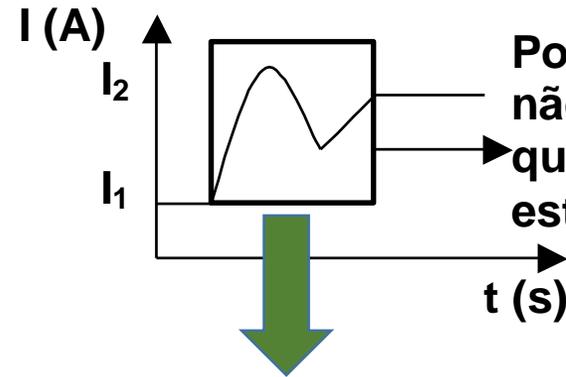
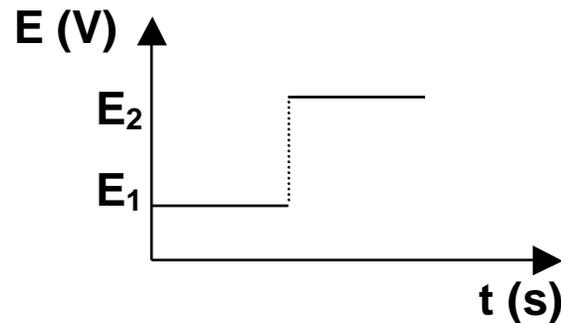


# **Espectroscopia de Impedância Eletroquímica**

# Estudo experimental das reações eletroquímicas

- **Técnicas estacionárias (curvas de polarização):**

- Método de investigação mais utilizado em corrosão.
- Apenas a etapa mais lenta é caracterizada.

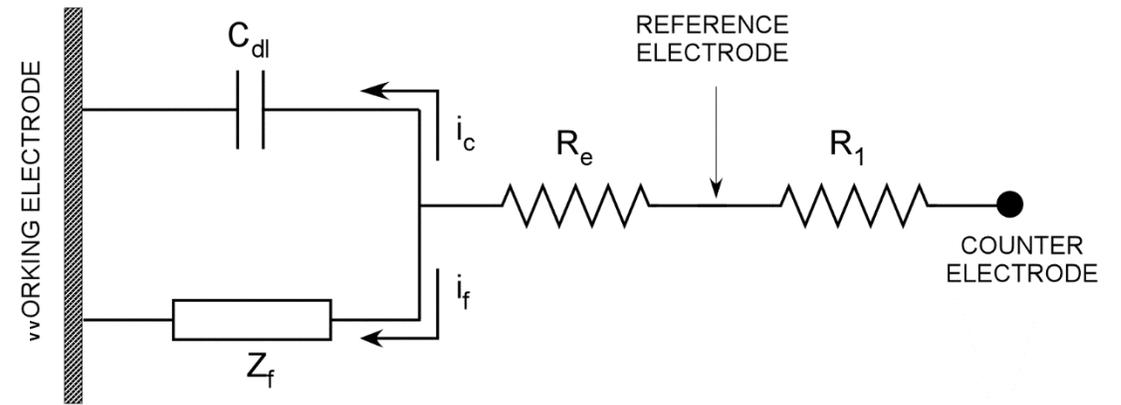
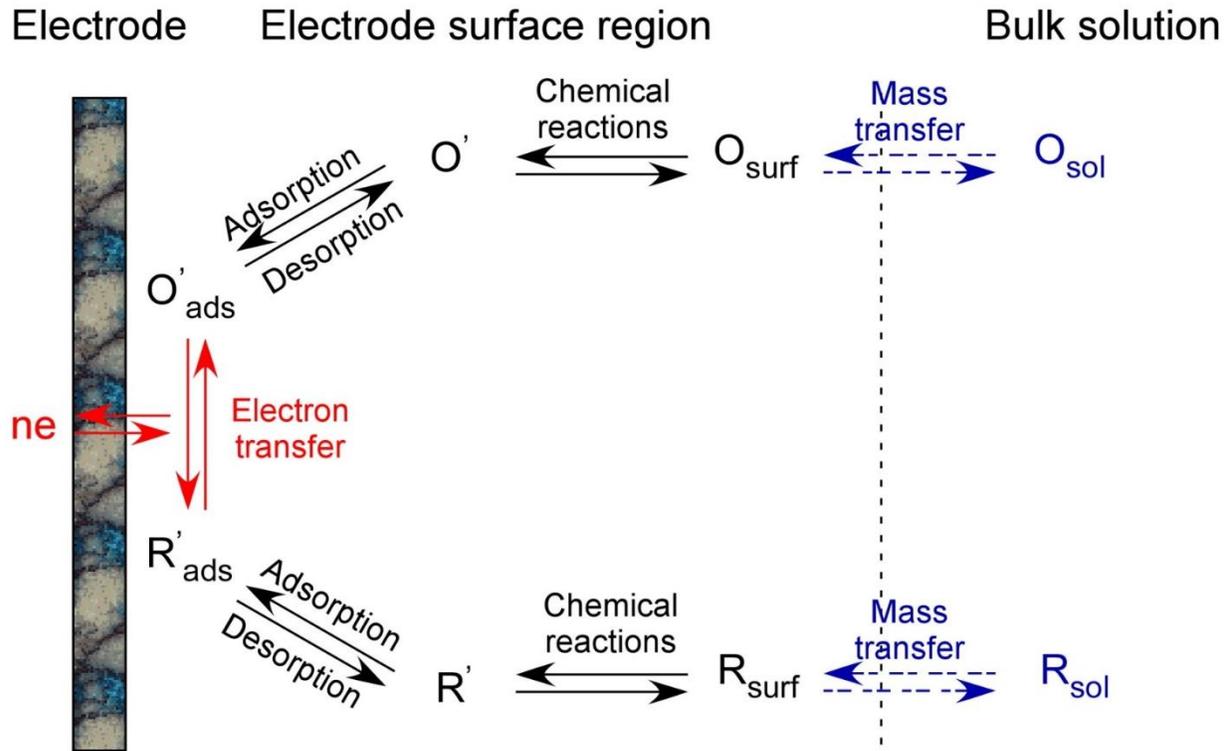


Possui informações que não estão disponíveis quando utilizamos técnicas estacionárias

**Intervalo de tempo até o registro da corrente**

- **Sequência de eventos na transição até o novo estado estacionário:**

- Carregamento da d.c.e.
- Adsorção de intermediários.
- Processos faradaicos mais rápidos.
- Processos associados ao transporte de espécies na solução.



## Como $Z_f$ ?

- Circuito Eléctrico Equivalente
- Derivação de um modelo que descreva a interface

# EIE

- **A Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE ou EIS) é uma técnica não estacionária que permite, com um único experimento, o estudo das diversas etapas de uma reação interfacial.**

## Definição genérica de impedância

- **Relação linear entre uma perturbação e sua resposta. Só é válida dentro da teoria dos sistemas lineares.**
- **Quatro restrições principais se aplicam:**
  - ✓ **A resposta do sistema deve ser descrita por equações lineares**, que podem ser diferenciais;
  - ✓ **O sistema deve ser estável**;
  - ✓ **O sistema deve ser causal** – não deve produzir resposta antes da aplicação da perturbação;
  - ✓ **A impedância deve ser finita**, e o sistema físico **não deve possuir particularidades que gerem descontinuidades nas funções** que regulam a evolução das propriedades.<sup>4</sup>

# Impedância

- **Teoria dos sistemas lineares:**

- Sistema linear – possui a propriedade de sobreposição.
- Se a entrada consiste da soma ponderada de diversos sinais  $\Rightarrow$  a saída consiste simplesmente da sobreposição (soma ponderada) das respostas do sistema a cada um dos sinais.

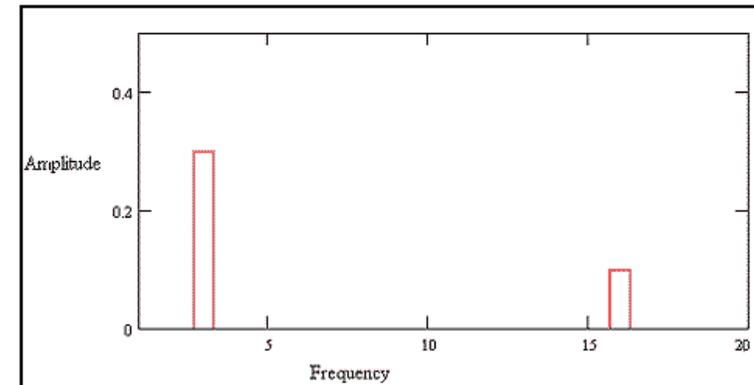
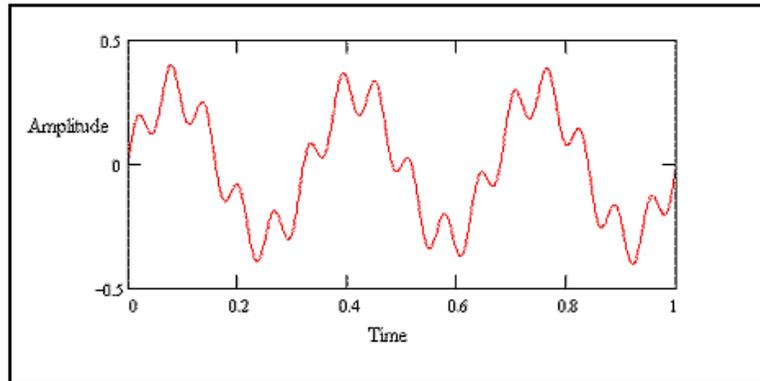
- **Matematicamente:**

1. A resposta a:  $[x_1(t) + x_2(t)]$  é  $[y_1(t) + y_2(t)]$ .
2. A resposta a:  $a \cdot x_1(t)$  é  $a \cdot y_1(t)$

- **Teorema da sobreposição** - afirma que a **resposta** em qualquer elemento de uma rede linear, contendo mais de uma fonte, é a soma das respostas produzidas pelas fontes, cada uma atuando isoladamente. **Por "resposta" entende-se a corrente no elemento ou a tensão pelo elemento.**

# Impedância

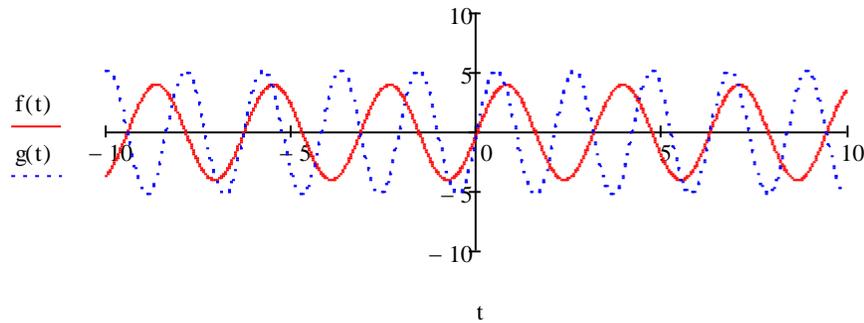
- **Análise dos resultados de impedância pode ser realizada tanto no domínio do tempo como no domínio da frequência.**
  - Transformada de Fourier;
  - Transformada de Laplace;
  - Representação de duas ondas senoidais:
    - No **domínio do tempo**: Amplitude vs. Tempo
    - No **domínio da frequência**: Amplitude vs. Frequência.



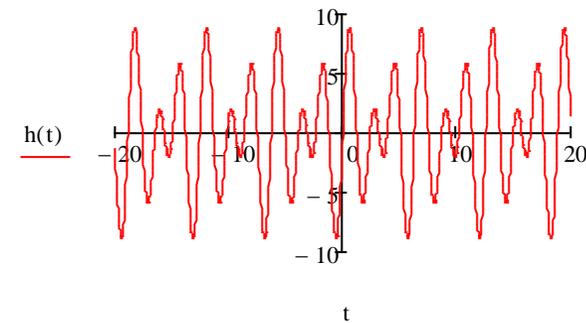
**A análise no domínio da frequência é mais comum devido à maior facilidade de tratamento dos sinais**

# Soma de Ondas Senoidais no Domínio do Tempo

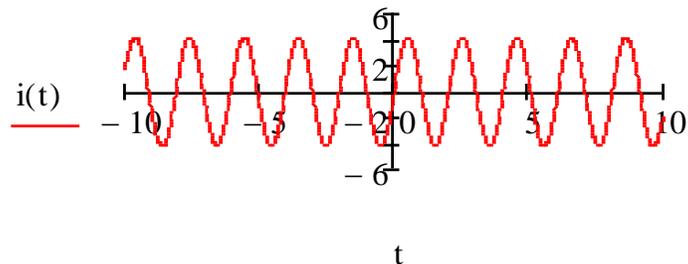
$$f(t) := 4 \cdot \sin(2t) \quad g(t) := 5.2 \cdot \sin(3t)$$



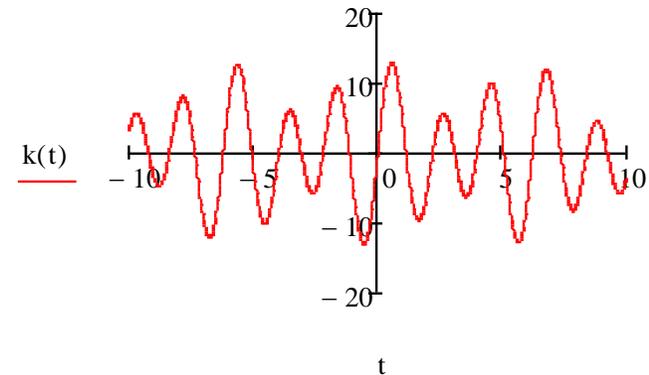
$$h(t) := f(t) + g(t)$$



$$i(t) := 4.2 \cdot \sin(3.1t)$$

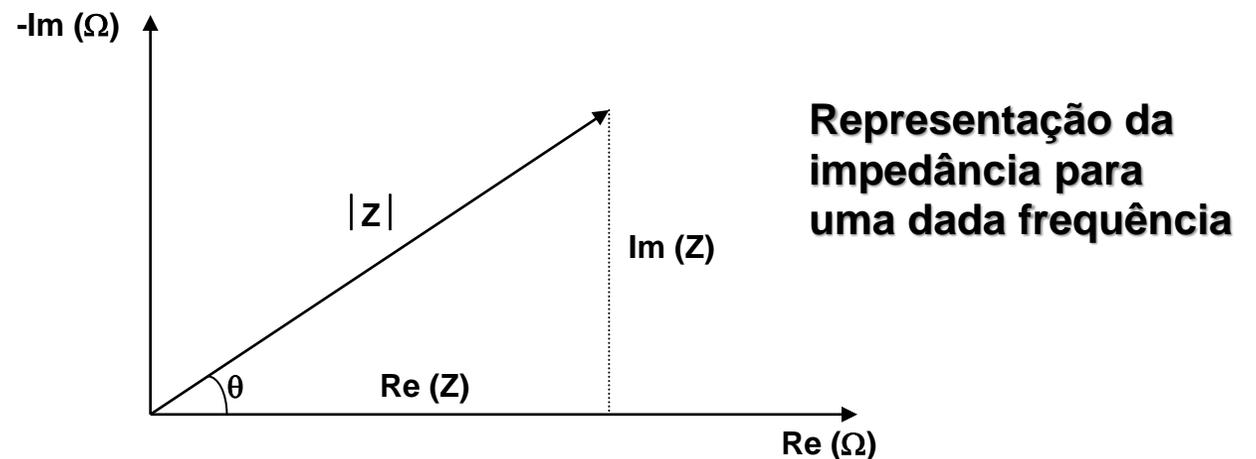


$$k(t) := h(t) + i(t)$$

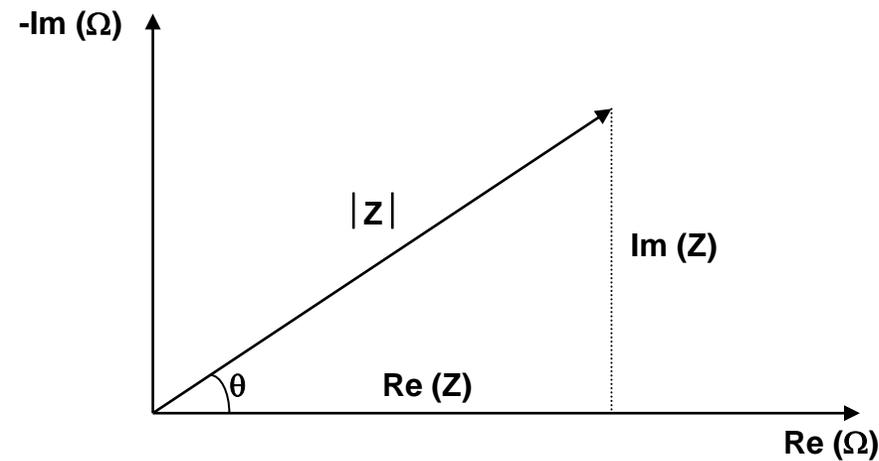


# Impedância

- ✓ **IMPEDÂNCIA** depende do tempo de duração do sinal (depende da frequência de perturbação).
- ✓ **IMPEDÂNCIA** – número complexo (pode ser representado tanto em coordenadas cartesianas como polares).
- ✓ **IMPEDÂNCIA E O ÂNGULO DE FASE** - variam com a frequência com a qual o sinal é aplicado:



# Impedância (relações matemáticas)



Representação da impedância para uma dada frequência

- $Z(\omega) = \text{Re}(Z) + j\text{Im}(Z)$
- $|Z|^2 = (\text{Re}(Z))^2 + (\text{Im}(Z))^2$
- $\theta = \arctan (\text{Im}(Z)/\text{Re}(Z))$ 
  - $\text{Re}(Z) \equiv Z' = |Z| \cos \theta$
  - $\text{Im}(Z) \equiv Z'' = |Z| \text{sen } \theta$ 
    - $Z(\omega) = |Z|e^{j\theta}$
- $e^{j\theta} = \cos \theta + j \text{sen } \theta$  (teorema de Euler)
  - $Z(\omega) = |Z| \cos \theta + j |Z| \text{sen } \theta$

# Impedância de um Circuito Elétrico

- Habilidade do circuito em **resistir ao fluxo de corrente elétrica**.
- Inclui a possibilidade de resistir ao fluxo de corrente alternada.
- Definida como a **relação linear entre tensão e corrente fasoriais**.
- Relações governadas pela **lei de Ohm**.

## Circuitos Elétricos

- Elementos respondem linearmente à perturbação (**são ideais**).
- A impedância (**relação linear entre perturbação e resposta**) é independente da amplitude da perturbação aplicada.
- Como obedecem à teoria dos sistemas lineares **perturbação e resposta terão a mesma forma**.

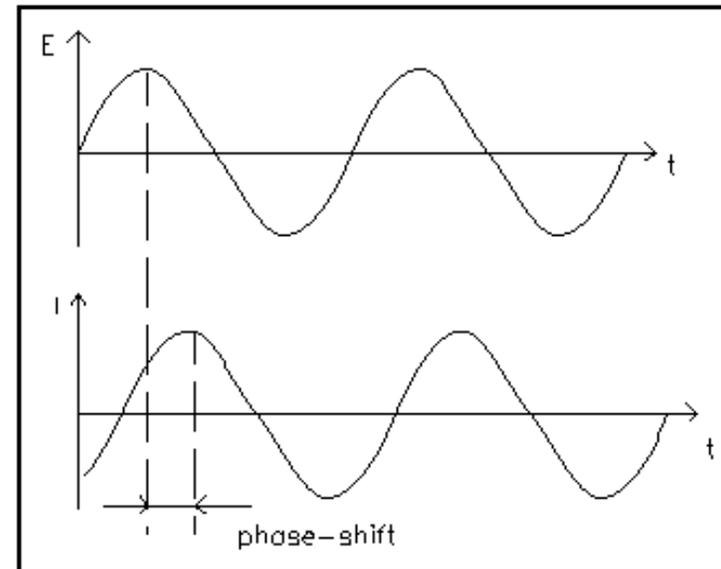
# Impedância de um Circuito Elétrico

- **Elementos passivos de um circuito equivalente:**

- Resistores (R)  $\Rightarrow Z(R) = R$  (corrente e tensão em fase).
- Capacitores (C)  $\Rightarrow Z(C) = 1/j\omega C$  (tensão atrasada de  $90^\circ$  em relação à corrente).
- Indutores (L)  $\Rightarrow Z(L) = j\omega L$  (tensão adiantada de  $90^\circ$  em relação à corrente).

- **IMPEDÂNCIA** de **CAPACITORES** e de **INDUTORES** depende da frequência com a qual o sinal de perturbação é aplicado e também de suas propriedades intrínsecas – **capacitância e indutância**.

$$E = \Delta E \text{ sen } (\omega t)$$
$$I = \Delta I \text{ sen } (\omega t + \Phi)$$



# Impedância de um Circuito Elétrico

- **Impedância elétrica para uma perturbação em forma senoidal:**

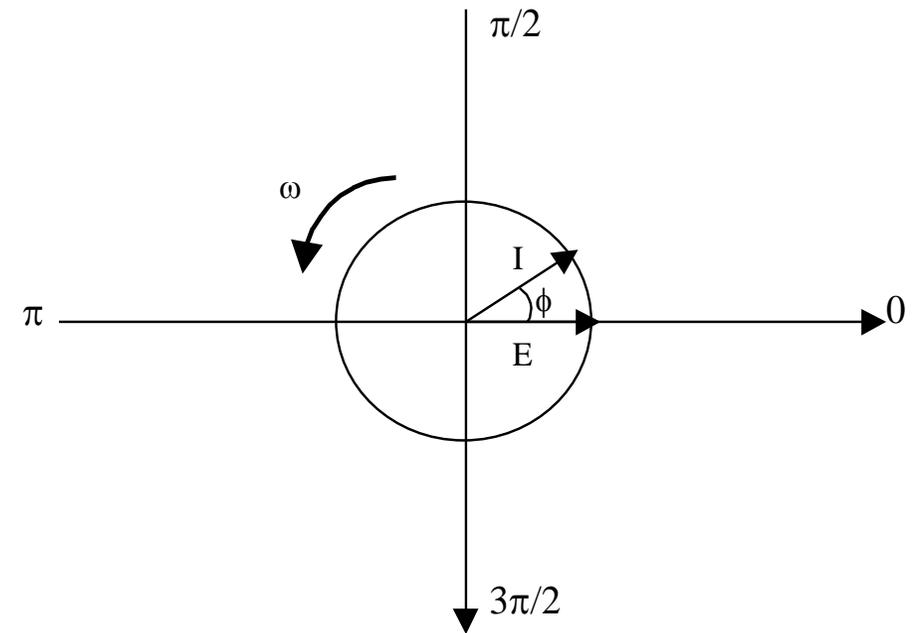
- Relação entre tensão e corrente:

$$Z(t) \equiv V(t)/I(t)$$

$$V(t) = V_m \text{ sen } (\omega t)$$

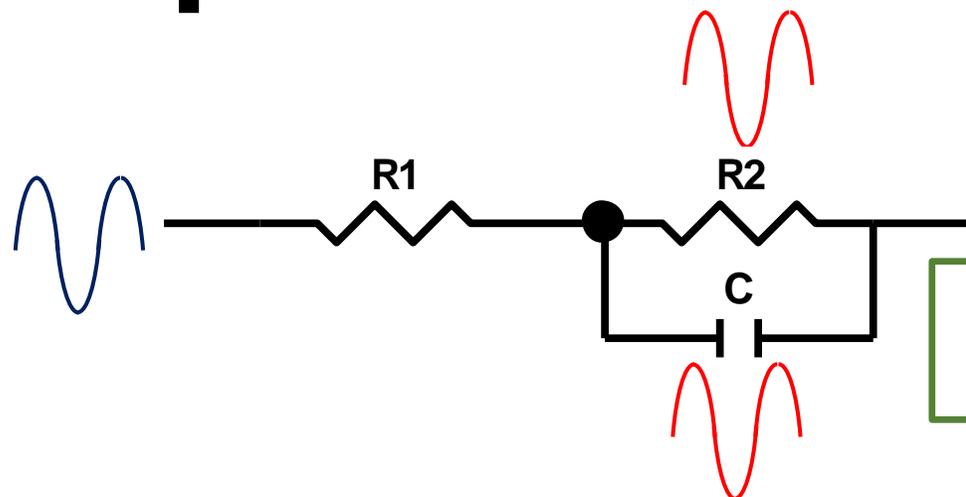
$$I(t) = I_m \text{ sen } (\omega t + \theta)$$

No conceito fasorial – a corrente e o potencial alternados são representados como **vetores giratórios** e utiliza-se o **plano complexo**.



Quando a perturbação imposta é na forma alternada corrente e potencial podem estar defasados de um ângulo PHI

# Impedância de um Circuito Elétrico



$$Z = \frac{(R1 + R2) + j\omega CR1R2}{1 + j\omega CR2}$$

$$Z = \frac{R2 + R1 + R1(\omega CR2)^2}{1 + (\omega CR2)^2} - j\omega \frac{C[R2(R1 + R2) - R1R2]}{1 + (\omega CR2)^2}$$

REAL

IMAGINÁRIA

- Sinal senoidal de perturbação é imposto ao circuito elétrico;
- A esta perturbação os elementos passivos vão responder com uma corrente que irá depender das suas características – **Lei de Ohm**;
- O **resistor**, cuja impedância é independente da frequência, vai responder com uma **corrente que é proporcional ao valor das resistências** R1 e R2 – esta corrente estará em fase com o sinal senoidal imposto;
- O **capacitor**, cuja impedância depende da frequência e da capacitância (**propriedade do capacitor**), variará sua impedância de acordo com o valor da frequência do sinal;
- A fração da corrente que passa pelo elemento capacitivo está adiantada de 90° em relação à tensão. E a fração que passa pelo elemento resistivo estará em fase com o sinal de tensão. A soma das duas ondas fornece a defasagem.

# Diagramas de Impedância

- **Representação dos resultados de impedância:**
  - **Diagramas de Nyquist:**
    - Negativo da parte imaginária contra a parte real;
    - Cada ponto do diagrama representa uma frequência de perturbação;
    - **Inconveniente** - A frequência não aparece como variável (deve-se indicar algumas frequências nos diagramas);
    - Devem ser sempre **apresentados de forma isotrópica** – escalas dos eixos real e imaginário devem ser equivalentes;
    - Conveniente para análise de sistemas que apresentam impedâncias semelhantes.
  - **Diagramas de Bode:**
    - Ângulo de fases (geralmente negativo) e logaritmo do módulo da impedância contra o logaritmo da frequência;
    - Conveniente quando as impedâncias diferem de ordens de grandeza;
    - A variação do ângulo de fases é particularmente sensível às constantes de tempo.

# Diagramas de Impedância

## Nyquist

Negativo da parte imaginária pela parte Real

- Os pontos em mais alta frequência se encontram do lado esquerdo do diagrama – capacitor em curto, toda a corrente passa pelo elemento capacitivo – a corrente se encontra defasada (adiantada) de  $90^\circ$  do potencial;
- À medida que a frequência diminui, a impedância do capacitor aumenta e mais corrente passa pelo resistor em paralelo (aumenta a contribuição da parte da corrente que se encontra em fase com o sinal de perturbação) – diminui a defasagem entre o potencial e a corrente;
- Em baixas frequências, pontos à direita do diagrama, o capacitor está em aberto e toda a corrente irá passar em fase com o potencial. Ângulo de fases de  $0^\circ$ .

## Módulo da impedância

- Módulo da impedância aumenta com a diminuição da frequência;
- Isto ocorre porque o elemento capacitivo aumenta sua impedância com a diminuição da frequência.

## Ângulo de fases

- É máximo em frequências elevadas ( $90^\circ$ ) pois toda a corrente passa pelo elemento capacitivo – que se encontra em curto circuito;
- Com a diminuição da frequência o elemento capacitivo aumenta sua impedância e mais corrente passa pelo elemento resistivo, o ângulo de fases diminui;
- Quando a frequência é muito baixa o capacitor está em aberto e toda a corrente passa pelo elemento resistivo – o ângulo de fases é zero

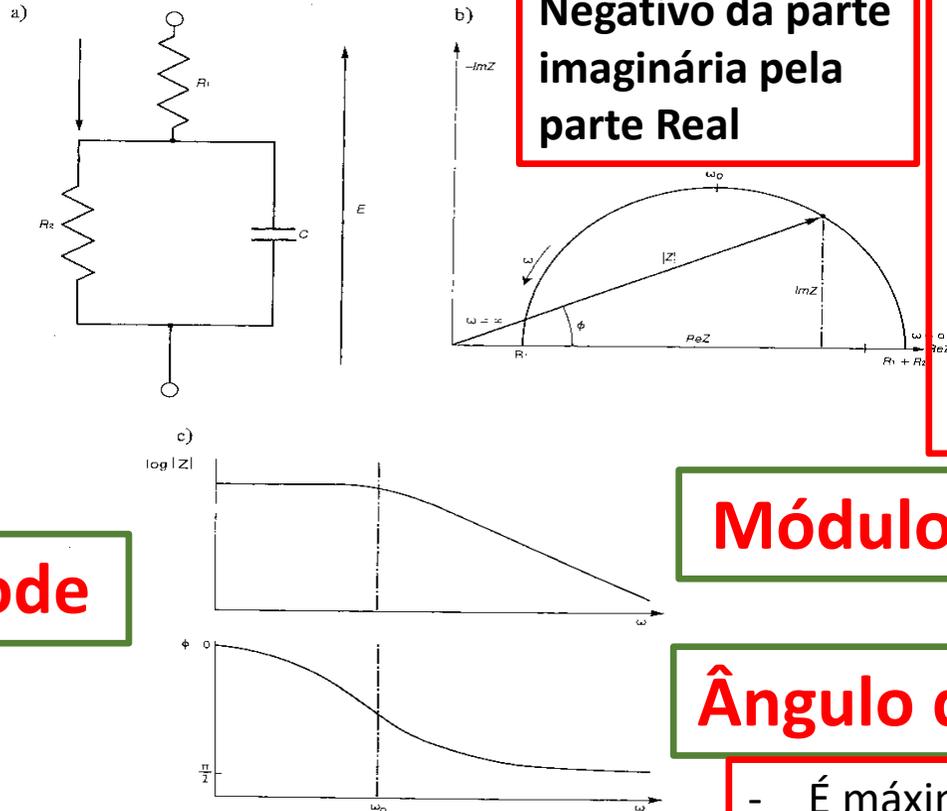


Fig 1.1 Equivalent circuit and impedance plots of an electrochemical cell.

- (a) equivalent circuit  
 (b) plotting in the complex plane (negative imaginary parts plotted above the real axis)  $\omega_0 = \frac{1}{R_2 C}$   
 (c) Bode plot of the impedance

# Diagramas de Impedância

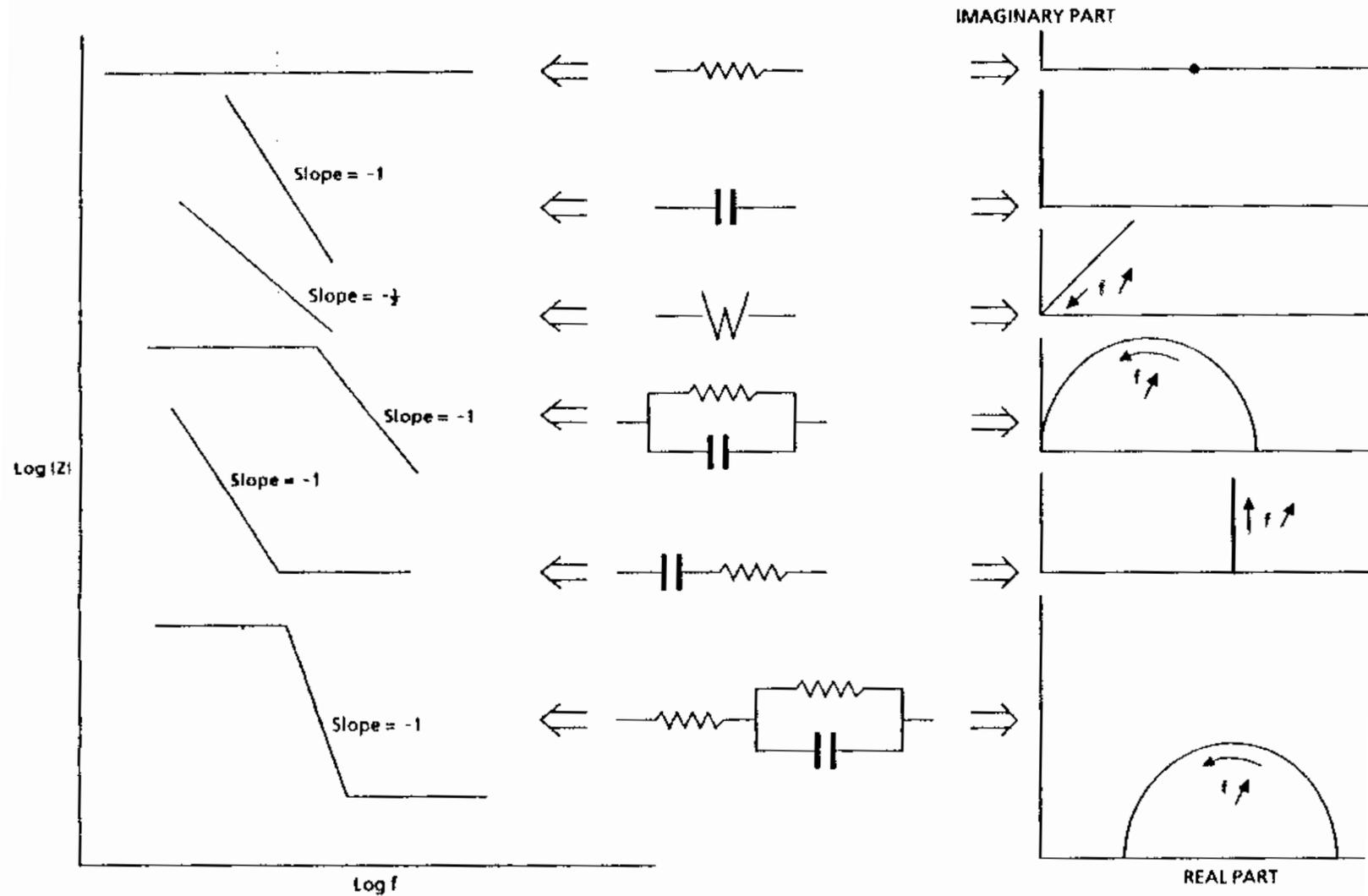
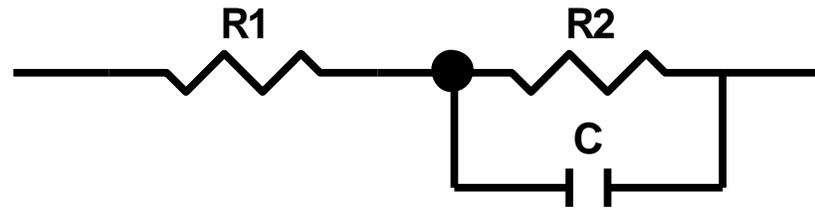


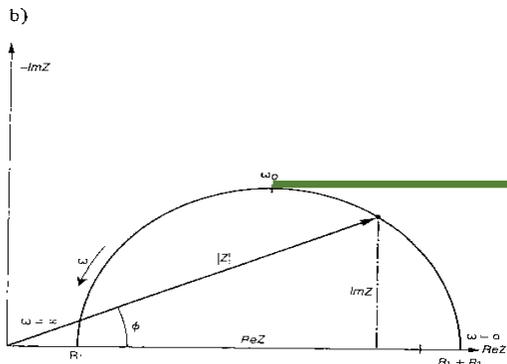
Fig. 20 Examples of Nyquist and Bode plane plottings.



# Diagramas de Impedância



- Quando a **frequência tende a um valor muito alto** a impedância do elemento capacitivo é nula e **a impedância é igual a R1**;
- Quando a **frequência tende a zero (um valor muito baixo)** o elemento capacitivo está em aberto e toda a corrente deve passar pelos elementos resistivos. A **impedância é igual a R1 + R2**. Nesta condição o **ângulo de fases** entre o potencial e a corrente é **zero**;
- Em **frequências intermediárias** a corrente se divide entre os elementos resistivos e capacitivos. À medida que a **frequência diminui a impedância do elemento capacitivo aumenta e a parcela da corrente que passa pelo elemento resistivo em paralelo aumenta: o ângulo de fases diminui**.



$$\omega_{max} = \frac{1}{CR_2}$$

R1

R1 + R2

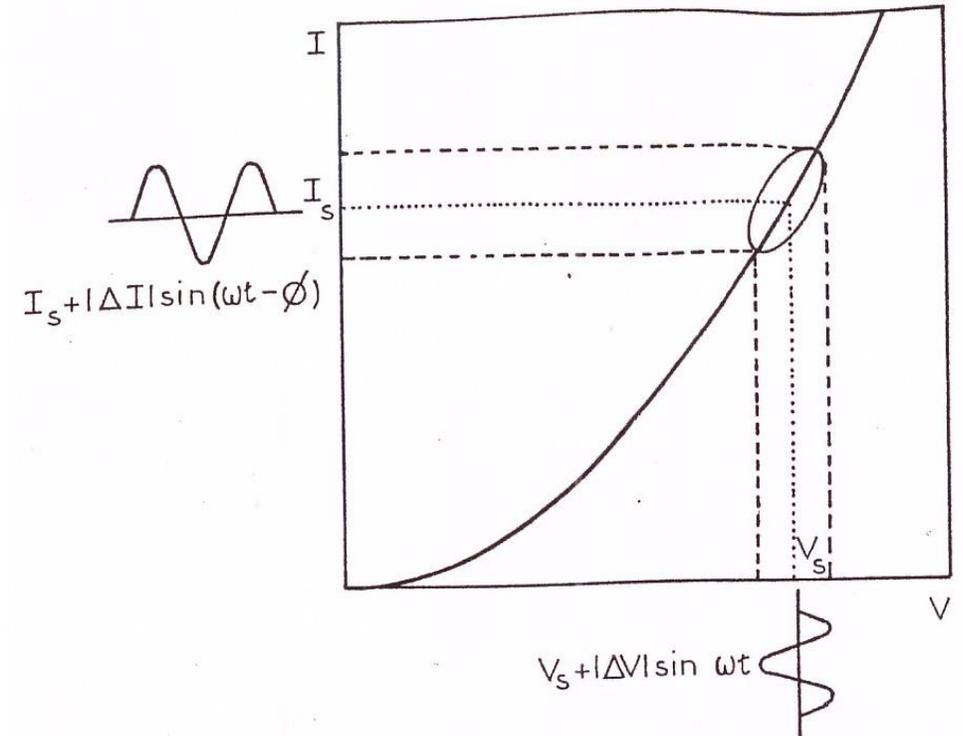
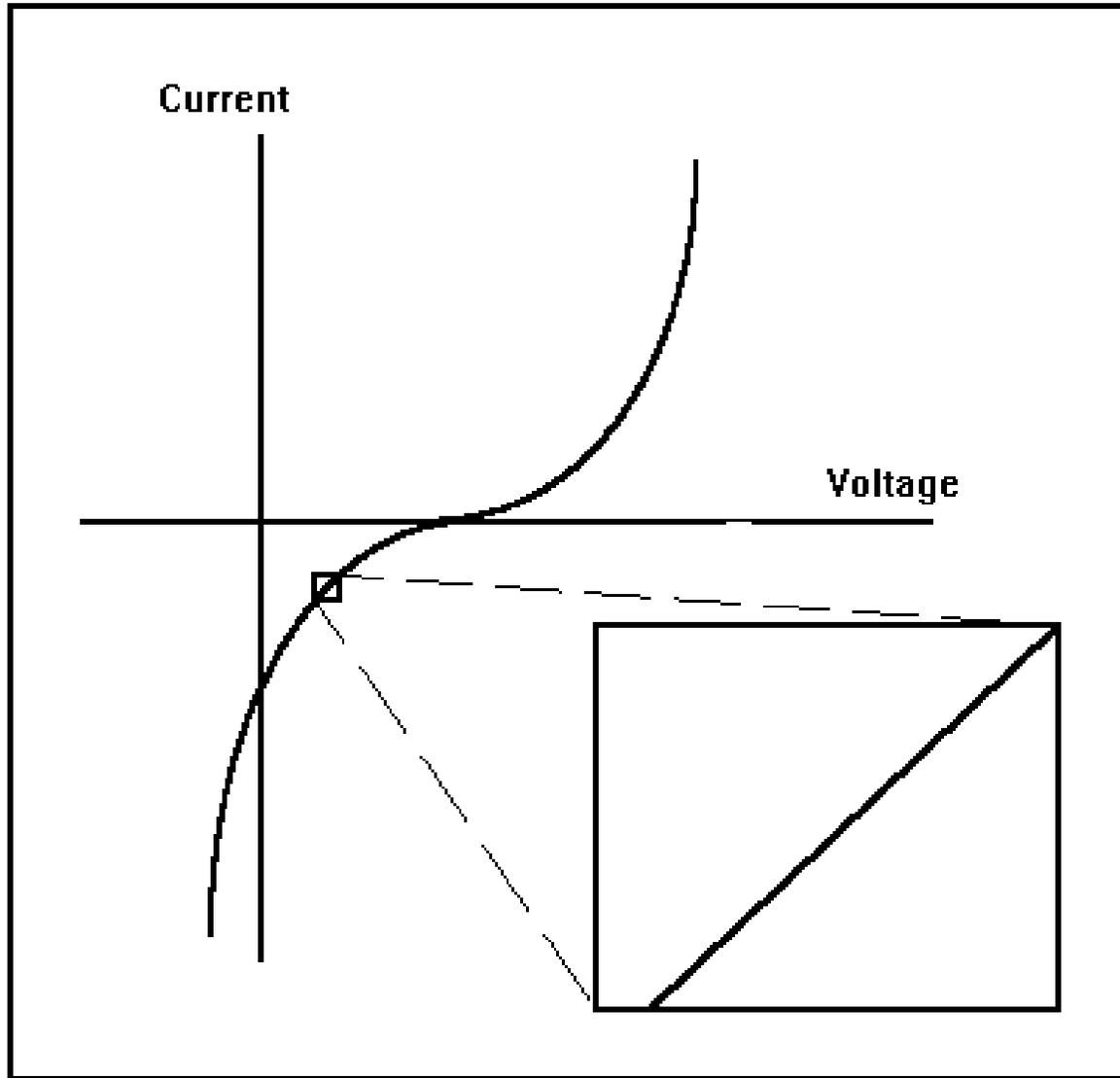
# Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

- **Sistemas eletroquímicos:**

- Não são lineares;
- Corrente é ativada exponencialmente pelo potencial – Equação de B.V.
- Variação da corrente pode depender também:
  - Transporte (difusão) de espécies em solução;
  - Transporte de espécies através de camadas;
  - Fatores superficiais.
- Se dobrarmos a voltagem aplicada a uma interface não estaremos dobrando, necessariamente, a corrente de resposta;
- Para que as medidas de impedância e seu tratamento matemático sejam válidos devemos permanecer em uma condição onde possamos linearizar a relação entre tensão e corrente.

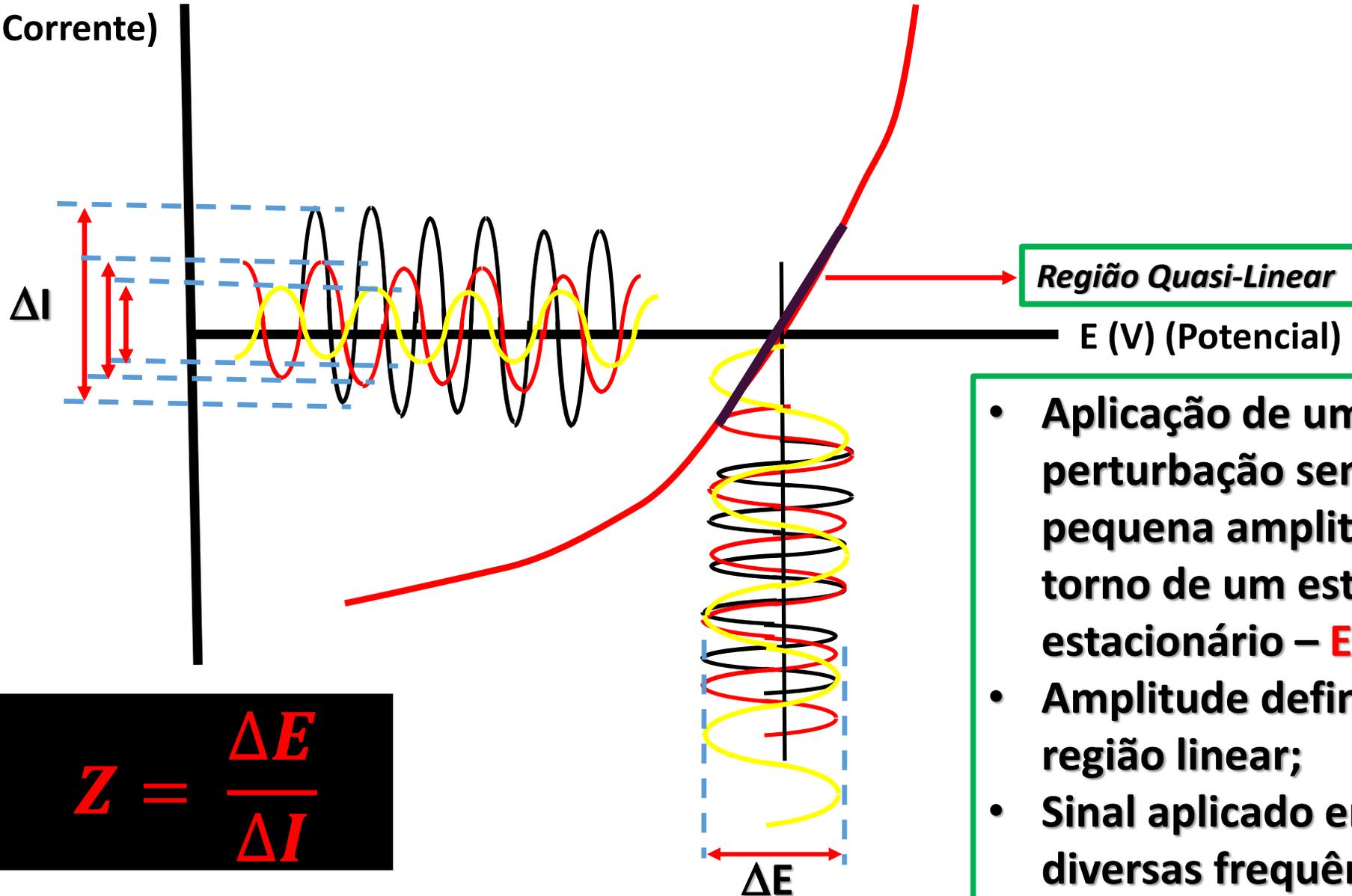
**IDEIA DA LINEARIZAÇÃO** - Perturbação de pequena amplitude em torno de um ponto estacionário.

# EIE - linearização



# PRINCÍPIOS DA TÉCNICA

I (A) (Corrente)



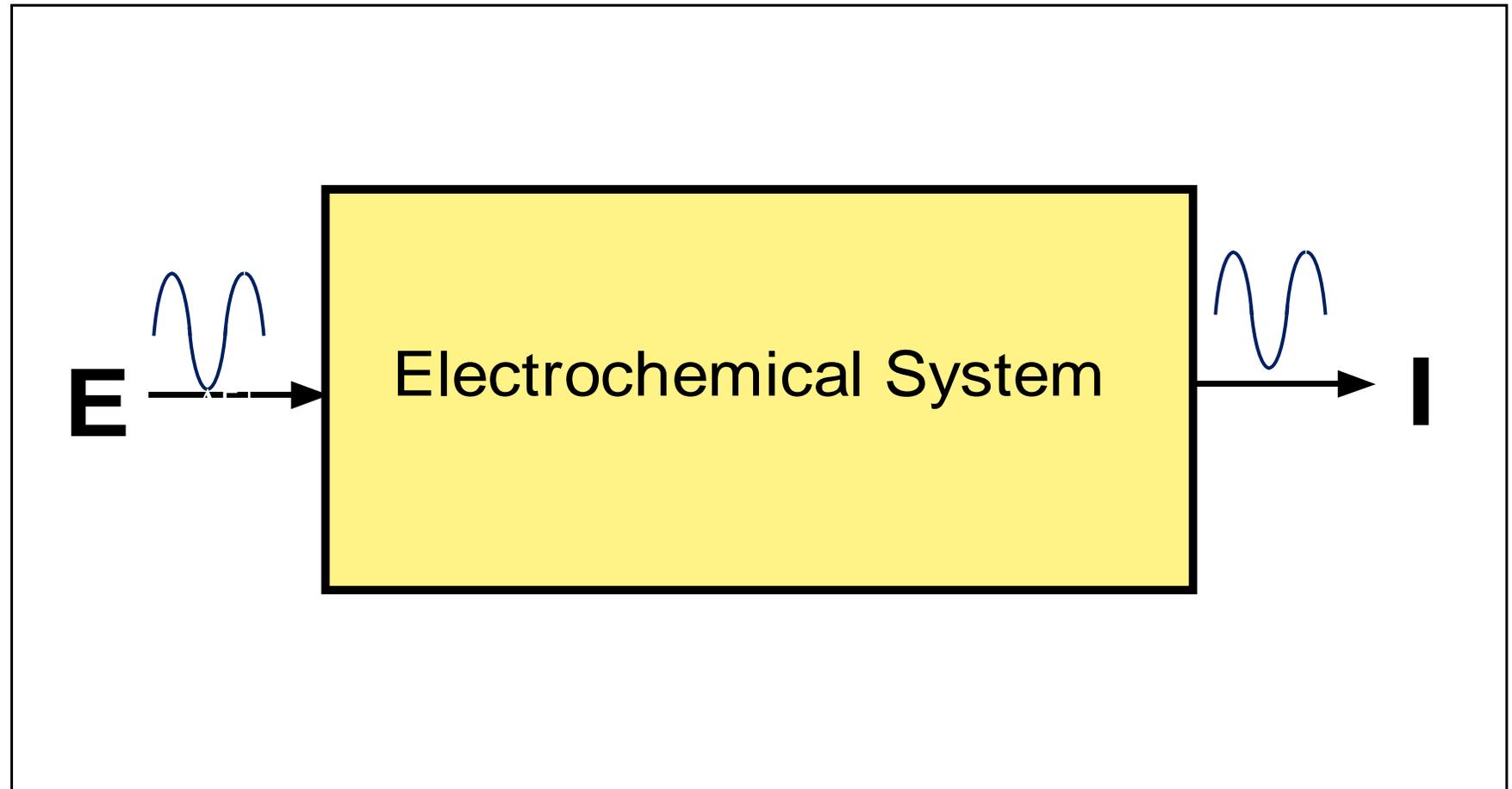
Região Quasi-Linear

E (V) (Potencial)

- Aplicação de uma perturbação senoidal de pequena amplitude em torno de um estado estacionário – **EX.  $E_{CORR}$** ;
- Amplitude define uma região linear;
- Sinal aplicado em diversas frequências.

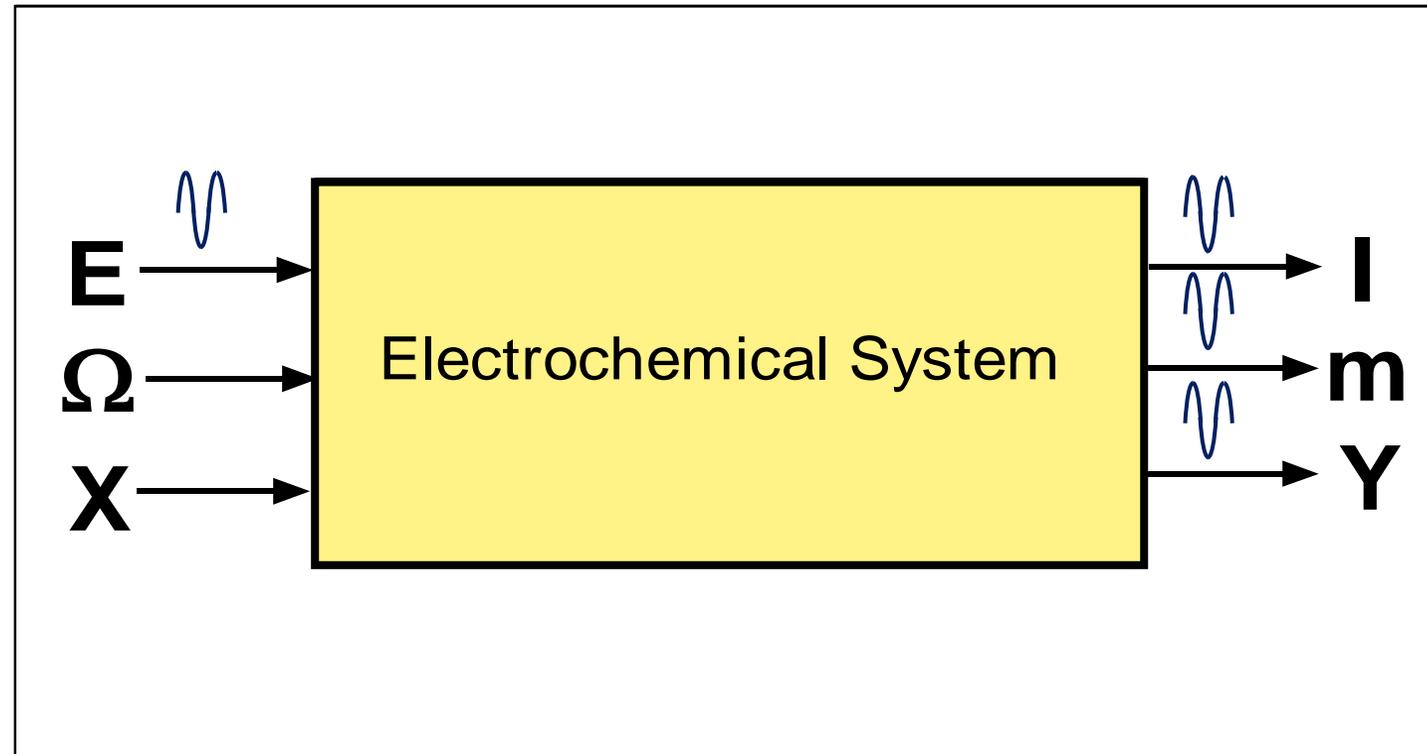
$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I}$$

# Definição da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica



$$Z = \Delta E / \Delta I$$

# Definição Generalizada da Espectroscopia de Impedância

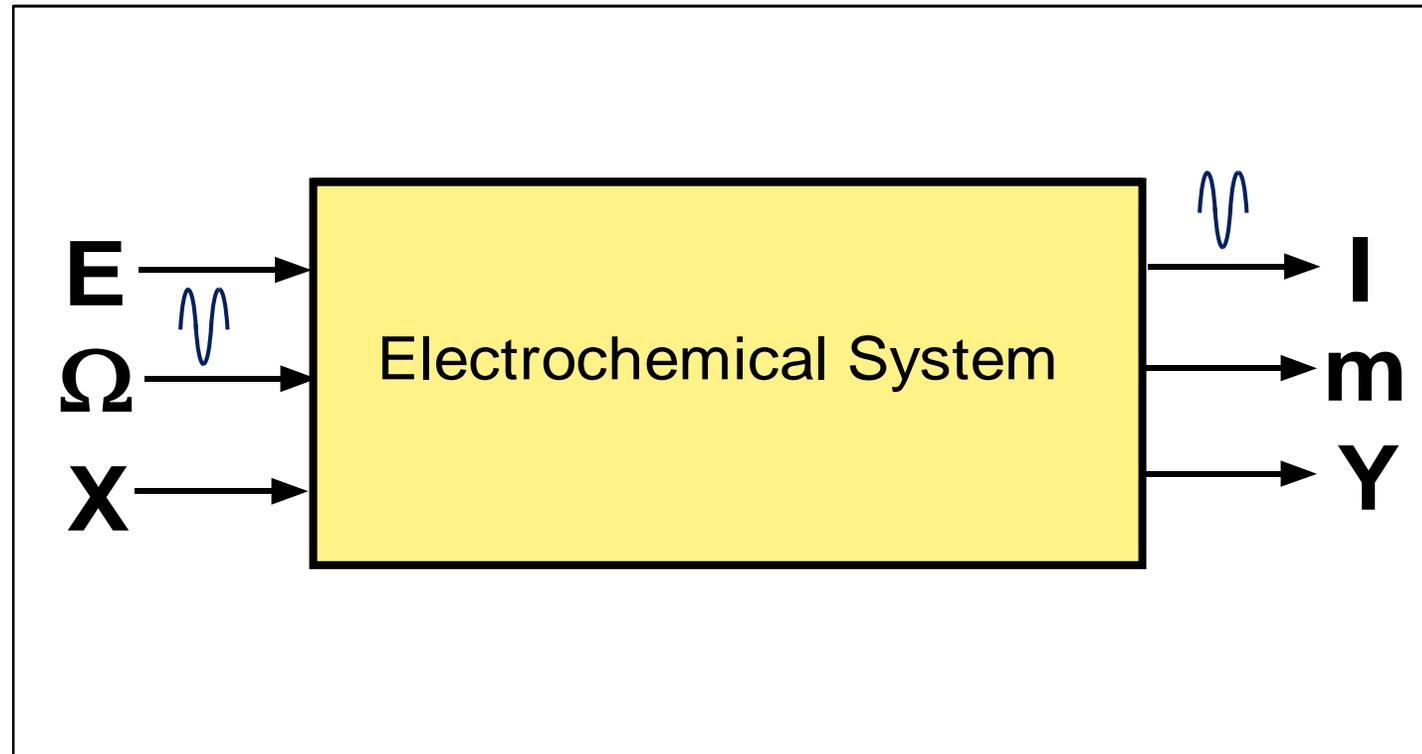


$$Z = \Delta E / \Delta I$$

$$Z_m = \Delta m / \Delta E$$

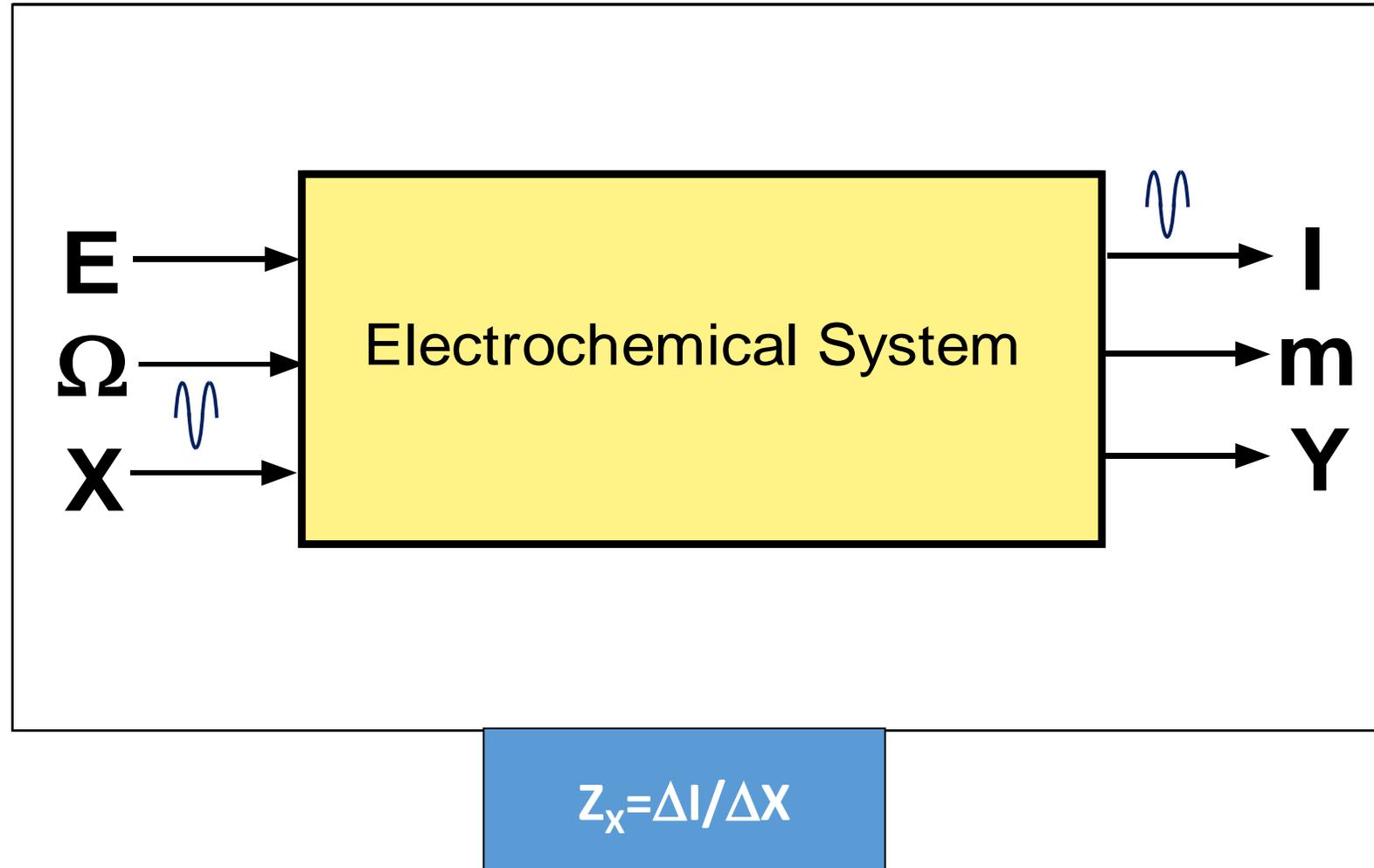
$$Z_Y = \Delta Y / \Delta E$$

# Definição Generalizada da Espectroscopia de Impedância



$$Z_{\text{EHD}} = \Delta I / \Delta \Omega$$

# Definição Generalizada da Espectroscopia de Impedância



# Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

- **Impedância eletroquímica:**
  - Sinal **alternado** de **pequena amplitude**;
  - Sistema em **estado estacionário**;
  - **Relação linear** entre a perturbação e a resposta.
- Baseia-se nos mesmos princípios de **cálculo do tempo de relaxação** de reações com cinéticas heterogêneas:
  - Aplica-se uma perturbação e estuda-se o decaimento da constante de tempo associada ao fenômeno.
- **Reações eletroquímicas:**
  - Diversas etapas;
  - Tempos de relaxação diferentes.

# Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

- **Cálculo do tempo de relaxação:**
  - **Estado estacionário** depende de uma série de grandezas;
  - Age-se **perturbando** uma dessas grandezas:
    - Na **EIE** perturba-se o **potencial ou a corrente**;
  - **Altera o estado do sistema:**
    - **Sistema relaxa para um novo estado estacionário**;
  - **Velocidade com a qual o sistema tende para o novo estado estacionário** depende da cinética das diferentes etapas que compõem o mecanismo da reação;
  - **Análise do regime transitório da variável resposta**;
  - **Cálculo das constantes de tempo.**

# Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

- **Para obter informações sobre todas as etapas de um processo eletroquímico:**
  - **Perturba-se a interface em uma faixa de frequência de “zero” a “infinito”;**
  - **Cada etapa do mecanismo da reação responde à perturbação de acordo com a sua cinética;**
  - **Cada frequência investigada gera um ponto no diagrama de impedância;**
  - **Em uma determinada frequência a etapa lenta do mecanismo domina a cinética da reação.**

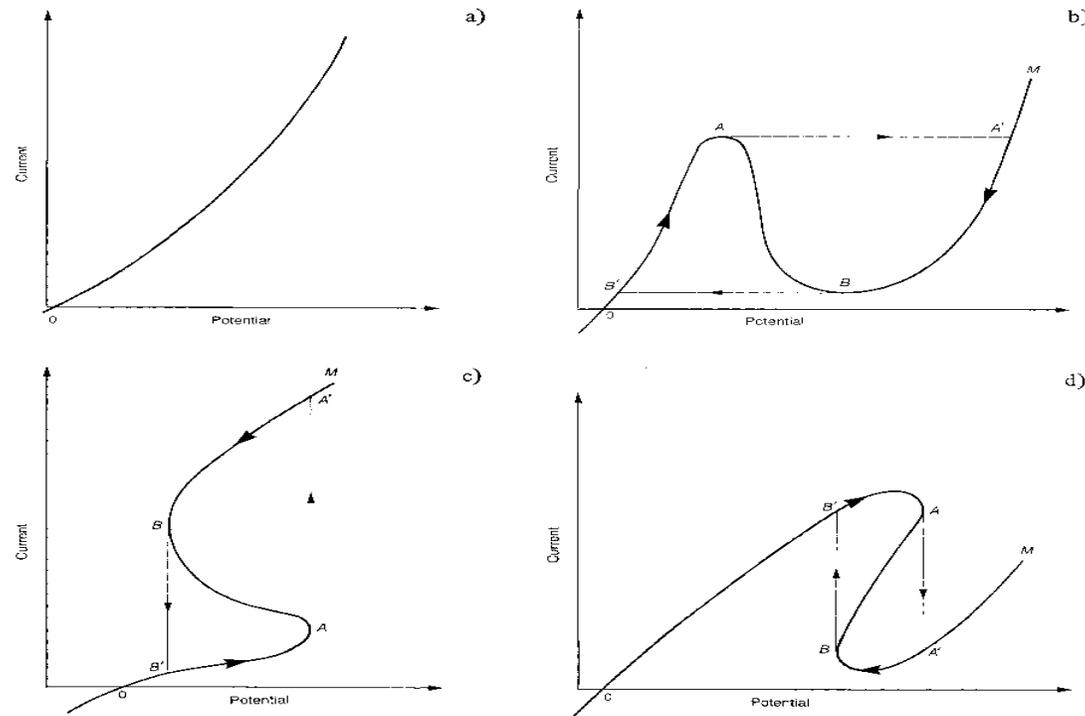
# Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

- **Como obter um diagrama de impedância:**

- Sistema em estado estacionário – obtenção de curvas cronopotenciométricas (**Ex.** Ecorr) ou cronoamperométricas;
- Escolher o tipo de perturbação a ser aplicada (potenciostática ou galvanostática) e fixá-la;
- Sobre põe-se um sinal senoidal alternado de pequena amplitude à grandeza fixada;
- Instrumentação elimina o sinal contínuo e amplifica o sinal alternado;
- Se a perturbação é senoidal, a resposta também será senoidal e na mesma frequência, porém pode estar defasada.

# Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

- Escolha do tipo de perturbação a ser aplicada – curvas de polarização.
  - Ausência de histerese para a grandeza a ser controlada.



**Fig 2.3** Examples of non-linear current-potential curves (from [2]):  
(a) exponential-shaped curve: potential or current-controlled interface.  
(b) N-shaped curve: potential-controlled interface.  
(c) S-shaped curve: current-controlled interface.  
(d) Z-shaped curve: O-A-A'-M-B-B'-O hysteresis observed on the current-potential curve for multi-steady state interfaces.

# Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

- **Requisitos básicos para uma medida de impedância:**
  - **Linearidade** - a resposta do sistema deve ser descrita por equações diferenciais lineares;
  - **Estabilidade** - quando a perturbação é removida, o sistema deve relaxar para seu estado inicial.
    - Limita o tempo de duração do experimento.
  - **Causalidade** – durante a medida o estado do sistema deve variar apenas devido à grandeza que está sendo perturbada.
  - **A impedância deve ser finita.**

# Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (Considerações de Ordem Geral)

- **Faixa de frequência a ser investigada:**
  - Depende do interesse específico;
  - Limite superior – sempre que possível deve corresponder à resistência do eletrólito;
    - Pode ser limitado pela resposta do eletrodo de referência;
    - Pode ser limitado pela impedância de entrada do potenciostato.
  - Limite inferior – deve corresponder à inclinação da curva corrente x tensão:
    - Limitado pela evolução (deriva) do sistema – **muito importante em sistemas submetidos a processos de corrosão, que são dinâmicos;**
    - Limite prático se situa na faixa de 10 mHz a 1 mHz.

# Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (Considerações de Ordem Geral)

## Maiores valores de impedância que podem ser medidos

- Limitado pela impedância de entrada dos instrumentos medidores;
- Regra geral – a impedância de entrada dos instrumentos deve ser no mínimo 100 vezes maior que a maior impedância medida.

## Sobre a manutenção da linearidade

- **Menor amplitude de perturbação** é limitada pela razão sinal/ruído.
- **Maior amplitude** – limitada pelo aparecimento de distorções não lineares:
  - O aparecimento desta distorções é mais comum nas regiões de baixas frequências (ocorrência de processos faradaicos).
- A amplitude de perturbação **varia de acordo com o sistema** que está sendo investigado.
- Deve-se tentar utilizar a **maior amplitude possível**.

# Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

## Verificação experimental dos princípios de linearidade

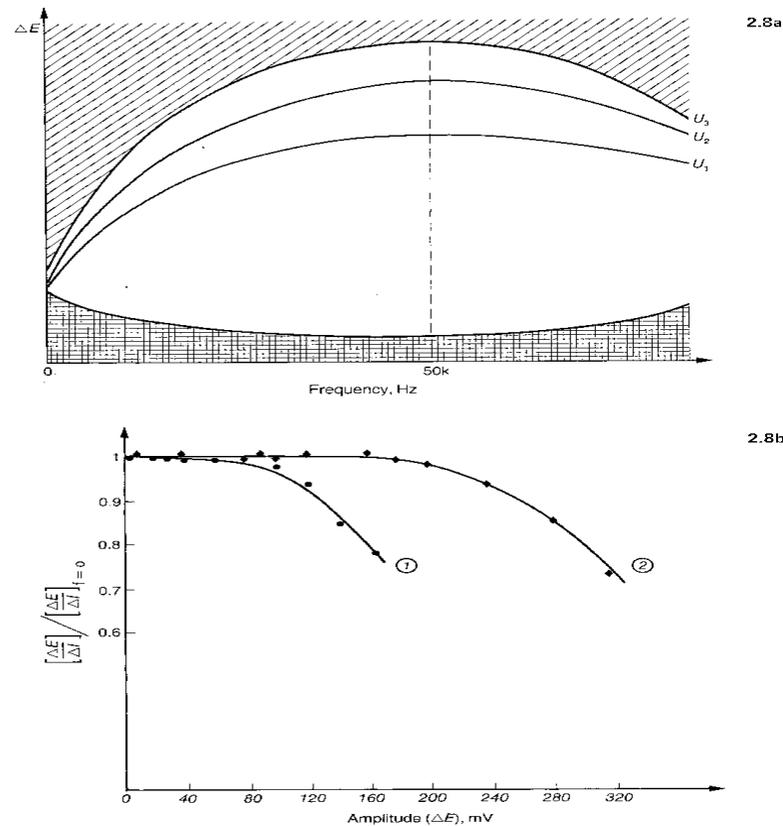


Fig 2.8

Definition and checking of the linear regime (from [2, 7] :

- a) linear domain (the amplitude of the measurement signal has to be in the white region at a given frequency) for various polarisation points  $U_1$ ,  $U_2$ ,  $U_3$
- b) Variation of the modulus of the impedance versus the amplitude of the perturbing signal
  - 1) active iron in sulphuric medium at 10 Hz
  - 2) passive nickel in sulphuric medium at 40 Hz

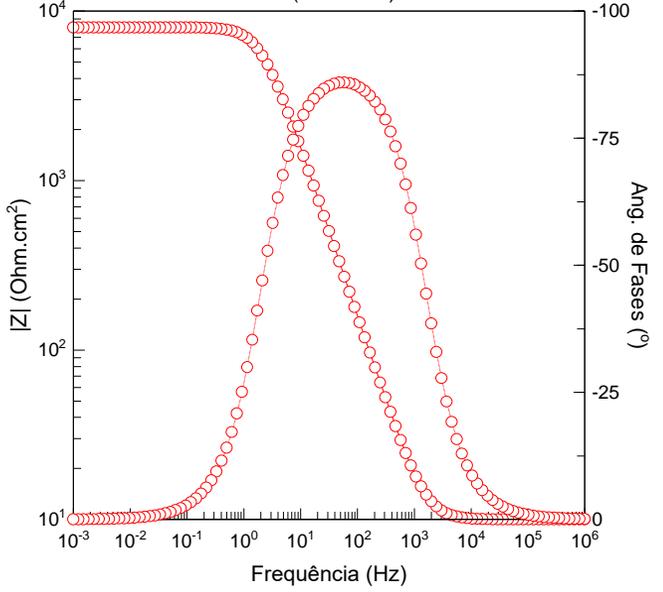
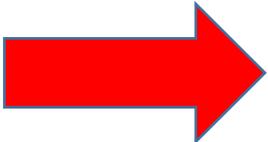
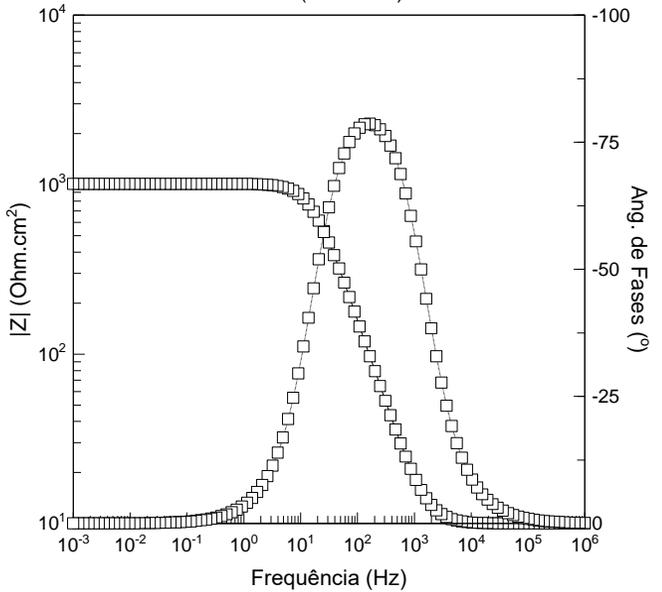
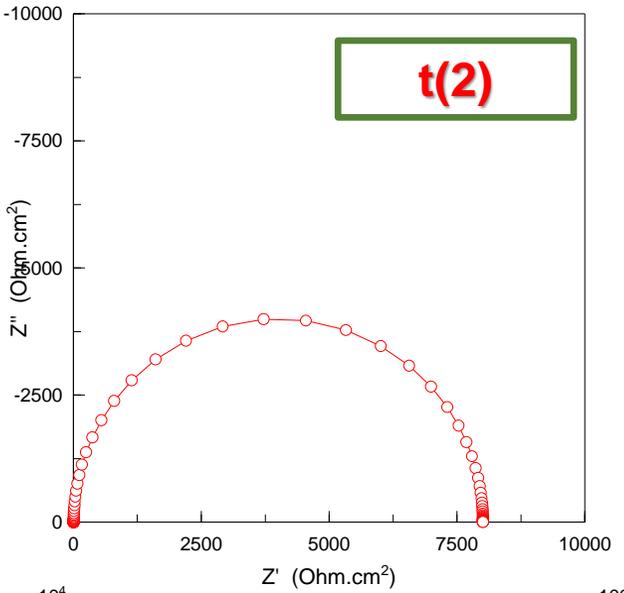
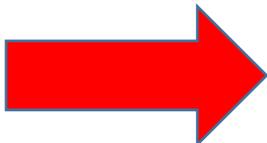
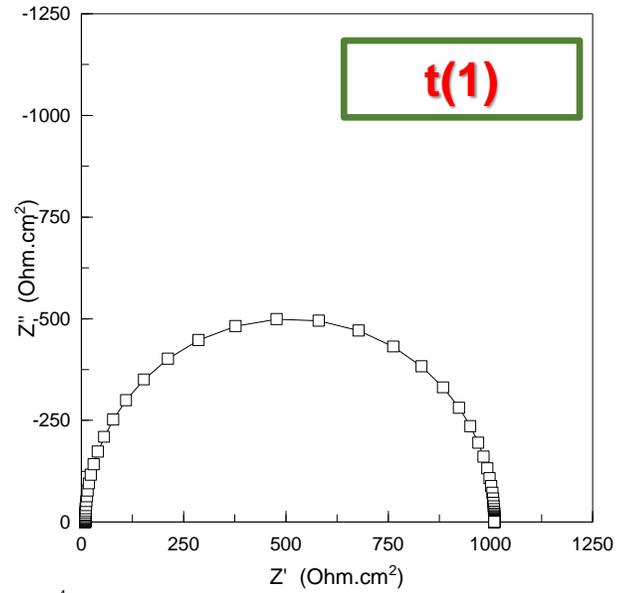
# Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (Considerações de Ordem Geral)

- **Montagem da célula:**

- Evitar conexão entre fios;
- Usar cabos pequenos – evita efeitos de indutância;
- Usar cabos blindados;
- Eletrodos de trabalho e de referência devem ser colocados simetricamente;
- Colocar o Luggin próximo da superfície (cuidado para não perturbar a distribuição de corrente);
- Evitar o uso de capilar de Luggin muito fino (aumento indevido da resistência);
- Proteger o sistema com gaiola de Faraday.

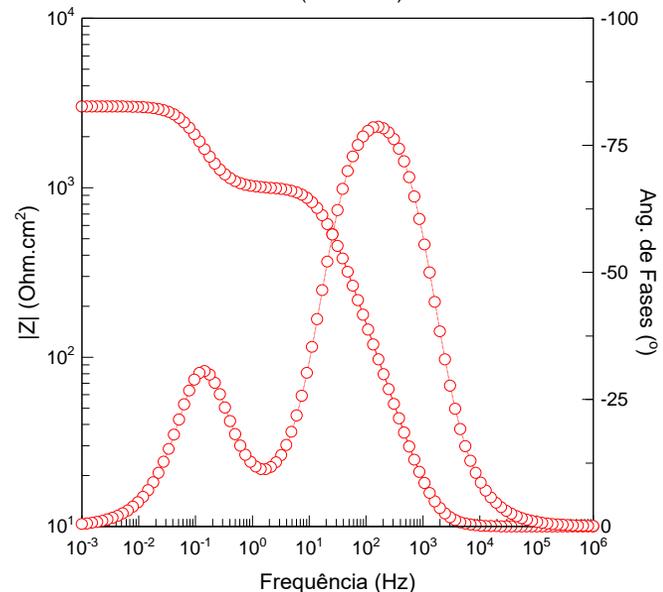
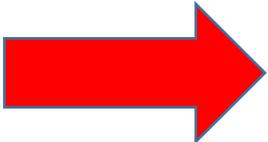
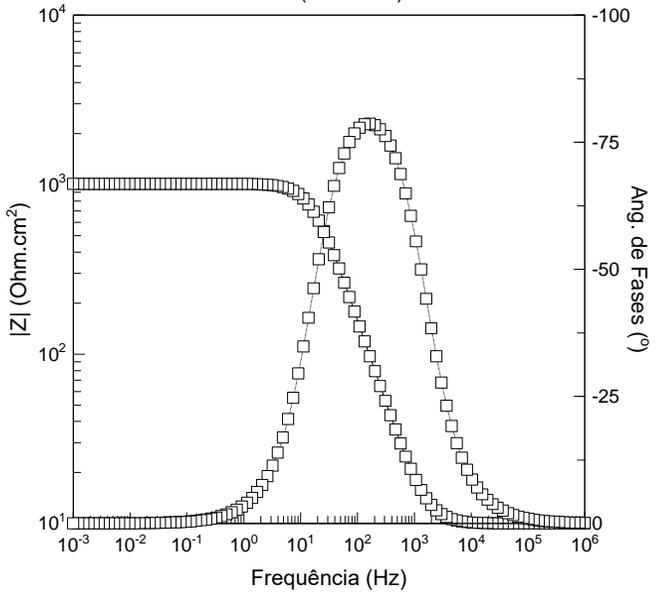
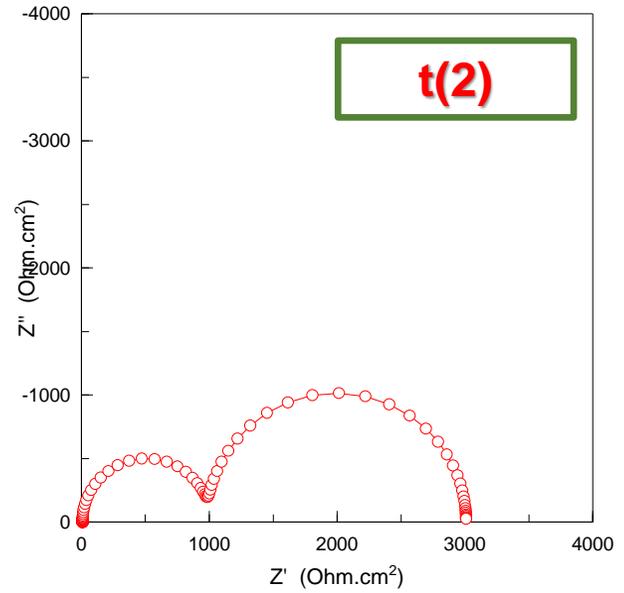
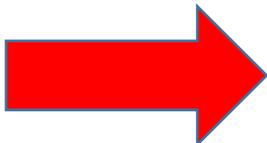
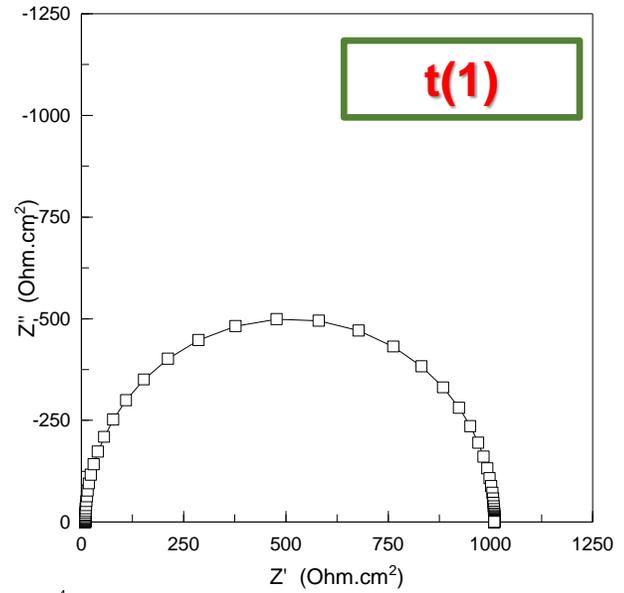
# COMO ANALISAR A RESPOSTA DE IMPEDÂNCIA

- Mudanças no diâmetro do arco capacitivo ou no módulo de impedância (são fenômenos equivalentes):



# COMO ANALISAR A RESPOSTA DE IMPEDÂNCIA

- Alteração no número de constantes de tempo (número de arcos presentes no diagrama):

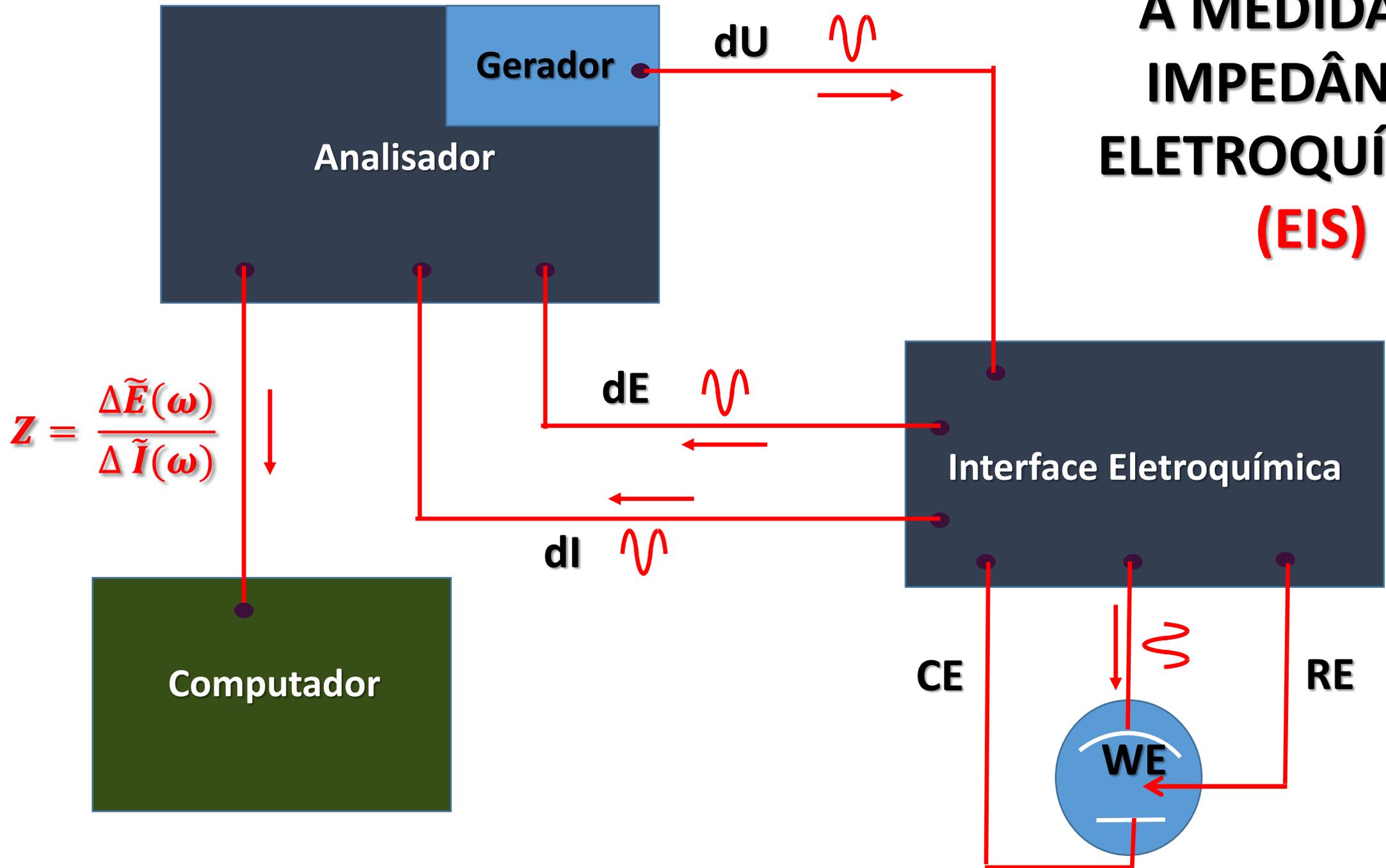


# Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

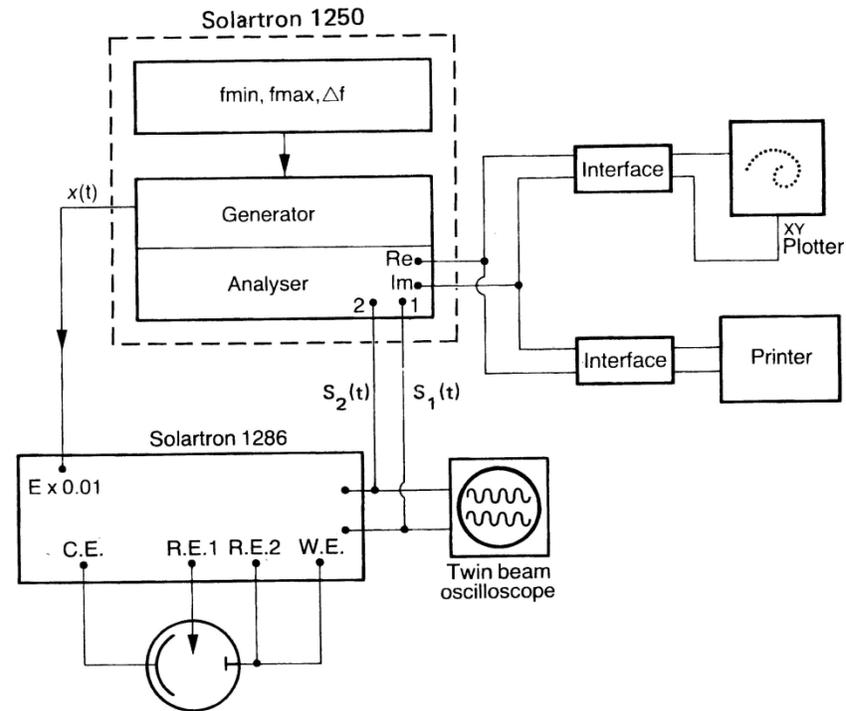
✓ Verificando o mecanismo de uma reação eletroquímica usando a EIE:

- Obtenção da **curva de polarização**.
- **Diagrama** de impedância deve ser obtido para **cada ponto da curva onde se presume haver mudança no mecanismo** e/ou da etapa controladora da reação.
  - **Nas curvas estacionárias** esta mudança é caracterizada por modificações na inclinação das curvas corrente x tensão.
  - **Nos diagramas de impedância** isto é verificado pela mudança do diâmetro dos arcos, aparecimento de processos controlados por difusão, mudança no número de arcos, mudanças nas frequências características associadas a cada arco.
- Cálculo da função de transferência para o mecanismo proposto.
- Ajuste dos resultados experimentais obtidos usando a função de transferência obtida a partir do mecanismo proposto.

# A MEDIDA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIS)



# Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

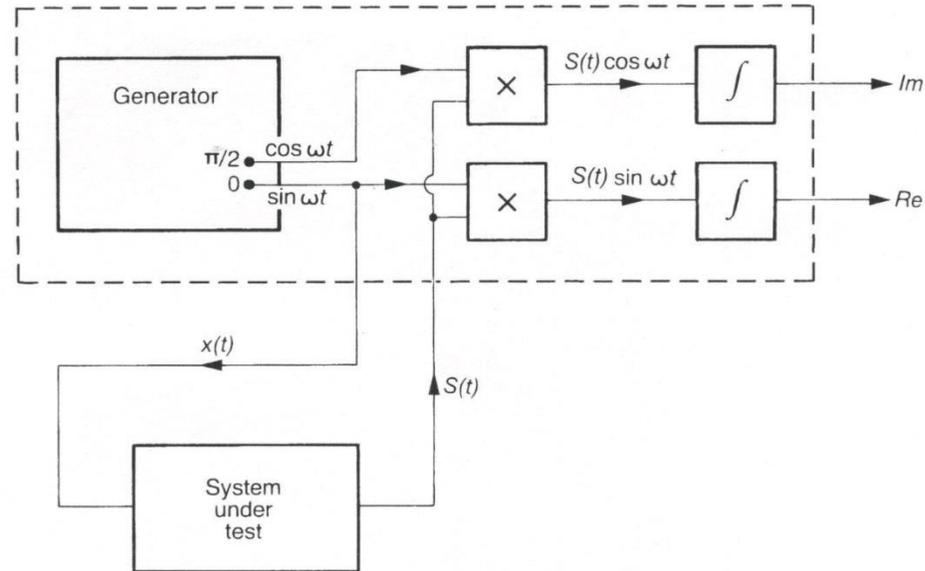


**Fig 2.11** *Electrochemical impedance measurement.*

*Example of experimental arrangement based on:*

- *Solartron 1250 FRA with frequency programming:  $f_{min}$  = minimum frequency,  $f_{max}$  = maximum frequency,  $\Delta f$  = frequency increment (ie log or lin) defining the measurement frequency range.*
- *Solartron 1286 Electrochemical Interface*

# Espectroscopia de Impedância Eletroquímica



**Fig 2.10** *Frequency response analyser – working principle*  
*Im: imaginary part of the impedance*  
*Re: real part of the impedance*  
*x(t): perturbing signal; S(t): cell response signal*

# Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

- **Vantagens de se utilizar a impedância:**

- Pode-se utilizar a bem estabelecida teoria dos circuitos elétricos para auxiliar na análise dos fenômenos interfaciais.
- Auxílio de **aparelhagem eletrônica de última geração**.
- Com apenas um experimento - pode-se obter informações sobre as diversas etapas que compõem o mecanismo da reação interfacial.
- Pode-se contar com o auxílio de **softwares de última geração** para análise dos resultados.
- Técnica **não destrutiva** – ideal para acompanhamento do comportamento em função do tempo.