

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Aspectos formais da descrição de modelos cinéticos aplicados em estudos de corrosão

Augusto Agostinho Neto¹, Klester dos Santos Souza², Silvia Maria Leite Agostinho³

Abstract

The coupled differential equations obtained from an equivalent circuit model aiming the approximated description of an electrochemical system can be analyzed through the use of the Laplace transform method. The impedance relating the excitation on a system and the response as a function of s , the Laplace transform parameter, relates directly the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and chronoamperometry techniques. The equivalent circuit components are analyzed. The relation potential/current in the circuit are done through the Kirchhoff laws, that are related to the energy and charge conservation principles. The impedance for the simple series and parallel association for the elements are presented as a function of “ s ” and the angular frequency ω . The relation between potential and current as a function of time are presented for the step potential function.

Keywords: Laplace transform, kinetic models, chronoamperometry, equivalent circuits, electrochemical impedance spectroscopy

Resumo

As equações diferenciais acopladas obtidas de um circuito equivalente modelo para a descrição aproximada de um sistema eletroquímico, podem ser analisadas usando a transformada de Laplace. A impedância relacionando a excitação do sistema à resposta como função de s , parâmetro da transformada de Laplace, estabelece uma ligação direta entre as técnicas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e cronoamperometria. As componentes de um circuito equivalente são analisadas. As relações entre potencial e corrente no circuito são feitas usando as leis de Kirchhoff, que estão relacionadas com os princípios da conservação da carga elétrica e da energia. A impedância para as associações simples, em série e em paralelo para os elementos, é apresentada como função de “ s ” e da frequência angular. As relações entre potencial e corrente como função do tempo são apresentadas para a função degrau.

Palavras-chave: transformada de Laplace, modelos cinéticos, cronoamperometria, circuitos equivalentes, espectroscopia de impedância eletroquímica.

¹ Professor Livre Docente, professor pesquisador – Instituto de Biologia Letras e Ciências Exatas - UNESP

² Mestre, Doutorando, Instituto de Química – Universidade de São Paulo

³ Professora Livre Docente, professora pesquisadora – Instituto de Química – Universidade de São Paulo

Introdução

O trabalho tem o objetivo de apresentar um procedimento para relacionar resultados obtidos pela técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, método este que investiga a relação entre corrente e tensão em termos da frequência, com a evolução no tempo das grandezas corrente e potencial.

Dispondo da função de transferência, impedância ou admitância, e da função excitação, dependentes da frequência, a evolução com o tempo da função resposta é obtida calculando a transformada inversa de Laplace (ou Fourier) (1). A impedância de elementos concentrados (capacitor, resistor, indutor e elemento de fase constante) e algumas de suas combinações em série e em paralelo serão calculadas.

Recordam-se as conexões entre as Leis de Kirchhoff e os princípios da conservação da carga e da conservação de energia. As relações potencial-corrente em função do tempo são inferidas pela transformada de Laplace inversa. A determinação é feita para algumas combinações em série e em paralelo dos elementos de circuito mencionados.

Na seção discussão são abordados, em nível mais qualitativo que quantitativo, os limites de validade das hipóteses que constituem as bases dos modelos.

Metodologia

Cálculo da Impedância: Transformada de Laplace

A transformada de Laplace $f(s)$ de uma função $F(t)$ é definida por:

$$f(s) = \mathcal{L}\{F(t)\} = \int_0^{\infty} e^{-st} F(t) dt$$

Para a relação potencial-corrente em um resistor ôhmico $V(t) = RI(t)$, se R é parâmetro constante $v(s) = Ri(s)$

e $z(s)$, a impedância, é dada por

$$z(s) = \frac{v(s)}{i(s)} = R$$

A relação entre carga e potencial para um capacitor ideal é

$$Q(t) = cV(t)$$

Derivando em relação ao tempo obtêm-se

$$I(t) = c \frac{dV(t)}{dt}$$

e $i(s) = csv(s)$, se o valor inicial $V(0)=0$

Na última relação foi usada a propriedade

$$\mathcal{L}\left\{\frac{dF}{dt}\right\} = sf(s) - F(0)$$

$F(0)$ é o valor em $t=0$ de $F(t)$.

Para o capacitor $z(s) = \frac{1}{cs}$

Considerando um indutor ideal.

$$V(t) = L \frac{dI(t)}{dt}$$

$$\text{e } v(s) = sLi(s) - I(0)$$

para $I(0)=0$ se tem

$$z(s) = Ls$$

Nota-se que a substituição de s por jw nas relações acima conduz às expressões usuais para a impedância.

Elemento de fase constante

Uma forma em que a impedância é apresentada é dada pela equação (2)

$$Z(w) = \frac{R}{(jw\tau_0)^\alpha}$$

com a substituição de jw por s

$$z(s) = \frac{R}{(s\tau_0)^\alpha}$$

Para a combinação de resistor, R e capacitor C em série, as impedâncias são somadas e se tem

$$z(s) = R + \frac{1}{sC}$$

Para um degrau de potencial de altura V_0 ,

$$v(s) = \frac{V_0}{s}$$

sendo a corrente dada por

$$i(s) = \frac{V_0 sC}{S(sRC + 1)} = \frac{V_0}{R} \frac{1}{s + \frac{1}{RC}}$$

$I(t)$ é dado por

$$I(t) = \frac{V_0}{R} e^{-\frac{t}{RC}}$$

Considerando resistor e capacitor em paralelo, as admitâncias são somadas e se escreve:

$$\frac{1}{z(s)} = \frac{1}{R} + sC$$

$$\text{Se } v(s) = \frac{V_0}{s}$$

$$i(s) = \frac{V_0}{R} \frac{1}{s} + CV_0$$

$$\text{e } I(t) = \frac{V_0}{R} + CV_0 \delta(t)$$

$\delta(t)$ representa a distribuição delta de Dirac.

Para combinações em série de indutor e resistor, com os procedimentos acima, são obtidos resultados semelhantes, uma vez que a impedância para a associação em série é:

$$z(s) = R + sL$$

No caso de combinação em paralelo é:

$$\frac{1}{z(s)} = \frac{1}{R} + \frac{1}{sL}$$

Para um elemento de fase constante em paralelo com um resistor a admitância para o sistema se torna:

$$\frac{1}{z(s)} = \frac{1}{R} + \frac{(s\tau_0)^\alpha}{R_t}$$

E para $V(s) = \frac{V_0}{s}$,

$$i(s) = \frac{V_0}{R} \frac{1}{s} + \frac{\tau_0^\alpha}{R_t} \frac{1}{s^{1-\alpha}}$$

a parte real de $1-\alpha$ sendo maior do que zero.

Com o uso da tabela de transformada de Laplace,

$$I(t) = \frac{V_0}{R} + \frac{\tau_0^\alpha}{R_t} \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)t^\alpha}$$

Onde $\Gamma(\alpha)$ representa a função gama

Para o elemento de fase constante submetido a um degrau de tensão é oportuno recordar o método integral de inversão de Mellin:

A transformada inversa de $f(s)$ é obtida pela integral

$$F(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} f(s) e^{st} ds$$

O caminho de integração (caminho de Bromwich) é uma reta paralela ao eixo imaginário e o parâmetro γ é escolhido de tal forma que todas as singularidades de $f(s)$ se situem à esquerda do caminho de integração, então $f(s)$ é analítica no lado direito do caminho de integração. Para $t < 0$ o caminho é completado por um semi círculo cujo raio tende a infinito e pelo teorema de Cauchy: a integral em um caminho fechado de uma função analítica no contorno e no interior é nula. Observa-se que o principio de causalidade é consequência imediata da escolha do caminho de integração. No caso da inversão da transformada de Fourier o principio de causalidade requer que a função transformada $f(w)$ seja analítica no plano superior do plano complexo, isto implica que a parte real e a parte imaginária não são independentes. Nestes resultados estão baseadas as relações Kramers-Kroning para as partes real e imaginária da função dielétrica.

Para $f(s) = s^{\alpha-1}$, $F(t)$ é obtida por

$$F(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\gamma-i\infty}^{\gamma+i\infty} s^{\alpha-1} e^{st} ds$$

Para α diferente de um numero inteiro $s=0$ é um ponto de ramificação. A linha de corte no plano complexo é escolhida de $s = -\infty$ a $s=0$. Para $t < 0$, a linha de integração é completada por um semi círculo a direita e temos o resultado

$F(t)=0$ para $t < 0$

Para $t > 0$, o caminho é completado por dois quartos de círculo e o valor da integral para estas partes é nula pelo lema de Jordan e a integral de inversão se reduz à integral na linha paralela ao eixo imaginário e duas linhas retas, uma acima do eixo real para $|s| \rightarrow \infty$ a 0 (fase de $s=\pi$) e outra abaixo do eixo real para $|s|=0$ a ∞ , (fase de $s=-\pi$).

Notando $s = ge^{i\theta}$, g é o módulo de s , $F(t)$ é obtido pelas integrais

$$F(t) = -\frac{1}{2\pi i} \left\{ e^{i\pi\alpha} \int_{-\infty}^0 e^{\alpha-1} e^{-gt} dg + e^{-i\pi\alpha} \int_0^{\infty} g^{\alpha-1} e^{-st} dg \right\}$$

$$= \frac{1}{2\pi i} \frac{1}{t^\alpha} \Gamma(\alpha) (e^{i\pi\alpha} - e^{-i\pi\alpha}) = \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma(\alpha)}{t^\alpha} \text{sen}\pi\alpha$$

A propriedade da função gama

$$\Gamma(\alpha)\Gamma(1-\alpha) = \frac{\pi}{\text{sen}\pi\alpha}$$

$$\text{ou, } \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)} = \frac{\Gamma(\alpha)\text{sen}\pi\alpha}{\pi}$$

dá a forma acima

$$F(t) = \frac{1}{\Gamma(1-\alpha)t^\alpha}$$

encontrada anteriormente na expressão de $I(t)$

A fórmula integral de inversão de Mellin e as modificações do contorno podem conduzir a uma integral que não é expressa em termos de funções conhecidas. Nestas circunstâncias há o recurso do cálculo numérico e/ou a avaliação da integral em situações limites.

As equações de Maxwell [3] permitem obter os campos elétrico e magnético a partir das densidades de carga e de correntes. No método utilizado, que consiste em representar o sistema em termos de elementos concentrados, os graus de liberdade dos campos não estão sendo considerados explicitamente.

É oportuno lembrar que tomando o divergente na equação

$$\nabla_{\wedge} H = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad \text{onde } H = \text{campo de intensidade magnética e } D = \text{vetor deslocamento elétrico}$$

se chega à equação de continuidade

$$\nabla_{\cdot} \vec{j} + \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0 \quad \text{uma vez que } \nabla_{\cdot} \vec{D} = \rho$$

e ρ densidade volumétrica de carga

E se $\frac{\partial \rho}{\partial t} = 0$, pelo teorema de Gauss se obtém

$$\oint \vec{j} \cdot d\vec{S} = 0 \quad \text{onde } d\vec{S} \text{ é o elemento de área da superfície}$$

Para um nó no circuito equivalente a equação acima é uma das leis de Kirchhoff.

As equações de Maxwell são também consistentes com o princípio da conservação da energia. O fluxo de energia de uma distribuição de cargas e correntes é descrito pelo vetor de Poynting $\vec{S} = \vec{E}_{\wedge} \vec{H}$ com dimensão de energia por área por segundo.

Para um modelo que usa elementos concentrados a conservação da energia é ilustrada em um caso simples: um circuito R,L,C em série

$$V(t)I(t) = RI^2(t) + \frac{Q}{C} \frac{dq}{dt} + LI \frac{dI}{dt}$$

ou, em palavras, a potencia fornecida pela força eletromotriz é igual à potencia dissipada no resistor adicionada à potencia com que capacitor e indutor armazenam energia. Dividindo a equação acima por $I(t)$ obtém-se a outra lei de Kirchhoff, a lei das malhas.

Resultados e discussão

O circuito equivalente, modelo para uma célula eletrolítica, permite relacionar diretamente descrições do sistema em termos da frequência com a descrição complementar da evolução no tempo de grandezas de interesse. A relação $i(s) = \frac{v(s)}{z(s)}$ é obtida sob várias hipóteses que

simplificam o problema de muitas partículas eletricamente carregadas, e fortemente interagentes.

A interação eletromagnética é descrita pelos valores dos campos, das cargas e das correntes. Uma vez conhecidas as distribuições de cargas e correntes, os campos eletromagnéticos são determinados, em princípio, com o uso das equações de Maxwell. O modelo de um circuito equivalente prescinde da descrição dos graus de liberdade do campo eletromagnético, ou seja, na função de Lagrange ou lagrangeana do sistema estão presentes apenas as coordenadas e velocidades generalizadas das partículas. A abordagem acima leva a uma descrição consistente com o observado, desde que as velocidades das partículas, v , sejam menores que a velocidade de propagação dos campos no meio. A velocidade de propagação de ondas eletromagnéticas em um meio de permissividade ϵ e permeabilidade μ dada por $\frac{1}{\sqrt{\mu\epsilon}}$.

Consequentemente, $v\sqrt{\mu\epsilon} \ll 1$.

O vácuo é um meio não dispersivo, a velocidade de propagação da onda independe da frequência. Os meios materiais são meios dispersivos. Considerando um meio aquoso a permissividade $\epsilon(\omega)$ é praticamente constante até frequências da ordem de 10^9 Hz para a água a 25 °C. Se a célula eletrolítica é submetida a uma diferença de potencial, todas as regiões da célula “instantaneamente” estão submetidas à mesma interação dos campos externos desde que o comprimento de onda ou os comprimentos de onda sejam muito maiores do que as dimensões da célula. Nestas circunstâncias pode-se admitir que a fase do campo externo é praticamente constante em todo o sistema.

Para que o sistema seja considerado em equilíbrio ou estacionário é necessário que os tempos de relaxação do sistema sejam “pequenos”. Para um eletrólito “ôhmico”, com o uso da equação da continuidade conclui-se que τ , tempo de relaxação, depende da condutividade e da constante dielétrica do meio.

Em símbolos

$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div} \vec{j} = 0$, para o meio ôhmico $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ (σ condutividade, \vec{E} vetor campo elétrico) e da

equação de Maxwell $\text{div} \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon}$.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\sigma}{\epsilon} \rho = 0 \text{ e } \rho \equiv \rho(0) e^{-\frac{\sigma}{\epsilon} t}$$

E o tempo de relaxação é da ordem de $\frac{\epsilon}{\sigma}$ ($\tau = \frac{\epsilon}{\sigma}$)

Aparentemente, os dois limites para as frequências $\omega \ll \frac{1}{\tau} = \frac{\sigma}{\epsilon}$ e o limite correspondente às dimensões do sistema caracterizados por d , $\omega \sqrt{\mu\epsilon} d \ll 1$ ou $\omega \ll \frac{1}{\sqrt{\mu\epsilon} d}$ são os mais críticos.

Experimentos de EIE são conduzidos até frequências da ordem de 10^5 Hz, e estas frequências estão no intervalo em que as hipóteses simplificadoras são válidas. No estabelecimento de um

modelo de circuito equivalente é do interesse que tal modelo seja o mais simples possível, ou seja, com o menor número de elementos concentrados. Um elemento do circuito que representa a relação entre grandezas de interesse na descrição do sistema requer que cada grandeza, na representação do fenômeno, tenha a fase constante.

A grande simplificação na descrição do sistema é obtida se os elementos do circuito equivalente capacitância, resistência, indutância tiverem valores constantes no intervalo de variação das grandezas envolvidas. Nestas circunstâncias as equações diferenciais transformadas possuem um grau de transcendentalidade inferior à das equações originais, isto é, o sistema passa a ser descrito por um conjunto de equações algébricas acopladas em vez de um conjunto de equações diferenciais acopladas.

Conclusões

Se o modelo de circuito equivalente é adotado para a descrição de processos eletroquímicos, o modelo permite o exame das grandezas envolvidas com as duas representações complementares, em termos de frequências e em termos da variável tempo.

Pode-se passar de uma descrição a outra com o uso da transformada de Laplace. O uso de ambas as descrições é útil para a verificação dos parâmetros utilizados no estudo de um sistema complexo como uma célula eletrolítica.

Referências bibliográficas

1. ARFKEN, G. B.;WEBER, H. J. **Física Matemática - métodos matemáticos para engenharia e Física**.6.ed, tradução. Elsevier Editora Ltda, 2007
2. Orazen, ME; Tribollet, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**. John Willey & Sons, Inc. 2008.
3. Jackson, J. D. **Classical Electrodynamics**. 3.ed.John Wiley & Sons, 1999.