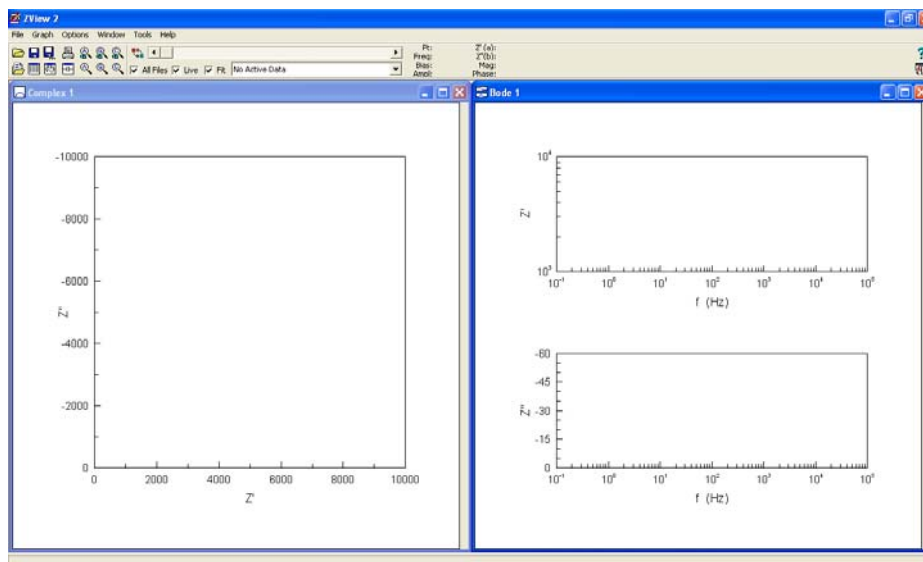


Figura 3.8 - Janela do programa *ZView* para mostrar as curvas da parte real, Z' , e da parte imaginária, Z'' , da impedância versus a frequência. Na esquerda é para mostrar a curva de Z'' versus Z' .

O programa *ZView* é muito prático pois permite ao usuário visualizar os resultados mostrando vários tipos de variáveis elétricas das medidas de impedância, tais

como: capacitância, condutância, admitância e módulo da impedância e a fase entre a tensão e a corrente elétrica. Outra opção é apresentar os resultados em termos de componentes de circuitos equivalentes (veja Tabela 3.2). Por exemplo, usando-se o método de circuito equivalente RC são fornecidos os valores da resistência R e da capacitância elétrica C do capacitor (o valor de C é a parte real da capacitância e igual à calculada pela expressão 2.5).

Tabela 3.2 - Principais variáveis elétricas do programa ZView.

Método de Medida	Coordenadas	Representa
Impedância	(Z', Z'')	Parte real e imaginária
	(Z , θ)	Magnitude e o ângulo de fase da impedância
	(Y', Y'')	Admitância real e imaginária
	(Y , θ)	Magnitude e o ângulo de fase da admitância
	(M', M'')	Modulo real e imaginária
	(E', E'')	Permissividade dielétrica real e imaginária
	(E , θ)	Magnitude e o ângulo de fase da permissividade
	$(E , \tan \delta)$	Magnitude e o tangente de perda da permissividade
Circuitos equivalentes	(C, R)	Capacitância e resistência
	(C, Q)	Capacitância e fator de qualidade
	(C, D)	Capacitância e dissipação
	(L, R)	Indutância e resistência
	(L, Q)	Indutância e fator de qualidade
	(L, D)	Indutância e dissipação

Como mostrada na janela da Figura 3.9, o programa *ZView* apresenta duas possibilidades para o estudo de circuitos elétricos: a simulação da resposta elétrica de um circuito e a modelagem dos resultados experimentais com o uso de um circuito equivalente. Escolhendo-se um determinado circuito, o programa *ZView* permite ajustar as curvas de resposta do circuito à curva obtida experimentalmente. Os parâmetros do circuito podem ser mantidos fixos a valores pré-determinados ou deixados para variar livremente durante o ajuste (se deve fornecer apenas o valor inicial).

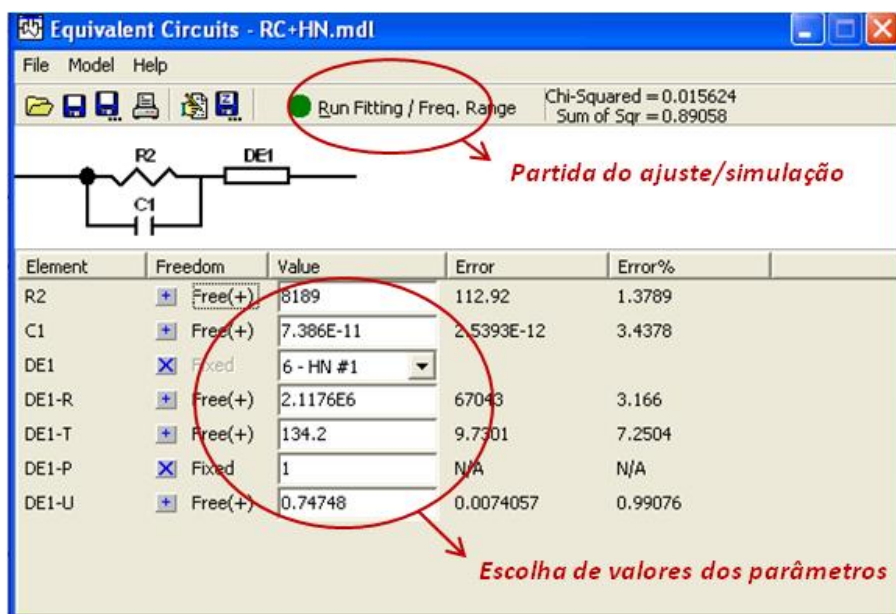


Figura 3.9 - Janela de exibição do “circuito” e entrada de informações para a simulação e ajuste de curvas com o programa ZView.

Na Figura 3.9 mostra-se a janela que permite a definição dos parâmetros e controle do processo de ajuste. Pode-se também escolher o intervalo de frequência a ser usado no ajuste o que é muito útil, pois se pode simplificar o circuito com o objetivo de se analisar a resposta experimental em determinadas regiões de frequência. No lado direito da janela mostrada na Figura 3.9, o programa fornece o valor do desvio padrão do ajuste de cada parâmetro (e o seu valor percentual) e o valor do desvio padrão do ajuste (coeficiente “Chi-quadrado”).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BROWN, T.L. et al. **Química a Ciência Central**, 9ª Ed., São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2005.
- [2] Disponível no site <<http://www.cenpra.gov.br/>>. Acessado em 20/07/2008.
- [3] **Software ZPlot e ZView**. Disponível no site <<http://www.scribner.com>>. Acessado em 01/12/2007.
- [4] Manual operacional 1260 Impedance/Gain-Phase Analyzer. Solartron analytical, 2001.
- [5] Manual operacional do ZPlot e do ZView para *Windows*, Electrochemical Impedance Software. Version 2.6. Scribner Associates, Inc.: 2001.

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES – SOLUÇÃO DE KCl

Neste capítulo são apresentados os resultados de medidas de impedância elétrica obtidos para a solução de KCl. Elas foram realizadas no intervalo de frequência de 0,1 mHz a 10 MHz e mostram a existência de um pico, em torno de 10 mHz, nas curvas de Z'' versus a frequência. A existência deste pico ainda é desconhecida na literatura pois nos trabalhos publicados as medidas foram feitas na faixa de frequência de ~1 Hz a 10 MHz [1,2,3]. A interpretação dos resultados é feita utilizando-se um circuito equivalente, uma prática corrente neste tipo de estudo quando se busca a interpretação semi-empírica. Será mostrado que o circuito equivalente com um elemento de Cole-Cole é consistente com as propriedades esperadas do capacitor preenchido com a solução de KCl.

Na seção 4.1 apresenta-se a reprodutibilidade das medidas de impedância, na seção 4.2 apresentam-se os resultados, na seção 4.3 a análise dos resultados e na seção 4.4 apresentam-se as conclusões.

4.1. REPRODUTIBILIDADE DAS MEDIDAS DE IMPEDÂNCIA

Para se avaliar a reprodutibilidade das medidas de impedância elétrica foi investigada a sua dependência com o tempo de imersão dos eletrodos na solução, que é principal causa de erros neste tipo de medida [4]. As medidas foram iniciadas após o preenchimento do capacitor com a solução e são apresentados apenas os resultados obtidos

para a solução de KCl com a concentração de $0,6 \text{ mmolL}^{-1}$ uma vez que os resultados para outras concentrações foram muito semelhantes.

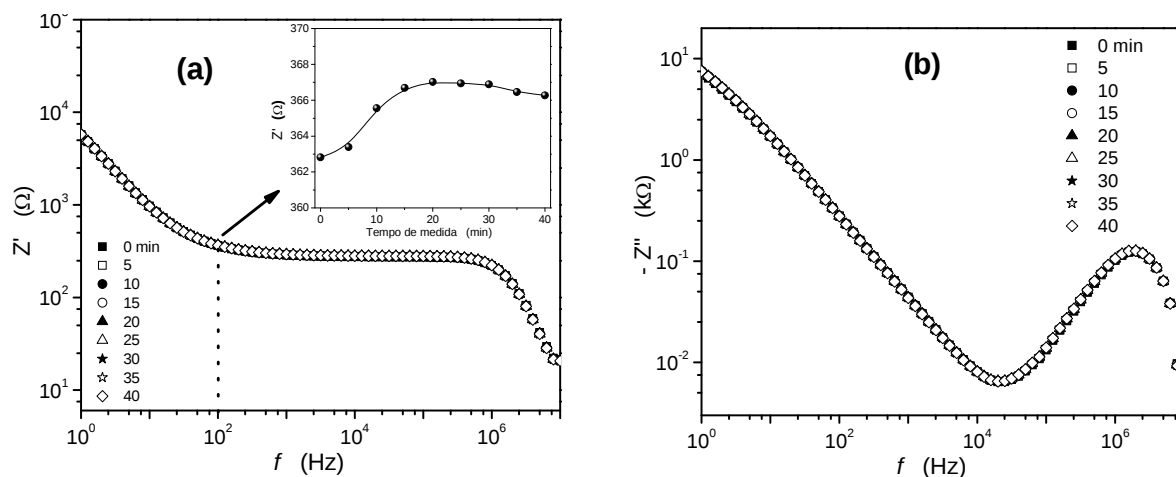


Figura 4.1 - (a) Curvas de impedância real e (b) imaginária em função da frequência para solução de KCl para diferentes valores de tempo. No detalhe da figura (a) é mostrado as curvas de Z' em função do tempo em minutos para frequência de 100 Hz.

Na Figura 4.1 são mostradas as curvas de Z' e Z'' versus a frequência. Como as curvas são praticamente coincidentes, na detalhe da Figura 4.1a são mostrados os valores de Z' em função do tempo para a frequência de 100 Hz. Os resultados mostram que Z' varia muito pouco após tempo de imersão de 15 minutos e nota-se que a variação dos valores é da ordem de 1% em relação ao valor inicial, fato este muito adequado para os experimentos. Com objetivo de se garantir a máxima reprodutibilidade, após o capacitor ter sido preenchido com a solução, sempre se aguardou pelo menos 15 minutos antes de se iniciar as medidas de impedância.

4.2. RESULTADOS DAS MEDIDAS DE IMPEDÂNCIA

Nesta seção são apresentados os resultados de medidas utilizando as soluções com diferentes concentrações de KCl, entre 0,3 a 0,9 mmolL⁻¹. As medidas foram realizadas apenas para o capacitor de placas paralelas, pois um dos interesses é comparar os resultados obtidos anteriormente por Becchi et al. [5] e Barbero et al. [6,7], os quais foram descritos na seção 2.4. Além disto, os valores das concentrações de KCl utilizados nas nossas medidas foram escolhidos por serem próximos ao valor de 0,6 mmolL⁻¹, o qual foi utilizado nos trabalhos acima citados.

A Figura 4.3 mostra as curvas da impedância elétrica real e imaginária em função da frequência para as soluções no intervalo de frequência de 0,1 mHz a 10 MHz. A Figura 4.3a mostra que o valor de Z' , em baixa frequência, diminui com o aumento da frequência, a curva apresenta um patamar na região de frequência intermediária (100 Hz a 1 MHz) e tende para o valor nulo para alta frequência. Na Figura 4.3a ilustra-se também que o patamar das curvas de Z' tem amplitude decrescente com a concentração de KCl.

A Figura 4.3b mostra que as curvas de Z'' apresentam dois picos. O primeiro em torno da frequência de 1 MHz (denominado de pico de alta frequência) e o segundo pico em torno de 10 mHz (denominado de pico de baixa frequência). O detalhe da Figura 4.3b mostra que a amplitude do pico de baixa frequência aumenta com a concentração de KCl e é assimétrico em relação a posição do seu máximo, pois apresenta uma variação mais suave no seu lado esquerdo.

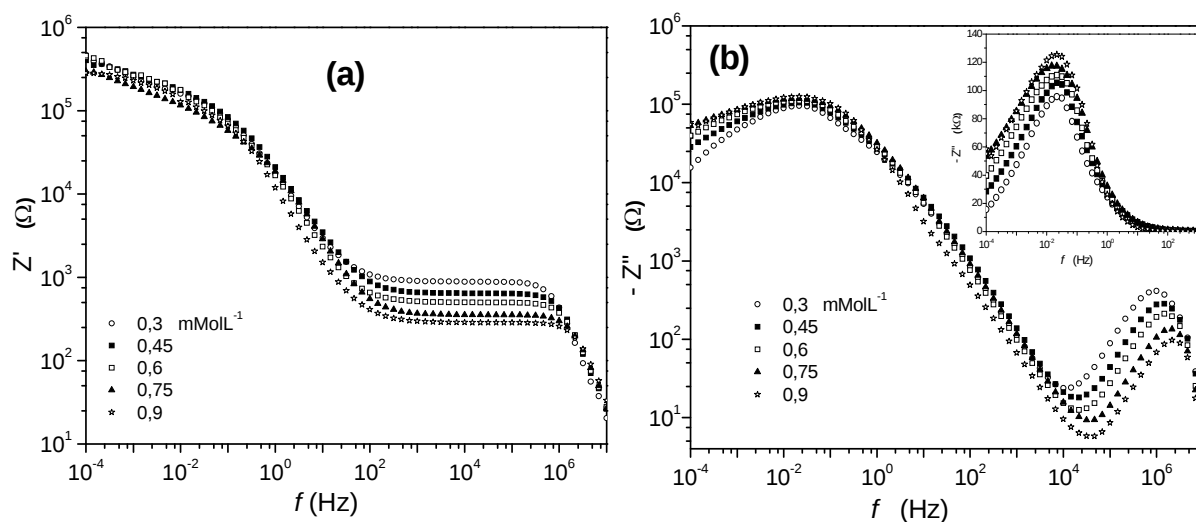


Figura 4.2 - (a) Curvas de impedância elétrica real, Z' , (b) impedância elétrica imaginária, Z'' versus a frequência: para a solução de KCl. No detalhe da figura (b) são mostradas as curvas de Z'' em escala linear para realçar o pico na frequência de 1 MHz.

Na Figura 4.4 são mostrados que as curvas de Z'' versus Z' são semicírculos ligeiramente deformados que correspondem aos resultados da região de alta frequência e quanto maior for a concentração de KCl na solução menor é o raio do semicírculo. A região de baixa frequência corresponde às curvas que aparecem justapostas à direita dos semicírculos. Os semicírculos interceptam o eixo $Z'' = 0$ na frequência de 10 MHz a esquerda e em ~ 30 kHz a direita. A Figura 4.3a mostra que a frequência de 30 kHz corresponde à posição mediana do patamar e delimita, portanto, as regiões de baixa e alta frequência nas medidas de impedância.

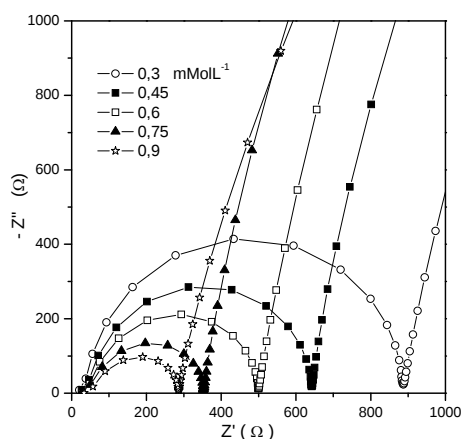


Figura 4.3 - Curvas de impedância elétrica Z'' versus Z' para a solução de KCl com diferentes concentrações.

4.3. ANÁLISE DAS CURVAS EXPERIMENTAIS

Como discutido na seção 2.5.1 a resposta em alta frequência do capacitor com a solução iônica é devida ao volume da solução enquanto que a resposta em baixa frequência é devido à dupla camada de Helmholtz formada próxima a superfície do eletrodo [8,9,10]. A resposta em alta frequência, portanto, pode ser representada por um capacitor e um resistor conectados em paralelo.

Na seção 2.5.2 foram apresentadas as curvas de impedância do circuito equivalente com o elemento de Havriliak-Negami e como discutido a seguir, o circuito possui características adequadas para se analisar de forma empírica os resultados experimentais obtidos com a solução de KCl.

As Figuras 2.11a a 2.13a mostram que as curvas de impedância real do circuito têm como comportamento: na região de baixa frequência decrescem com o aumento da frequência, apresentam um patamar na região de frequência intermediária e tendem para zero na região de alta frequência. Além disto, a Figura 2.13a mostra que o valor da impedância no patamar é proporcional ao valor da resistência R_l enquanto que os resultados experimentais mostram, de forma coerente, que a impedância cresce com a diminuição da concentração de

íons da solução (maior resistência elétrica). Portanto, os resultados experimentais de Z' da Figura 4.3 mostram o mesmo tipo de comportamento das curvas do circuito.

As Figuras 2.11b a 2.13b mostram que as curvas de impedância imaginária do circuito apresentam o pico de baixa e de alta frequência. Nos resultados experimentais os picos de baixa frequência tem amplitude crescente com a concentração de KCl que corresponde ao aumento da resistência R_{HN} (veja Figura 2.12b). Nos resultados experimentais os picos de alta frequência se deslocam para frequências menores quando se diminui a concentração de KCl enquanto que a Figura 2.13b mostra, de forma coerente, que esse tipo de deslocamento ocorre quando se aumenta o valor de R_I .

É importante salientar que os pontos experimentais de Z'' mostrados na Figura 4.3 e as curvas obtidas do circuito equivalente da Figura 2.10 mostram uma assimetria invertida no pico de baixa frequência. No resultado experimental (Figura 4.3a) o pico tem variação mais suave no seu lado esquerdo enquanto que as curvas simuladas (Figura 2.11a) a assimetria é no lado direito do pico. Nos ajustes das curvas teóricas e experimentais verificou-se que o valor da constante β era sempre muito próximo de $\beta = 1$. Devido a essa assimetria invertida só é possível ajustar a curva teórica a um dos lados do pico da região de baixa frequência. Por estas razões, o elemento de HN do circuito foi substituído pelo elemento de CC ($\beta = 1$), como mostrado no circuito da Figura 4.5.

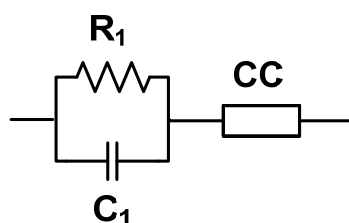


Figura 4.4 - Circuito equivalente RC em paralelo em série com o elemento de Cole-Cole.

A Figura 4.6 mostra um exemplo dos resultados experimentais (pontos) para a solução de KCl com a concentração de $0,3 \text{ mmolL}^{-1}$ e a curva teórica obtida no ajuste (linha). A Figura 4.6a mostra que os pontos experimentais de Z' se ajustam de forma adequada enquanto que na curva Z'' o ajuste não é adequado na região esquerda do pico pois a equação de Cole-Cole prevê um pico simétrico.

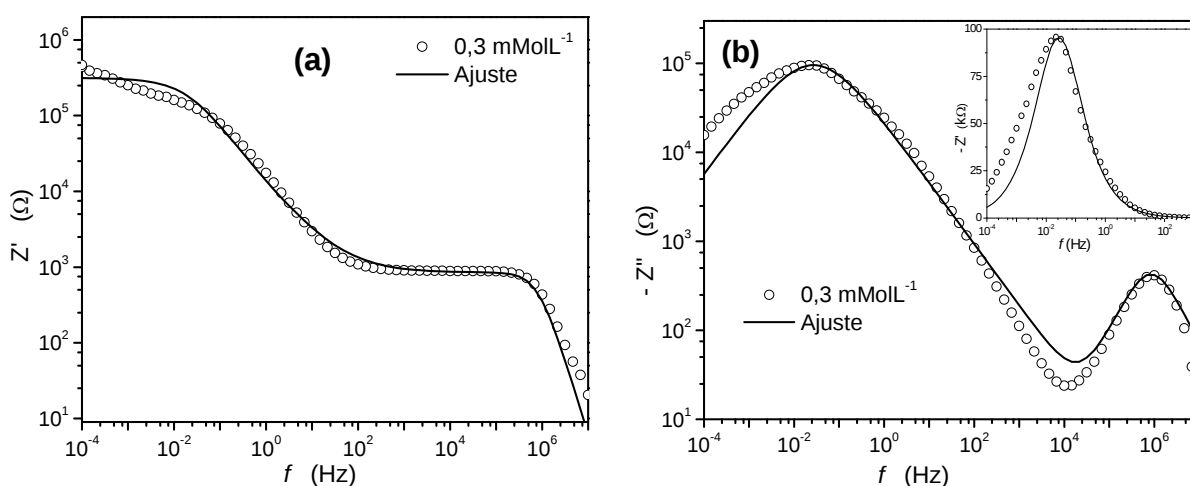


Figura 4.5 - Impedância em função da frequência para a solução de KCl. (a) parte real da impedância, (b) parte imaginária versus a frequência. No detalhe da figura (b) é mostrado a curva de Z'' e seu ajuste em escala linear para realçar o pico na frequência de 1 mHz .

Na Figura 4.7 mostra-se que o semicírculo teórico descreve razoavelmente os pontos experimentais de Z'' versus Z' e ocorre um afastamento maior do semicírculo teórico para os pontos experimentais no lado esquerdo (alta frequência), quando comparado com o lado direito do semicírculo. O afastamento maior no lado esquerdo do semicírculo pode ser devido a imprecisão de medida do analisador Solartron em alta frequência. Além disso, ocorre um grande afastamento da curva teórica justaposta a direita do semicírculo. Como o diâmetro do semicírculo é igual ao valor da resistência R_l , a Figura 4.7 mostra que os pontos experimentais fornecem $R_l \sim 850 \Omega$, o qual é um valor próximo ao que será obtido do ajuste das curvas de Z' e Z'' versus a frequência (veja Tabela 4.1).

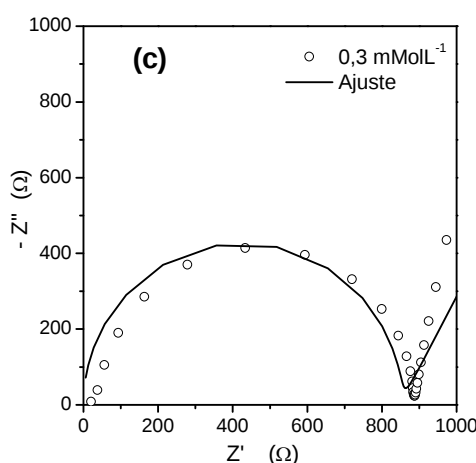


Figura 4.6 - Resultados de Z'' versus Z' . Os círculos são os pontos experimentais e a linha é a curva ajustada.

Na Tabela 4.1 mostram-se os valores dos parâmetros de ajuste das curvas e os correspondentes erros, quando todos os parâmetros do circuito foram deixados livres durante o ajuste das curvas teóricas com os pontos experimentais, exceto o valor de C_I que foi determinado diretamente das curvas de capacitância à frequência de 200 kHz. Os valores dos desvios padrões (χ^2) para o ajuste das curvas teóricas são relativamente pequenos ($< 0,1$) para os valores de concentrações menores e para as concentrações mais elevadas são da ordem de 0,2. Os erros dos parâmetros ajustados foram da ordem de 3% exceto para o valor de τ , que é da ordem de 10%. Nota-se que a constante $(1-\alpha)$ é obtida com o menor erro, 1%, e a razão disso é que o seu valor depende essencialmente da largura e da amplitude do pico de baixa frequência.

Tabela 4.1 - Valores dos parâmetros e os erros relativos obtidos nos ajustes (água/KCl). Na última coluna mostra-se o desvio padrão dos ajustes. Os ajustes foram feitos deixando todos os parâmetros livres.

Concentração (mmolL ⁻¹)	R_I (Ω)	Erro (%)	C_I (pF)	R_C (k Ω)	Erro (%)	τ (s)	Erro (%)	$1-\alpha$	Erro (%)	χ^2
0,30	803	2	181	323	3	6,1	10	0,69	1	0,07
0,45	580	2	179	308	3	4,1	9	0,70	1	0,06
0,60	449	3	172	337	3	4,7	10	0,73	1	0,10
0,75	307	4	169	246	5	2,5	13	0,75	1	0,21
0,90	261	3	154	266	4	3,1	9	0,81	1	0,17

Nos próximos parágrafos será mostrada a análise dos resultados encontrados nos ajustes, isto é, os valores dos parâmetros mostrados na Tabela 4.1. Na primeira parte serão discutidos os resultados de R_I e C_I referentes às propriedades do volume do capacitor (região de alta frequência) e a seguir serão discutidos os resultados referentes à dupla camada (região de baixa frequência).

4.3.1. Propriedades de Volume

Na Figura 4.8a mostra-se que o valor da resistência R_I decresce em função da concentração de KCl em água. Este resultado é esperado, pois a condução elétrica depende da densidade de íons no volume do líquido, como mostrado a seguir.

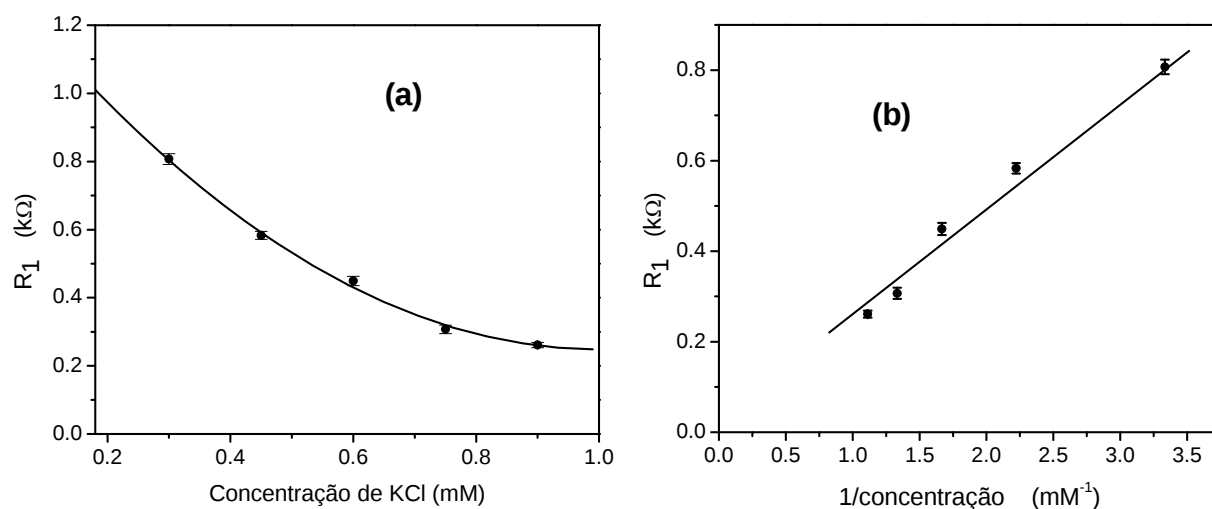


Figura 4.7 - (a) Valores da resistência R_I versus a concentração, (b) Valores da resistência R_I versus o inverso da concentração.

A condutividade elétrica da solução [11] é expressa por:

$$\sigma_1 = q(n^+ \mu^+ + n^- \mu^-) = 2nq\mu \quad [4.1]$$

onde os sinais + e - indicam os valores das densidades e mobilidades dos íons positivos e negativos, e assumiu-se que $n^+ = n^- = n$ e as mobilidades $\mu^+ = \mu^- = \mu$. O valor de R_I é:

$$R_1 = \frac{L}{\sigma_1 A} = \frac{1}{2} \frac{L}{q A \mu} \frac{1}{n} = \frac{1}{2} \frac{10^3 L}{q A \mu N_A} \frac{1}{c} \quad [4.2]$$

onde c é a concentração em mol.L⁻¹, N_A é o número de Avogrado, n é a densidade, q é a carga elétrica e μ é a mobilidade dos íons na solução. A Figura 4.8b mostra que a dependência de R_I versus o inverso da concentração é linear, o que indica também que o valor da mobilidade é independente da concentração de íons.

Conhecendo-se o valor de R_I , da equação 4.2 determinou-se também o valor da mobilidade dos portadores e os resultados são mostrados na Figura 4.9. As densidades de íons foram calculadas dos valores das concentrações molares e para q foi usada a carga eletrônica. Além disto, determinou-se o valor da distância entre os eletrodos do capacitor a partir dos valores da capacitância C_I listados na Tabela 4.1 e a área igual a $3,14 \times 10^{-4}$ m². Assumiu-se que a constante dielétrica da solução iônica é igual a da água (80) [12], pois ela é muito pouco dependente da concentração de íons, desde que as concentrações sejam muito pequenas. Para as concentrações de 0,3, 0,45, 0,6, 0,75 e 0,9 mmolL⁻¹ determinaram-se as distâncias entre os eletrodos do capacitor: 1,2, 1,2, 1,3, 1,3 e 1,4 mm. Como era de se esperar o valor da mobilidade é praticamente independente da concentração de KCl (exceto para as concentrações de 0,75 e 0,9 mmolL⁻¹) e o seu valor, de aproximadamente $7,8 \times 10^{-8}$ m²V⁻¹s⁻¹, é muito próximo do valor esperado, pois as mobilidades dos íons de K⁺ e Cl⁻ são respectivamente $7,62 \times 10^{-8}$ e $7,91 \times 10^{-8}$ m²V⁻¹s⁻¹, a temperatura de 25 °C [13].

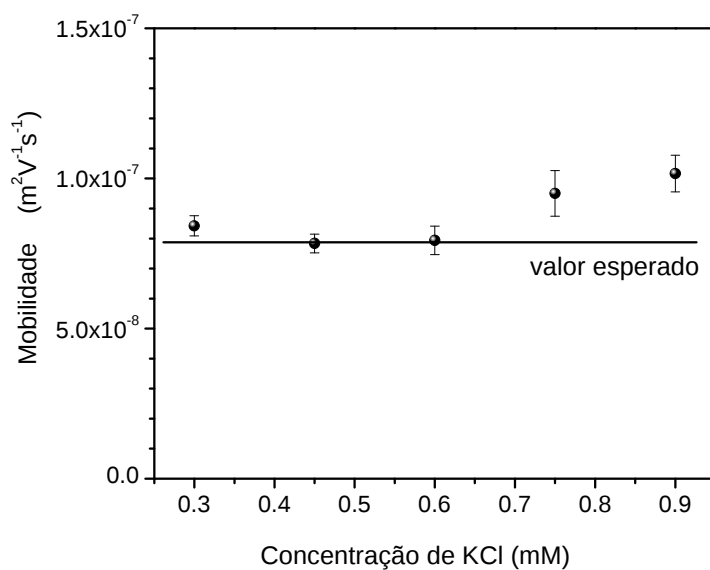


Figura 4.8 - Mobilidade dos íons versus a concentração da solução de KCl.

4.3.2. Propriedades da Dupla Camada

Na Figura 4.10 mostra-se que o valor do expoente de Cole-Cole, $(1 - \alpha)$, varia muito pouco com a concentração de KCl na solução. Este resultado mostra que há o estreitamento da largura do pico de baixa frequência como o aumento da concentração de KCl da solução.

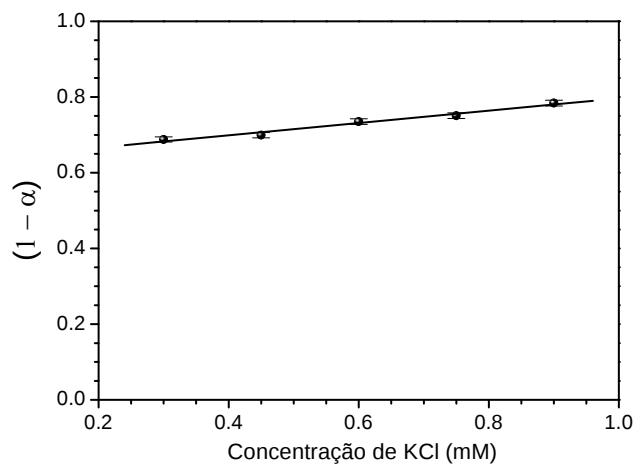


Figura 4.9 - Valores de $(1 - \alpha)$ em função da concentração de KCl.

Na região de alta frequência o pico na curva de Z'' é devido a existência do processo de condução iônica no volume da solução. Por analogia, o pico de baixa frequência também pode ser associado a um processo de condução elétrica através do capacitor formado pela dupla camada [14,15]. Como existem duas duplas camadas no capacitor (uma em cada eletrodo) na análise mostrada a seguir usou-se que a resistência de cada camada é $R'_C = R_C/2$ enquanto que a sua capacitância é $C'_C = 2C_C$. Assim, as grandezas sem índice indicam os valores obtidos dos experimentos e as variáveis com o índice linha indicam as grandezas referentes a uma dupla camada.

A Figura 4.11a mostra que o tempo de relaxação τ decresce com a concentração e a Figura 4.11b mostra que a resistência R'_C da dupla camada é praticamente constante com a concentração de KCl.

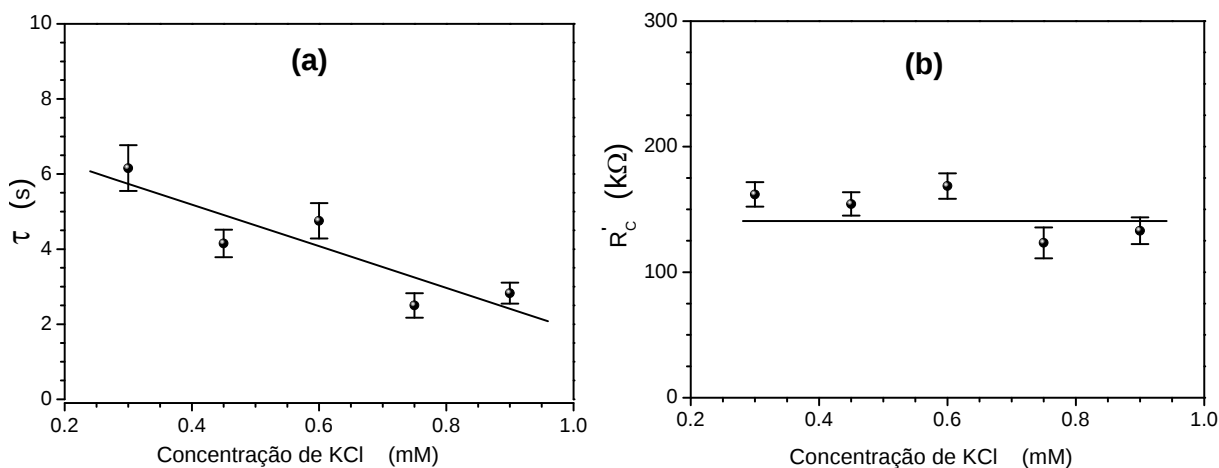


Figura 4.10 - Resultados para a dupla camada: (a) tempo de relaxação e (b) R'_C em função da concentração de KCl.

Usando que $\tau = R'_C C'_C = R_C C_C$, determina-se a capacitância da dupla camada e através de $L_C = A\epsilon_c / C'_C$ determina-se a espessura da dupla camada, L_C , onde ϵ_c é a sua constante dielétrica. Para a constante dielétrica foi utilizado $\epsilon_c / \epsilon_0 = 10$, igual ao valor

utilizado por Barbero et al. [2]. Os resultados da Figura 4.12a mostram que a espessura da dupla camada aumenta de 0,8 a 1,35 nm com o aumento da concentração de KCl, que fornece também a distância da camada externa de Helmholtz (Figura 2.5) em relação ao eletrodo. Esses valores concordam muito bem com o valor previsto pelo modelo simplificado de Helmholtz, pois duas camadas de moléculas de água têm a espessura da ordem de 0,75 nm.

É interessante comparar os valores encontrados das espessuras das camadas com a distância de Debye [16], a qual fornece uma medida da espessura da camada de íons que estão próximos ao eletrodo carregado. O comprimento de Debye é:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon KT}{2nq^2}} \quad [4.3]$$

A Figura 4.12b mostra que os valores de λ_D para as diferentes concentrações são sempre maiores que os valores determinados para a espessura da dupla camada, mostrando que o plano externo de Helmholtz está contido na região determinada pelo comprimento de Debye.

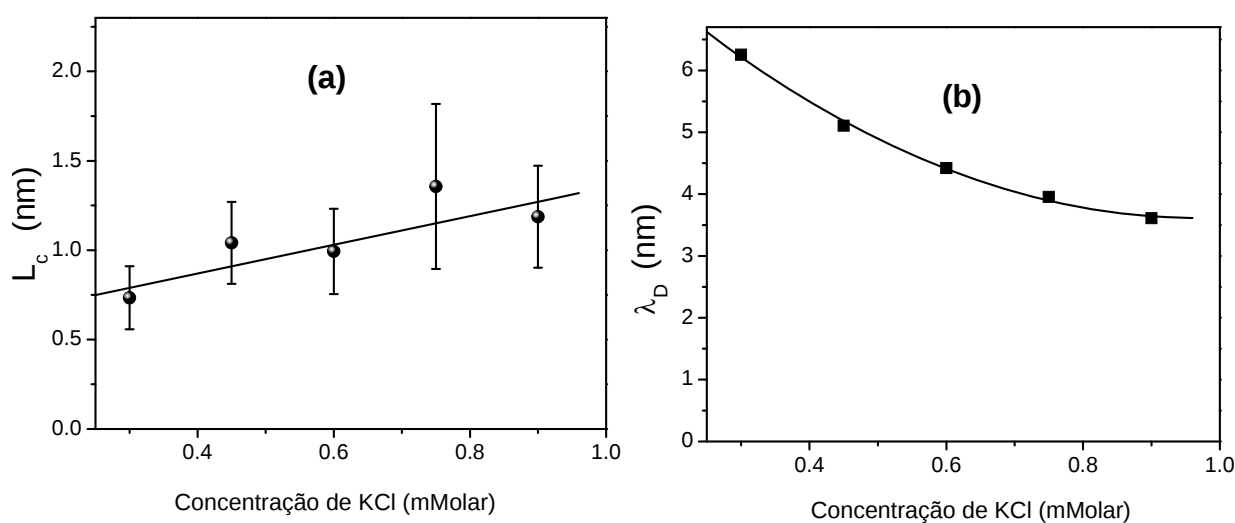


Figura 4.11 - (a) Espessura da dupla camada e (b) comprimento de Debye em função da concentração de KCl.

A resistividade da dupla camada foi calculada a partir do valor da resistência R'_C (Tabela 4.1) e da sua espessura L_C . Os resultados da Figura 4.13 mostram que ela diminui com a concentração de KCl e o seu valor é muito alto, da ordem de $10^{10} \Omega\text{m}$, ou seja as duplas camadas formadas juntos aos eletrodos possuem as características de um isolante elétrico.

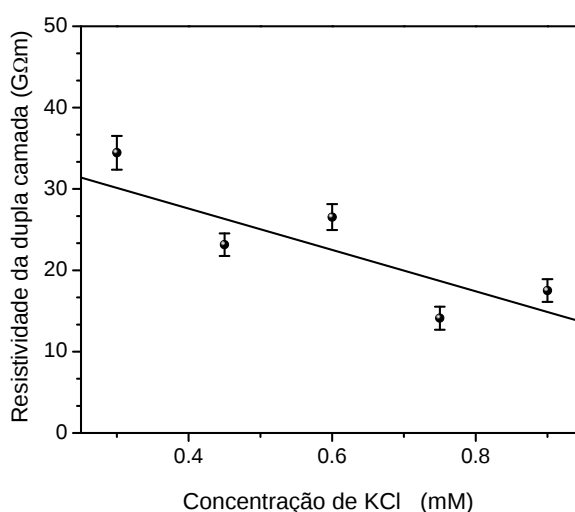


Figura 4.12 - Resistividade elétrica da dupla camada em função da concentração de KCl.

4.4. CONCLUSÕES

A análise do espectro de impedância por meio de modelos físicos de processos que ocorrem em um sistema eletrodo/solução não é trivial, pois a obtenção da solução das equações fundamentais do problema pode se tornar muito difícil ou elas não tem solução analítica. No caso do capacitor de placas paralelas preenchido com uma solução iônica o problema é aparentemente simples, mas a obtenção da solução da sua impedância elétrica em função da frequência se torna impraticável, a não ser nos casos mais simples. No capítulo 2 os modelos de Becchi e de Barbero são muito simples, pois foi considerada somente a existência de duplas camadas de Helmholtz e por esta razão se conseguiu obter a solução

analítica do problema. Por exemplo, se uma descrição mais detalhada da dupla camada for introduzida no modelo a solução é ainda desconhecida e dificilmente será analítica. Além disto, mesmo nos modelos simplificados é necessário assumir valores de alguns parâmetros que não podem ser obtidos diretamente das medidas de impedância elétrica. Outra maneira de se proceder à análise dos resultados é se utilizar um circuito elétrico equivalente constituído de resistores, capacitores e elementos de impedância não lineares.

No que concerne ao volume da solução de KCl, a análise dos resultados obtidos neste trabalho com o circuito equivalente da Figura 4.5 foi satisfatório. O valor encontrado para a mobilidade dos portadores, de aproximadamente $7,8 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$, calculado a partir do valor da resistência R_I , é muito próximo do valor esperado de $7,75 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ (valor médio das mobilidades dos íons positivos e negativos). A boa concordância dos resultados é explicada pelo fato de que o circuito RC em paralelo representa de forma adequada o volume da solução iônica, fato este mostrado no capítulo 2 pela similaridade do modelo de Becchi (seção 2.4.1) com o circuito equivalente RC em paralelo (seção 2.5.1).

Os resultados dos parâmetros obtidos para a dupla camada de carga mostraram que o circuito equivalente com o elemento de Cole-Cole também fornece uma descrição física consistente da dupla camada de cargas. Os valores de espessura da dupla camada variaram de 0,8 a 1,3 nanômetros, da ordem do valor esperado para a espessura de uma camada constituída de duas moléculas de água (0,75 nm). Além disto, os valores encontrados para as espessuras são os previstos pelo modelo simplificado de Helmholtz e menores que os correspondentes comprimentos de Debye das soluções com diferentes concentrações de KCl.

Os resultados experimentais de Z'' versus Z' mostrados na Figura 4.7c indicam que o ajuste teórico é apenas razoável principalmente na região de frequência elevada (parte à esquerda do semicírculo). Uma possível causa desse desvio é que o analisador Solartron 1260A não têm precisão de medida adequada no intervalo de frequência entre 1 a 10 MHz,

mesmo se utilizando o casador de impedância. Para verificar se o desvio é devido ao Solartron será necessário realizar as medidas utilizando um analisador de impedância da Agilent, o qual possui uma maior precisão na faixa de alta frequência. Além disto, foi observado que os resultados obtidos para a mobilidade (Figura 4.9) e para R'_C (Figura 4.11a) a partir das soluções com as concentrações de 0,75 e 0,9 mmolL⁻¹ tendem a se afastar dos valores esperados. Uma possível causa deste afastamento pode ser atribuída a nossa dificuldade de determinar com maior precisão a distância entre os eletrodos do capacitor plano.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] VAN DER PLOEG, J.P.M.; MANDEL, M. A low frequency relative permittivity meter for electrically conducting liquids, **Meas. Sci. Technol.**, v.2, p.389-395, 1991.
- [2] COSTER, H.L.; CHILCOTT, T.C.; COSTER, A.C.F. Impedance spectroscopy of interfaces, membranes and ultrastructures, **Bioelectrochem. and Bioenerg.**, v.40, p.79-98, 1996.
- [3] BU, S.; SHIN, E.; PARK, G. Two distinct dielectric relaxation mechanisms in the low-frequency range in $(K_{0,50}Na_{0,50})_2(Sr_{0,75}Ba_{0,25})_4Nb_{10}O_{30}$ ceramics. **App. Phys. Letters**, v.73, 1998.
- [4] LEGIN, A. et al. Multisensor system for determination of Iron(II), Iron(III), Radium(VI) and Uranium(IV) in complex solutions, **Czech. J. Phys.**, v. 49, p. 679, 1999.
- [5] BECCHI, M. et al. Impedance spectroscopy of water solutions: The role of ions at the liquid-electrode interface. **J. Phys. Chem. B**, n. 109, p. 23444-23449, 2005.
- [6] BARBERO, G. et al. Frequency dependence of the electrical impedance of electrolytic cells: The role of the ionic adsorption/desorption phenomena and the Stern layer, **Phys. Letters A**, v. 360, p. 179–182, 2006.
- [7] BARBERO, G. et al. Experimental evidence for the adsorption-desorption phenomenon on the spectroscopy impedance measurements of an electrolytic cell, **J. Appl. Phys.**, v. 101, p. 044102, 2007.
- [8] SAMEC, Z. Electrical Double Layer at the Interface between two immiscible electrolyte Solutions. **Chem.Rev.** v.88, p.617-632, 1988.
- [9] KISZA, A. The capacitance of the electric double layer of electrodes in molten salts. **J.Electroanal. Chem.**, v. 534, p. 99-106, 2002.
- [10] SANABRIA, H.; MILLER JR., J.H. Relaxation processes due to the electrode-electrolyte interface in ionic solutions. **Phy. Review**, v.74, p.051505, 2006.
- [11] HAMANN, C.H.; HAMNETT, A.; VIELSTICH, W. **Electrochemistry**, 2 Ed., Wiley-CVH, Weinheim: 1998.
- [12] LIDE, D.R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics** :a ready-reference book of chemical and physical data. CRC Press: 2006.
- [13] BOCKRIS, J.O.; REDDY, A.K.N.; GAMBOA-ALDECO, M. **Modern Electrochemistry: Ionics; Plenum Publishing**, New York: 1998.
- [14] SCHMICKLER, W. **Electronic Effects in the Electric Double Layer**. Chem. Rev., v.96, p.3177-3200, 1996.

[15] HALSEY, T.C. Frequency dependence of the Double-layer impedance at a rough surface. **Phy. Review A**. v.35, p.3512-3521, 1987.

[16] WILSON, C.L. Correction of differential capacitance profiles for Debye-length effects. **IEEE Trans. Electron Devices**, v. 27, p. 2262 – 2267, 1980.

CAPÍTULO 5 – RESULTADOS E DISCUSSÕES – MISTURAS ÁGUA E ETANOL

Como foi mencionado no capítulo 4, uma contribuição deste trabalho foi estender as medidas de impedância para frequências muito pequenas. Neste capítulo é mostrado que o comportamento elétrico da mistura de etanol/água é similar ao comportamento da solução de KCl, pois para o capacitor de placas paralelas preenchido com a mistura etanol/água foi também observada a existência dos picos de alta e baixa frequência na curva da impedância imaginária. Portanto, os resultados das medidas de impedância para as misturas de etanol/água em capacitores de placas paralelas também são interpretados pelo mesmo tipo de circuito usado para descrever o comportamento da solução iônica. Entretanto, como será mostrado na seção 5.1.2., para o capacitor com eletrodos interdigitados, as curvas experimentais de Z'' não mostram o pico de baixa frequência.

Há grande interesse em estudar sensores capacitivos para caracterizar a mistura de etanol/água utilizada em motores como combustível (AEHC). Por exemplo, determinar a porcentagem de água no etanol [1] e para avaliar a qualidade do AEHC [2] usando uma “língua eletrônica” [3,4]. Assim, analisar os resultados das medidas de impedância para compreender os processos elétricos que ocorrem nos capacitores, é fundamental para viabilizar a aplicação prática dos sensores. Geralmente, esses sensores são constituídos de um capacitor de eletrodos interdigitados [5,6], razão pela qual a resposta elétrica deste tipo de capacitor também é estudada nessa tese.

As propriedades dielétricas de misturas de solventes têm sido muito investigadas na literatura [7,8,9,10,11]. Entretanto, as medidas dielétricas são realizadas em frequências muito elevadas (na região de GHz) pois elas permitem investigar as propriedades de relaxação

e interação molecular entre os constituintes da mistura. Uma busca bibliográfica mostrou que estudos de impedância de misturas, na região de baixa frequência, é praticamente inexistente na literatura.

Não serão apresentados novamente os resultados de medidas de reprodutibilidade das misturas de água e etanol, pois elas apresentam um comportamento similar ao obtido com a solução de KCl. Nas medidas com as misturas também foi utilizado o tempo de espera de 15 minutos após imersão dos eletrodos nas misturas.

A seção 5.1 mostra os resultados das medidas de impedância utilizando os capacitores de placas paralelas e o interdigitado, na seção 5.2 é apresentada a análise e a discussão dos resultados experimentais e na seção 5.3 são apresentadas as conclusões.

5.1. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Nesta seção são apresentados os resultados das medidas de impedância elétrica das misturas de etanol/água, em diferentes porcentagens.

5.1.1. Capacitor de placas paralelas

Na Figura 5.1 são mostradas as curvas de Z' e Z'' em função da frequência para as medidas com as misturas de etanol/água, na faixa de frequência de 0,1 mHz a 10 MHz, utilizando o capacitor de placas paralelas. O conteúdo de etanol absoluto nas misturas de etanol/água foi variado de 0 a 100% em volume.

Na Figura 5.1a é mostrado que o valor de Z' , na região de baixa frequência, decresce com a frequência, que a curva apresenta um patamar na região 1 Hz a 100 kHz e para alta frequência que tende a um valor constante para alta frequência. Na Figura 5.1b é

mostrado que as curvas de Z'' apresentam dois picos: de alta frequência com um máximo em torno da frequência de 100 kHz e de baixa frequência em torno de 1 mHz. Na Figura 5.1c mostram-se as curvas de Z'' versus Z' que são semicírculos ligeiramente deformados e correspondem aos resultados da região de alta frequência. No lado direito dos semicírculos tem-se curvas de Z'' com crescimento muito acentuado em função de Z' .

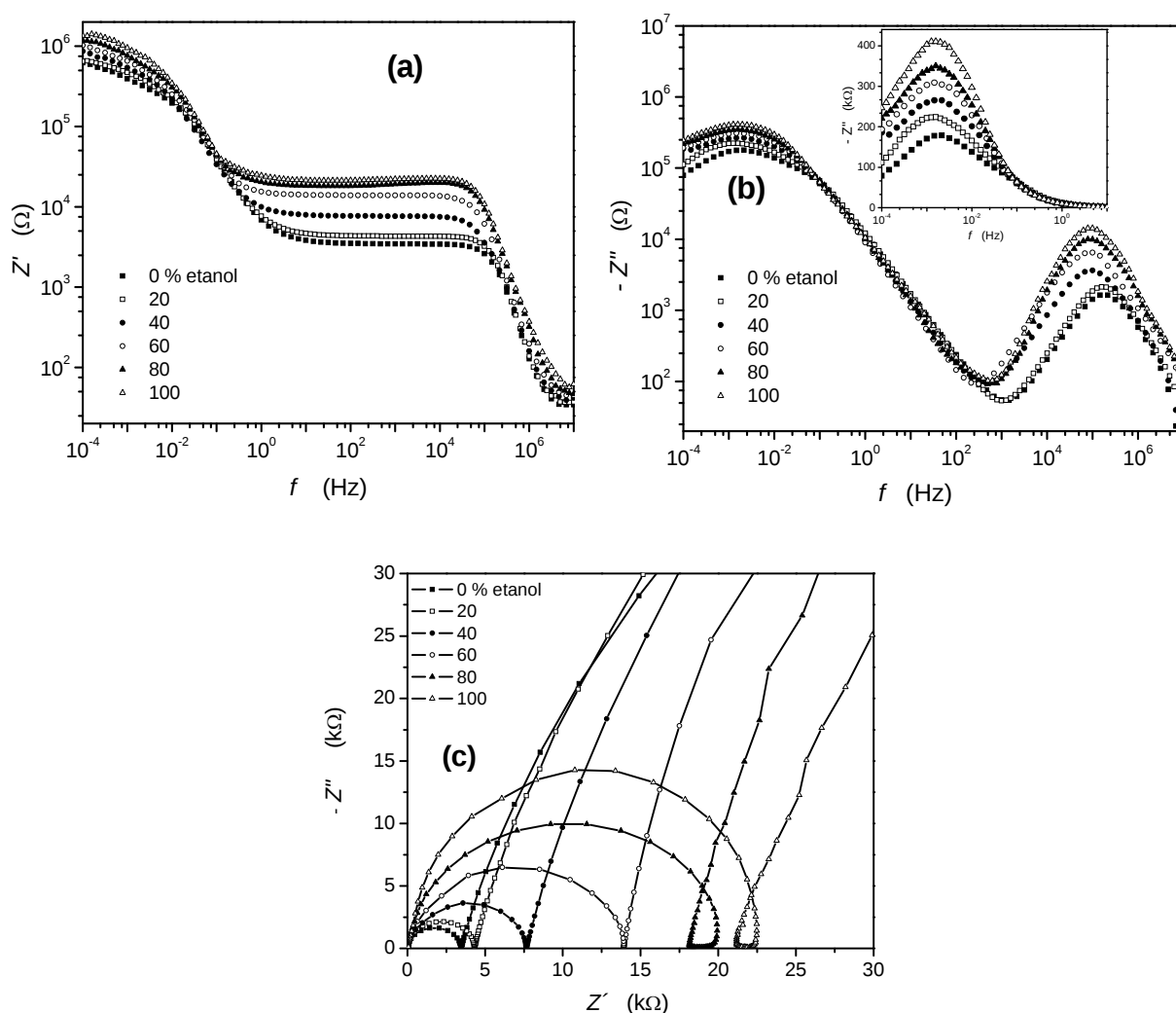


Figura 5.1 - Curvas de (a) impedância real, (b) imaginária da mistura de etanol/água versus a frequência e (c) Z'' versus Z' . No detalhe do gráfico (b) são mostradas as curvas de Z'' com a ampliação do pico de baixa frequência.

Nota-se que as misturas de etanol/água tem um comportamento muito similar ao observado com a solução de KCl, com as seguintes diferenças: nas misturas de etanol/água os

picos de alta e baixa frequência tem os seus máximos em frequência menores, de 100 kHz e 1 mHz. Além disso, o pico em alta frequência tem amplitude maior nas misturas quando comparado com a solução iônica.

Para se melhor compreender o comportamento elétrico da mistura, na Figura 5.2 são mostradas as curvas da capacitância C e da resistência R da mistura de etanol/água. As curvas de C apresentam, na região de alta frequência (>1 Hz) menores valores quando a porcentagem de etanol aumenta, o que é esperado, pois a constante dielétrica da água (80) é maior que a constante dielétrica do etanol (25,7). As curvas de R não apresentam um pico (comportamento similar foi observado na solução de KCl) e o valor da resistência do capacitor aumenta com a porcentagem em volume de etanol.

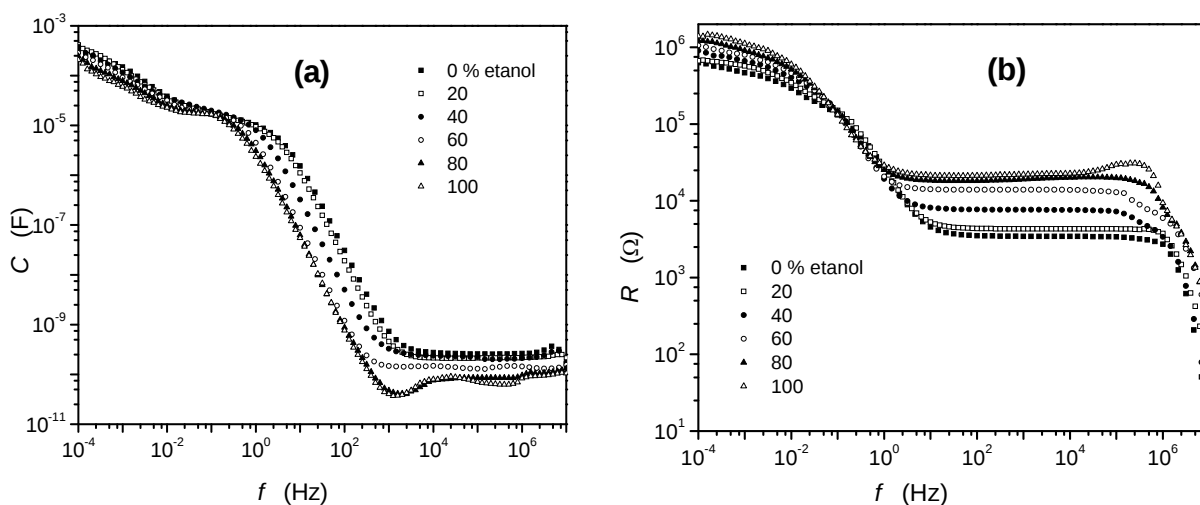


Figura 5.2 - Curvas de capacitância e resistência de misturas de etanol/água versus a frequência.

5.1.2. Capacitor interdigitado

Na Figura 5.3 são mostradas as curvas Z' e Z'' utilizando o capacitor de eletrodos interdigitados. Na Figura 5.3a é mostrado que o valor de Z' diminui à medida que se aumenta

a frequência, a curva tem um patamar de menor extensão que no caso do capacitor de placas paralelas e depois tende para um valor constante. As curvas de Z'' não apresentam o pico de baixa frequência e o pico de alta frequência é de menor intensidade nas curvas, resultados um pouco diferentes dos encontrados nas medidas com o capacitor de placas paralelas. Na Figura 5.2c mostram-se que as curvas de Z'' versus Z' são semicírculos ligeiramente achatados e do lado direito eles não atingem o eixo $Z'' = 0$.

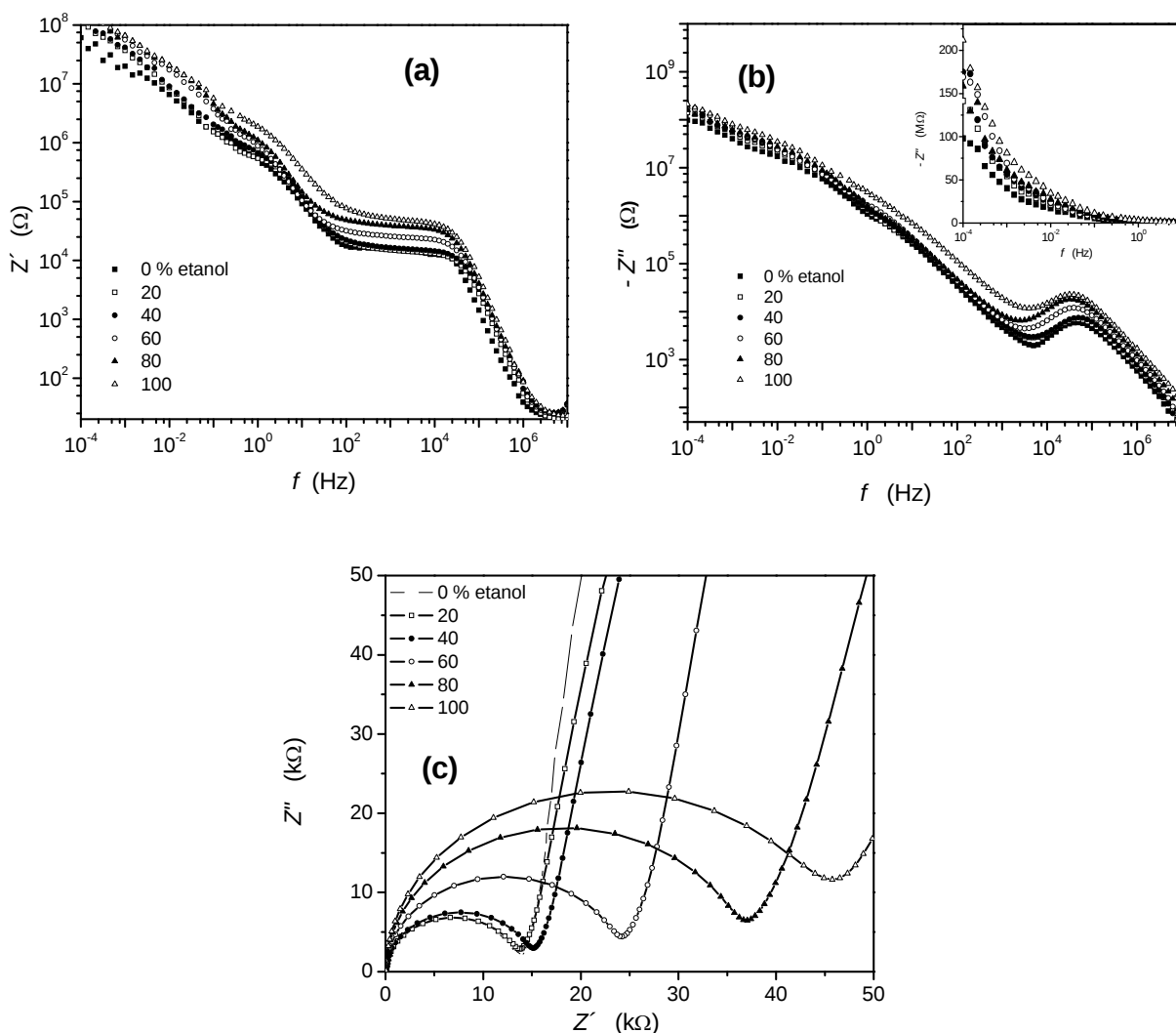


Figura 5.3 - Curvas da (a) impedância real, (b) imaginária da mistura de etanol/água versus a frequência e (c) Z'' versus Z' . No detalhe do gráfico (b) são mostradas as curvas de Z'' em escala logarítmica para capacitor interdigitado.

5.1.3. Comparação dos resultados obtidos com os dois capacitores

A Figura 5.4 mostra a comparação de medidas obtidas com a porcentagem de 40% de etanol para os capacitores de placas paralelas e de eletrodos interdigitados. Na figura é mostrado que apesar de Z' e Z'' terem valores próximos na região de alta frequência e o valor da impedância do capacitor interdigitado é duas ordens de grandeza maior na região de baixa frequência. Além disto, a curva da parte imaginária da impedância não apresenta o pico de em torno de 1 mHz, o qual é observado claramente nas curvas do capacitor de placas paralelas. Nas curvas obtidas com o capacitor interdigitado o pico de 1 mHz na curva de Z'' aparece como um pequeno ombro. A curva de Z' para o capacitor interdigitado indica a existência de um pequeno ombro em torno da frequência de 5 Hz e para o limite da alta frequência as curvas tendem para um valor constante, menor que 100 Ω .

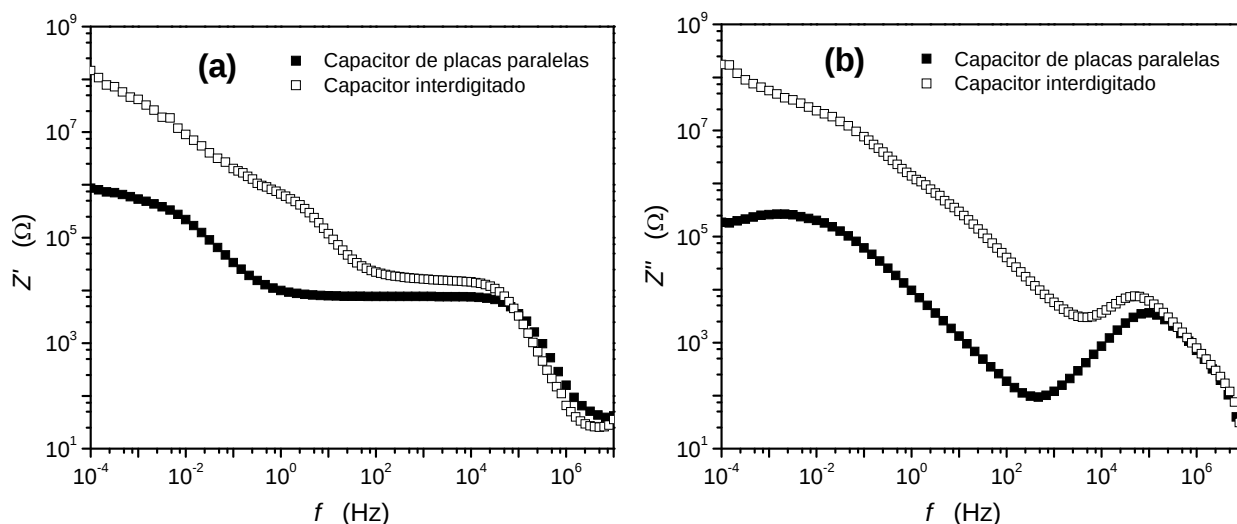


Figura 5.4 - Comparação das curvas de impedância obtidas com os capacitores de placas paralelas e com eletrodos interdigitados para a mistura com 40% de etanol.

Se for admitida a formação de uma dupla camada junto aos eletrodos, uma provável explicação para o não aparecimento do pico de baixa frequência nas medidas com o

capacitor interdigitado é relacionada com a sua capacitância, a qual é diretamente proporcional a área dos eletrodos dos capacitores [12]. O capacitor de placas possui uma área de $3,14 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ enquanto que a área do eletrodo interdigitado é de aproximadamente $2,5 \times 10^{-6} \text{ m}^2$, portanto, duas ordens de grandeza menor. Este fato significa que o valor da capacitância da eventual dupla camada no capacitor com eletrodos interdigitados é duas ordens de grandeza maior que a do capacitor de placas paralelas. Portanto, a impedância capacitiva do capacitor interdigitado é muito grande em baixa frequência fato este que deve aumentar a amplitude da curva de Z'' . De fato, a comparação das curvas de Z'' da Figura 5.4b mostra que na frequência de 0,1 mHz o valor é da ordem de 500 $\text{G}\Omega$ para o capacitor interdigitado e da ordem de 0,5 $\text{G}\Omega$ para o capacitor plano.

5.2. ANÁLISE DAS CURVAS EXPERIMENTAIS

5.2.1. Capacitor de placas paralelas

No ajuste das curvas aos resultados experimentais foi necessário introduzir uma pequena modificação do circuito equivalente com o elemento de Cole-Cole (Figura 2.10). Como se mostrou na seção anterior, os resultados experimentais de Z' para ambos os capacitores a impedância mostram que no limite de alta frequência Z' tende para um valor constante. Por esta razão foi introduzido o resistor R_S em série com o circuito utilizado anteriormente resultando no circuito mostrado na Figura 5.5. A resistência R_S é usada no circuito equivalente de Randles para representar a resistência da solução em alta frequência [13] e, em geral, essa resistência é da ordem de dezenas de Ohms.

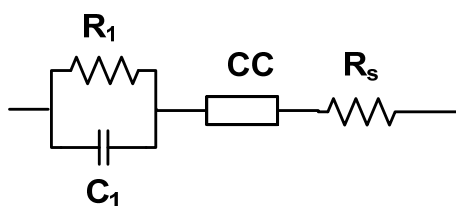


Figura 5.5 - Circuito equivalente com a resistência em série

A Figura 5.6a e 5.6b mostra o exemplo da curva experimental (pontos) para a mistura com 40% de água no etanol, Z' e Z'' versus a frequência, e as curvas teóricas obtidas no ajuste (linha cheia) usando o circuito mostrado na Figura 5.5. O ajuste da curva de Z' é muito bom enquanto que para a curva de Z'' o ajuste do pico de baixa frequência é relativamente bom.

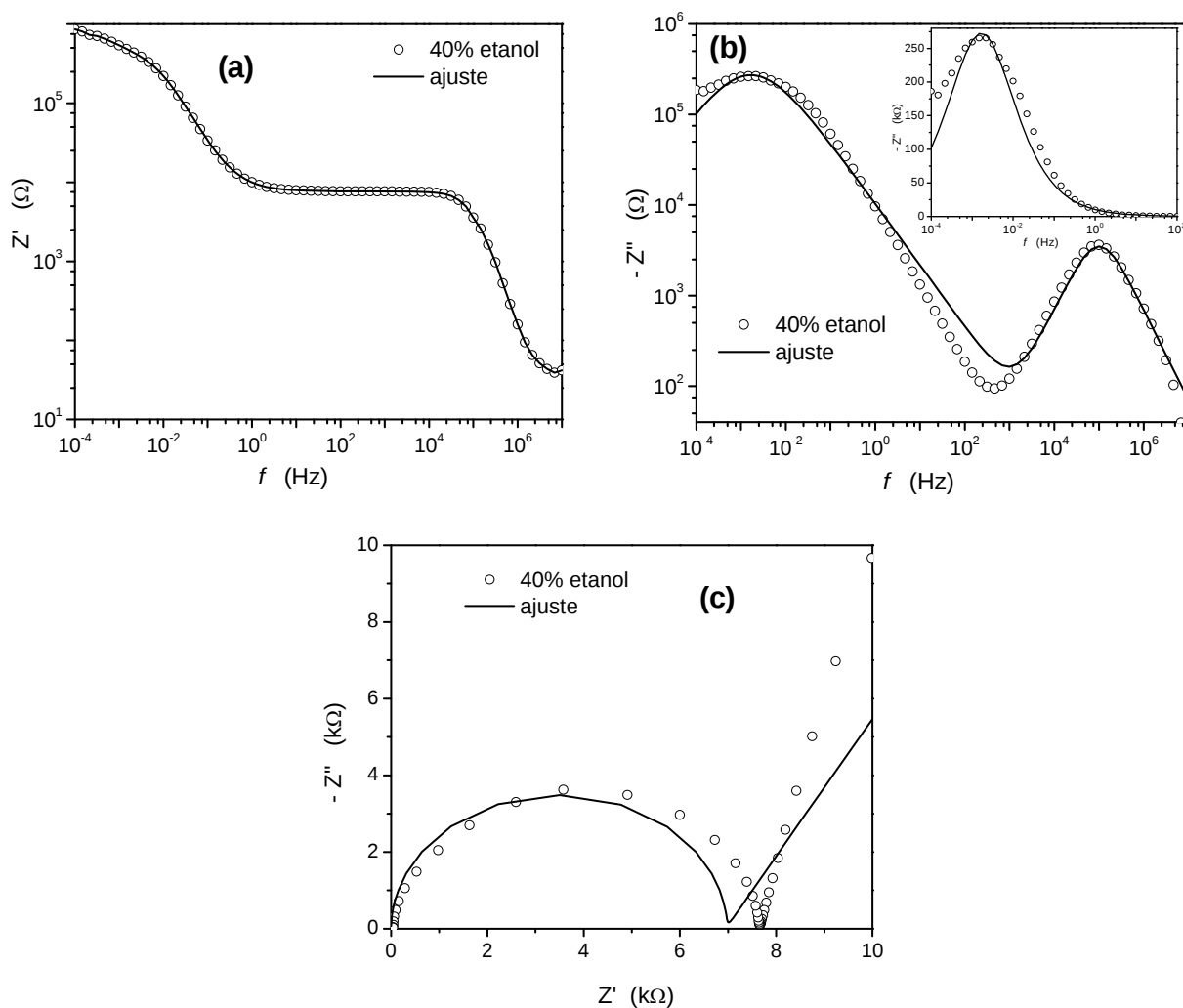


Figura 5.6 - Exemplo do ajuste das curvas (a) Z' , (b) Z' versus a frequência e (c) Z'' versus Z' obtidas para a mistura com 40% de etanol/água.

A Tabela 5.1 mostra os parâmetros de ajuste das curvas teóricas aos pontos experimentais para as medidas de misturas de etanol/água em diferentes proporções e os correspondentes erros dos ajustes de cada parâmetro, quando todos os parâmetros foram deixados livres. Na última coluna mostra-se que o valor do desvio padrão, χ^2 , de cada ajuste é relativamente pequeno e seus valores são menores que os obtidos para os ajustes realizados com os resultados obtidos para a solução de KCl.

Tabela 5.1 - Valores dos parâmetros e os erros relativos obtidos nos ajustes (etanol/água). Na última coluna mostra-se o desvio padrão dos ajustes. Os ajustes foram feitos deixando todos os parâmetros livres.

Etanol (%)	R_S (Ω)	R_I (k Ω)	Erro (%)	C_I (pF)	Erro (%)	R_C (M Ω)	Erro (%)	τ (s)	Erro (%)	(1- α)	Erro (%)	χ^2
0	10,5	3,27	1,8	277	3,0	0,53	3,0	27,3	7,9	0,73	1,3	0,045
20	9,1	4,13	1,2	223	2,0	0,63	2,0	29,8	5,4	0,74	0,9	0,035
40	13,5	7,29	1,6	219	2,5	0,44	3,0	44,1	7,4	0,76	1,3	0,043
60	7,2	13,3	1,4	139	2,2	0,92	2,8	48,4	7,0	0,76	1,3	0,04
80	6,9	18,3	1,1	94	1,9	1,07	2,3	51,1	5,8	0,77	1,8	0,048
100	0	21,7	1,3	75	2,2	1,29	2,8	56,1	6,6	0,79	1,3	0,072

Nos próximos parágrafos será mostrada a análise dos resultados encontrados nos ajustes, isto é, dos valores dos parâmetros mostrados na Tabela 5.1. A seguir, na primeira parte do texto serão discutidos os resultados de R_I e C_I referentes às propriedades do volume do capacitor (região de alta frequência) e a seguir serão discutidos os resultados referentes à dupla camada (região de baixa frequência).

A Tabela 5.1 mostra que a resistência R_S tem valores pequenos como esperado. A Figura 5.7a mostra que o valor de C_I diminui com a porcentagem de etanol. Esse resultado é esperado, pois a constante dielétrica da água (80) [14] é maior que a constante dielétrica do etanol (25,7) [15]. Além disto, da Figura 5.7a encontra-se que a razão entre as capacitâncias para 100 e 0% de água tem valor de aproximadamente 3,7, concordando razoavelmente com a razão de 3,2 entre as constantes dielétricas da água e do etanol. A dependência linear de C_I

com a porcentagem de etanol na mistura concorda com os resultados publicados na literatura [8], determinados para a região de frequência elevada (GHz).

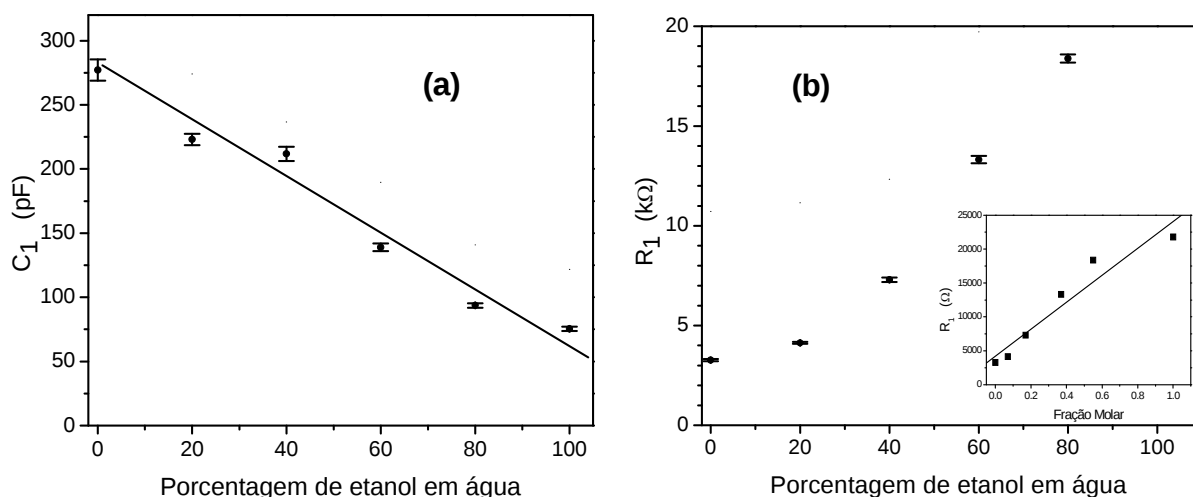


Figura 5.7 - (a) Valores da capacitância C_1 (b) da resistência R_1 versus a porcentagem de água.

A Figura 5.7b mostra que o valor de R_1 aumenta de forma não linear com a porcentagem de etanol. No detalhe da figura é mostrado que R_1 cresce quase linearmente com a fração molar de etanol, ou seja, proporcional ao número de moléculas de etanol na mistura. Este aumento da resistividade elétrica com a quantidade de etanol pode ser atribuído aos grupos hidroxilas do etanol que complexam com as impurezas da mistura formando íons relativamente estáveis e de grande tamanho e, portanto, de pequena mobilidade.

Na análise dos resultados do pico de baixa frequência, a Figura 5.8 mostra que o valor do expoente $(1-\alpha)$ de Cole-Cole praticamente não depende da porcentagem de etanol. Como já foi comentando o expoente de CC determina a largura do pico de baixa frequência e, portanto, um parâmetro determinado com boa precisão, pois ele é relacionado com a forma do pico.

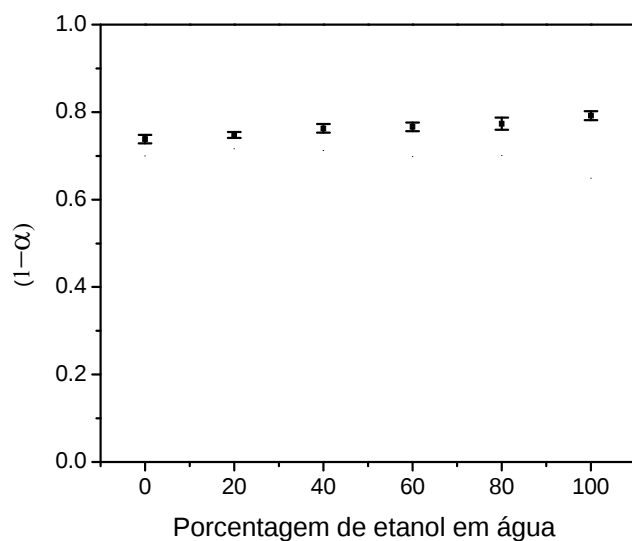


Figura 5.8 - Valores do expoente de Cole-Cole em função da porcentagem de água.

A Figura 5.9a mostra o valor da resistência R_C da expressão de Cole-Cole e a Figura 5.9b mostra o valor do tempo de relaxação τ em função da porcentagem de etanol na mistura. Os resultados apresentados na figura mostram que ambas as grandezas crescem com a porcentagem de etanol na mistura.

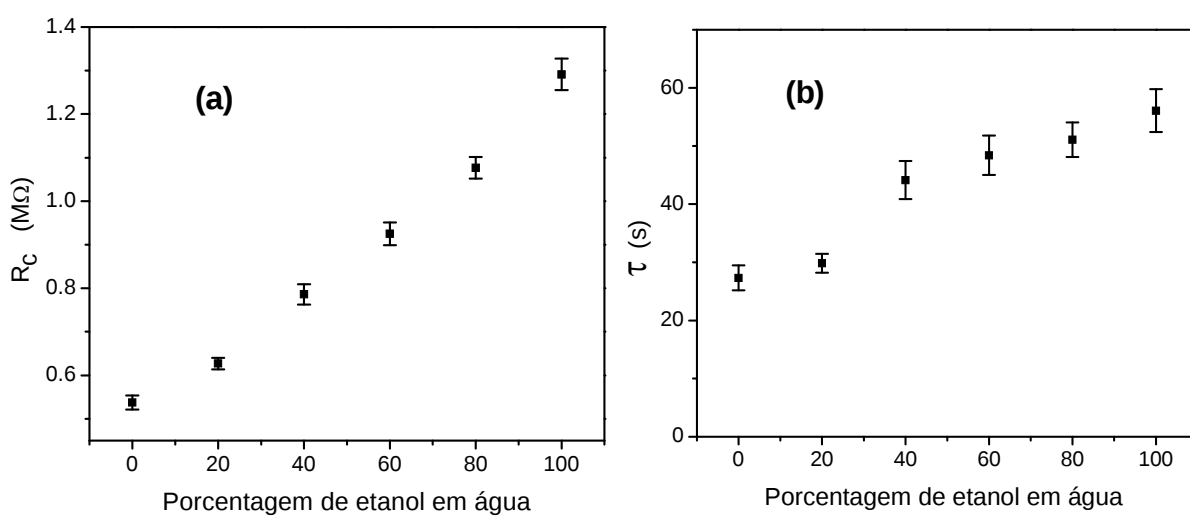


Figura 5.9 - (a) Valores da resistência R_C e (b) valores do tempo de relaxação em função da porcentagem de etanol.

Usando o mesmo procedimento descrito no capítulo 4, foi determinada a espessura de uma dupla camada que eventualmente se formaria próximo a superfície dos eletrodos. Os resultados dos cálculos levam a valores da ordem de 200 nm, ou seja, muito grande para se supor a formação da dupla camada de cargas nas misturas de etanol e água, como tem sido descrita na literatura para soluções iônicas (da ordem de nanômetros). Estimou-se que o valor da resistividade da “dupla camada” é da ordem de uma dezena de $G\Omega m$ (obtida a partir da resistência elétrica da “dupla camada” e sua espessura), a qual é quatro ordens de grandeza maior que a resistividade de volume da mistura, da ordem de $k\Omega m$.

Para interpretar os resultados obtidos para a “dupla camada” é admitido que apesar do etanol e da água serem moléculas polares elas apresentam fenômenos de ionização ou autoprotólise, sendo os valores dos coeficientes na água de 10^{-14} e do etanol de 10^{-16} . Apesar de serem valores muito pequenos eles são importantes para determinar a resistência da “dupla camada” pois sendo o valor da constante de ionização da água maior do que no etanol, pode-se ver na Figura 5.7b, que a resistência aumenta com a porcentagem de etanol uma vez que o etanol tem menor poder de ionização.

5.2.2. Capacitor de eletrodos interdigitados

Na Figura 5.10 são mostrados como exemplos das curvas de Z' e Z'' versus a frequência para a mistura de etanol/água (40% de água) de uma medida usando o capacitor interdigitado. Na figura as curvas experimentais são mostradas como pontos enquanto que as curvas ajustadas são mostradas em linhas. Conclui-se que os ajustes não são adequados e este fato é confirmado pelos erros dos parâmetros encontrados nos ajustes que, em geral, foram maiores que 10%. A não aplicabilidade do circuito equivalente é esperada, pois a curva experimental de Z'' não apresenta o pico de baixa frequência e a curva de Z' tem um ombro

em torno da frequência de 5 Hz. Na curva de Z'' versus Z' mostrada na Figura 5.10c pode se ver que o afastamento do ajuste é grande na região de baixa frequência. Conclui-se, portanto, que o circuito equivalente com o elemento de Cole-Cole não é adequado para modelar a resposta da mistura de etanol e água obtidas com o capacitor com eletrodos interdigitados.

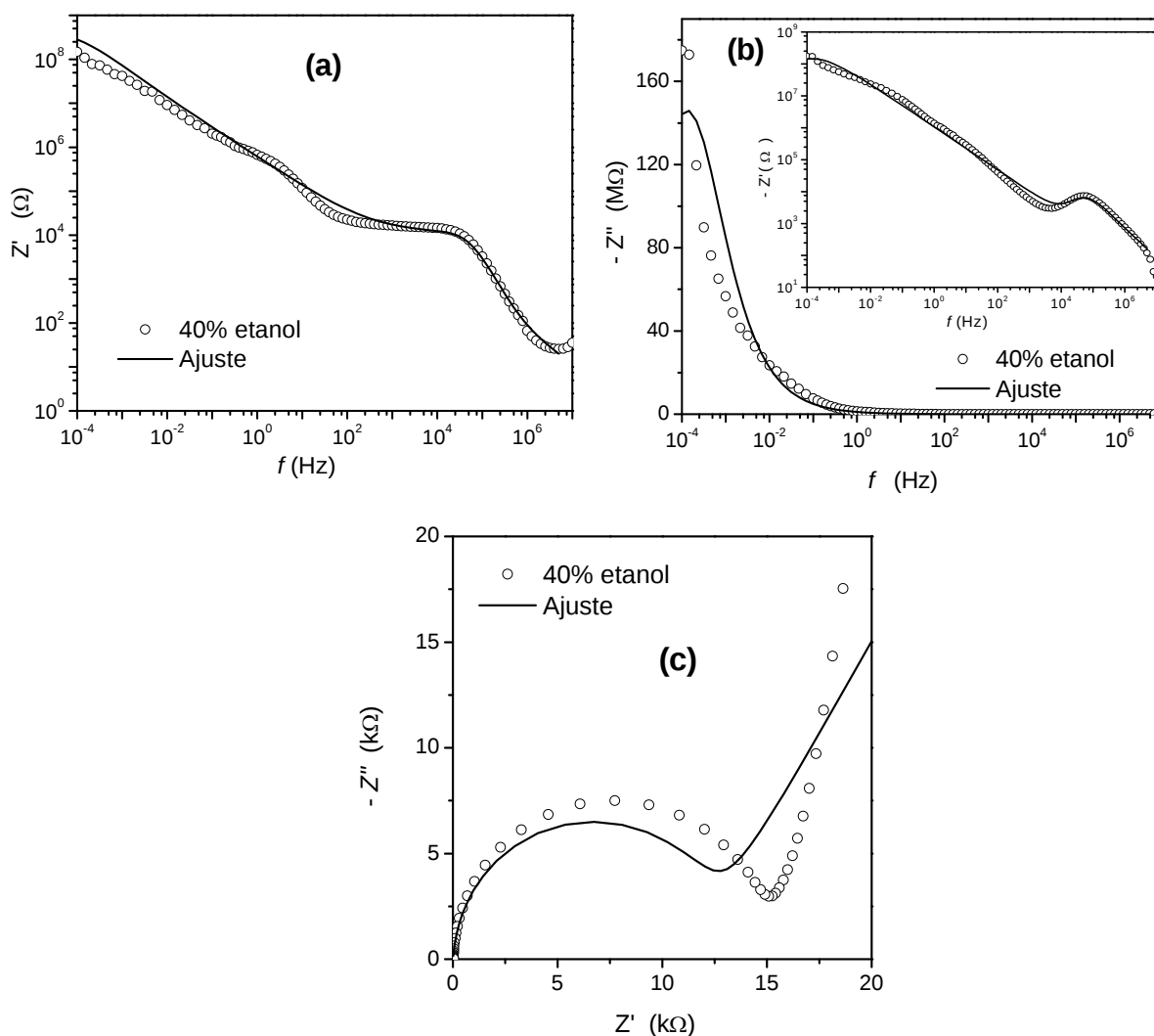


Figura 5.10 - Exemplo do ajuste das curvas de Z' e Z'' em função da frequência, obtidas para a mistura etanol/água para capacitor interdigitado.

Outra forma frequentemente utilizada para modelar as curvas de Z' e Z'' versus a frequência é se utilizar o elemento de fase constante (CPE – *Constant-phase distribution element*), equação 2.32. A impedância deste elemento é escrita como:

$$Z = \frac{1}{(j\omega T)^P}$$

onde T e P são duas constantes. Este elemento de impedância produz um aumento de Z' e Z'' quando a frequência decresce, como foi observado experimentalmente para o capacitor com eletrodos interdigitados (veja Figura 5.3) e não há o aparecimento pico na curva de Z'' versus a frequência.

A equação do CPE é usada para interpretar diferentes processos que ocorrem em amostras [16,17]: rugosidade da superfície, amostras com variações de espessura ou composição, distribuições não uniforme de corrente nos eletrodos, uma distribuição de taxa de reação, etc.

A Figura 5.11 mostra os ajustes obtidos para a mistura de etanol/água (40% de etanol) usando-se no circuito equivalente da Figura 5.5 onde se substituiu o elemento de Cole-Cole por um elemento CPE. O ajuste foi limitado até a frequência inferior de 0,1 Hz para se evitar o maior afastamento da linearidade da curva de Z'' em frequências muito baixas. Na Tabela 5.2 são mostrados os valores dos parâmetros do circuito obtidos dos ajustes. Os erros dos ajustes nos parâmetros são menores que 2%, exceto para o valor de T que é maior que 10%. Os valores dos desvios padrões χ^2 são da ordem de 2×10^{-2} .

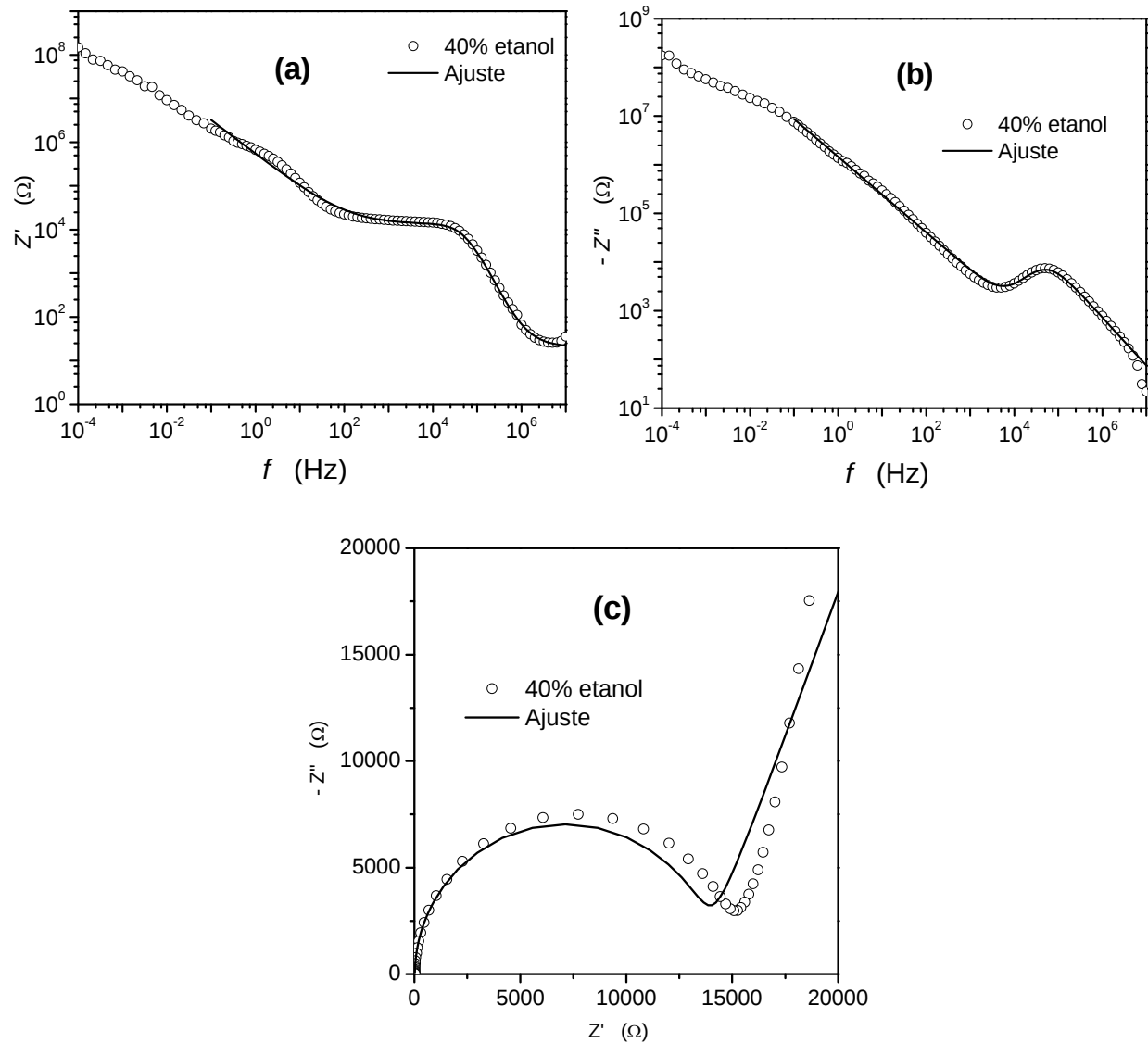


Figura 5.11 - Exemplo de ajuste das curvas (a) Z' , (b) Z'' versus a frequência e (c) Z'' versus Z' obtidas para a mistura com 40% de etanol/água para capacitor interdigitado.

Tabela 5.2 - Valores dos parâmetros e os erros relativos obtidos nos ajustes (etanol/água). Na última coluna mostra-se o desvio padrão dos ajustes. Os ajustes foram feitos deixando todos os parâmetros livres.

Etanol (%)	R_s (Ω)	R_l (k Ω)	Erro (%)	C_l (pF)	Erro (%)	T (10^{-9})	Erro (%)	P	Erro (%)	χ^2
0	16,9	12,4	2	308	2	1,9	14	0,77	0,8	0,022
20	15,8	12,5	2	250,3	3	1,8	10	0,77	0,6	0,022
40	20,1	13,7	2	217,3	2	1,7	11	0,77	0,6	0,023
60	19,0	22,0	2	174,4	2	1,5	14	0,78	0,8	0,031
80	16,4	33,9	2	133,4	2	0,8	12	0,75	0,6	0,018
100	0	40,4	2	107,9	2	0,1	15	0,72	0,8	0,022

As dependências da resistência R_l e da capacitância C_l com a porcentagem de

etanol, que correspondem ao volume da mistura, são mostradas na Figura 5.12. Na Figura 5.12a mostra-se que C_I decresce linearmente com a porcentagem e a razão entre os valores para a porcentagem nula e 100% de etanol fornecem o valor 3,2 concorda bem com a razão das constantes dielétricas da água e etanol. Portanto, para o capacitor interdigitado esse valor é obtido com maior precisão quando comparado com o capacitor plano (Figura 5.7a). Na Figura 5.12b é mostrado que a resistência R_I cresce com a porcentagem de etanol de forma não linear mostrando um comportamento similar aos resultados obtidos com o capacitor de placas paralelas (Figura 5.7.b).

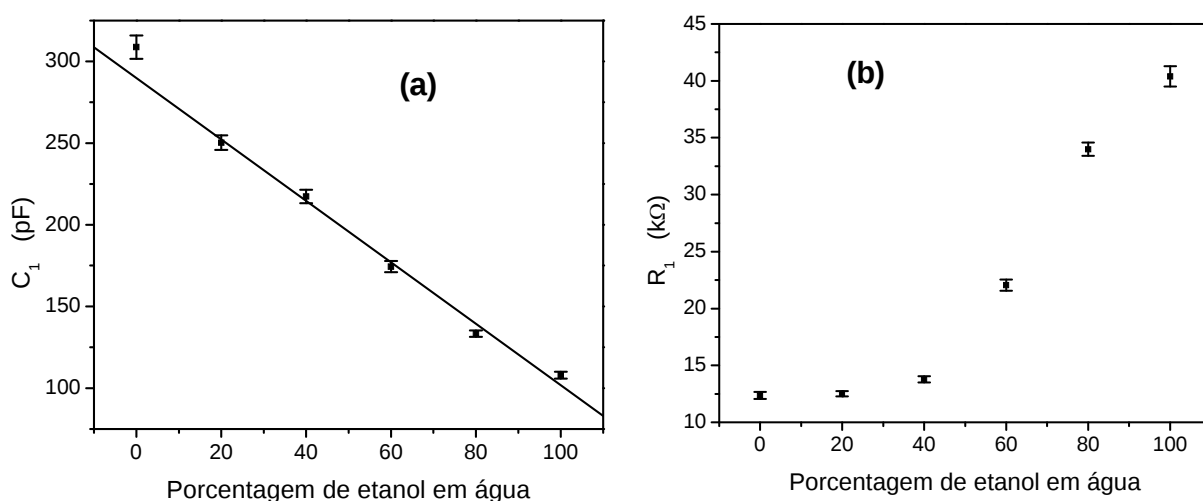


Figura 5.12 - (a) Valores da capacitância C_I (b) da resistência R_I versus a porcentagem de água para capacitor interdigitado.

Na Figura 5.13a é mostrado que o parâmetro P da equação do CPE não varia com a porcentagem de etanol em água, enquanto que o valor de T decresce com a porcentagem de etanol devido a variação da amplitude de Z' e de Z'' na região de baixa (parte linear), como mostrado nas curvas obtidas através de simulação, veja Figura 2.15.

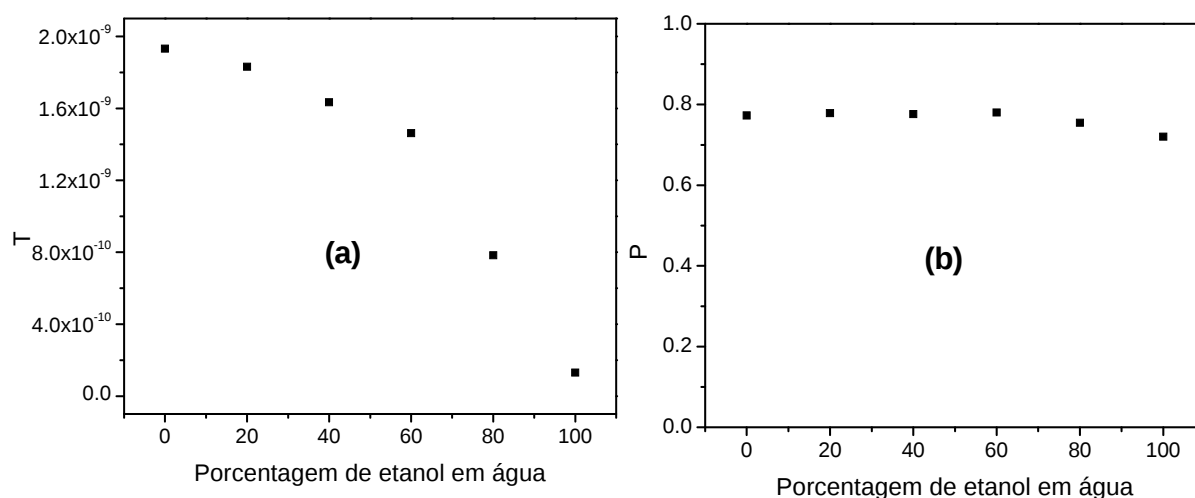


Figura 5.13 - (a) Valores de Q e (b) valores do tempo de relaxação em função da porcentagem de etanol para capacitor interdigitado.

A interpretação dos resultados obtidos com o circuito CPE não é trivial pois diferentes processos podem ser considerados. O interessante é que a constante P não varia com a porcentagem de etanol, indicando que o processo é independente da mistura. As possibilidades mais prováveis para analisar os resultados seriam a geometria do eletrodo (fractalidade) utilizado nos experimentos (interdigitado), a rugosidade da superfície do vidro ou se atribuir os resultados a distribuições não uniformes de corrente nos eletrodos. Como é necessária uma análise muito mais detalhada para se identificar o processo descrito pelo CPE, a sugestão será realizar outros experimentos para melhor avaliar o uso do elemento de impedância CPE para a interpretação dos resultados.

5.3. CONCLUSÕES

Os resultados das medidas de impedância das misturas de etanol e água para o capacitor de placas paralelas foram interpretados usando o circuito equivalente com o elemento de Cole-Cole. As curvas de Z' e Z'' obtidas nas medidas com as misturas

apresentaram um comportamento análogo aos observados com a solução de KCl. Os valores obtidos para a capacitância C_l de volume da mistura mostraram ser consistentes com os valores esperados e a sua dependência com a porcentagem é linear em acordo com resultados da literatura. A resistência elétrica R_l mostrou crescer linearmente com a mistura, fato que foi explicado admitindo-se que as moléculas de etanol complexam os íons oriundos do etanol e da água formando íons de grande tamanho e, portanto, de baixa mobilidade.

Usando-se os parâmetros do elemento de Cole-Cole calculou-se que a espessura da dupla camada formada junto aos eletrodos é da ordem de 200 nm, um valor muito maior que o esperado para uma dupla camada como a observada em soluções iônicas. Este resultado é consistente com os fenômenos de complexação, formação de pontes de hidrogênio, solvatação e íons e a existência de solvatos de etanol que dificultam o movimento dos íons para formar a dupla camada de cargas na interface do eletrodo polarizado. Entretanto, será necessário se investigar mais detalhadamente o fenômeno e a sugestão é adicionar impurezas iônicas na mistura, em condições controladas, para avaliar mais adequadamente a formação da dupla camada.

Os resultados das medidas com os capacitores interdigitados mostraram um comportamento relativamente diferente quando comparados com os resultados obtidos com o capacitor de placas paralelas. Na curva de Z'' versus a frequência o pico de baixa frequência tem uma pequena intensidade e corresponde a um ombro suave. Este fato foi explicado pelo alto valor da impedância capacitiva uma vez que a capacitância na interface do eletrodo é pequena. Tendo em vista que o circuito equivalente de Cole-Cole não é adequado para descrever as curvas substitui-se esse elemento por um elemento de fase constante.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] HOFMANN, T. et al. Comparison of a conventional with an advanced micromachined flexible-fuel sensor. **Sens. Actuators A**, v.61, p.319-322, 1997.
- [2] FAVA, A.R. Em busca do combustível de qualidade. *Jornal da Unicamp*, Universidade Estadual de Campinas. 22 a 28 de setembro de 2003.
- [3] RIUL, JR. et al. An electronic tongue using polypyrrole and polyaniline. **Synth. Metals**, v.132, p.109–116, 2003.
- [4] VLASOV, Y.; LEGIN, A.; RUDNITSKAYA, A. Electronic tongues and their analytical application. **Anal. Bioanal. Chem.**, v.373, p.136–146, 2002.
- [5] SHEPPARD JR., N.F.; TUCKER, R.C.; WU, C. Electrical Conductivity Measurements Using Microfabricated Interdigitated Electrodes. **Anal. Chem.**, v.65, p.1199-1202, 1993
- [6] KIDNER, N.J. et al. Complex electrical (impedance/dielectric) properties of electroceramic thin films by impedance spectroscopy with interdigital electrodes. **Thin Solid Films**, v.515, p.4588–4595, 2007.
- [7] SATO T.; BUCHNER, R. Dielectric Relaxation Processes in Ethanol/Water Mixtures. **J. Phys. Chem. A**, v.108, p.5007-5015, 2004.
- [8] SURESH, S.J.; NAIK, V.M. Theory of dielectric constant of aqueous solutions. **J. Chem. Phys.**, v.116, p.4212-4220, 2002.
- [9] LONE, B.G. et al. Dielectric study of methanol–ethanol mixtures using TDR method. **J. Molecular Liquids**, v.141, p.47–53, 2008.
- [10] SATO, T.; BUCHNER, R. Dielectric relaxation spectroscopy of 2-propanol–water mixtures. **J. Chem. Physics**, v.118, p.4606- 4613, 2003.
- [11] SATO, T. et al. Dielectric relaxation mechanism and dynamical structures of the alcohol/water mixtures. **J. Molecular Liquids**, v.101, p.99-111, 2002.
- [12] LIU, H. et al. Influence of electrode configuration on dielectric properties of ferroelectric films with interdigital and parallel plate electrodes. **App. Phys. Letters**, v. 91, p.182907, 2007.
- [13] BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J.R. **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications**. Capt.4, 2ª Ed., United States of America: A Wiley-Interscience Publication, 2005.
- [14] PALMER, A.D. On the relation of the dielectric Constant of water to temperature and frequency, **Phy. Review**, v. 16, p.267-278, 1903.

-
- [15] LIDE, D.R. **Handbook of Chemistry and Physics**, 87th Edition, 2006-2007, Taylor and Francis Group: 2006.
- [16] JORCIN, J.B. CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. **Electroch. Acta**, v.51, p.1473–1479, 2006.
- [17] ZOLTOWSHI, P. On the electrical capacitance of interfaces exhibition Constant phase element behaviour. **J. Electroanal. Chem.**, v.443, p.149-154, 1998.