

Uso de Circuitos Equivalentes para Análise de Resultados de EIS

- **Três modos de analisar os resultados:**
 - (a) Evolução na forma dos diagramas de Bode e de Nyquist – análise qualitativa.
 - (b) Ajuste dos resultados experimentais usando circuitos equivalentes.
 - (c) Usar um modelo matemático obtido a partir de um mecanismo de reação proposto ou disponível na literatura – modelo teórico.
- **Casos (b) e (c):**
 - Possibilidade de estimar parâmetros e de comparar valores e estimativas de propriedades com aqueles previstos na literatura.

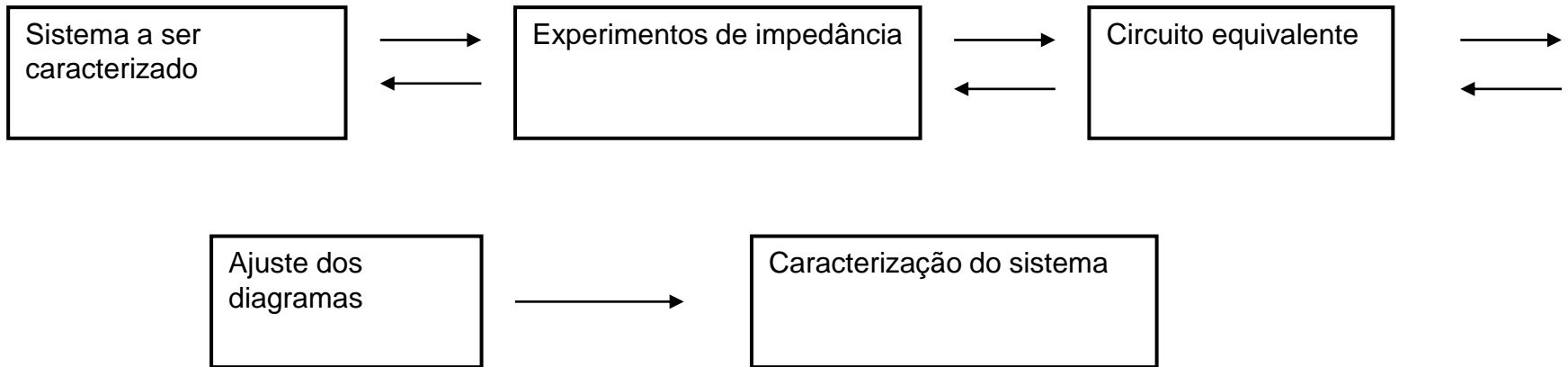
Circuitos equivalentes

- Razões para uso de circuitos equivalentes:
 - **Modelo teórico:**
 - Indisponível;
 - Prematuro;
 - Muito complicado.
 - **Objetivo do trabalho:**
 - Acompanhar a evolução da interface devido à corrosão – **impedância praticamente não tira o eletrodo do estado estacionário.**
 - Avaliar a influência de parâmetros específicos sobre a resposta eletroquímica.

A compreensão física dos caminhos das correntes e das quedas de potencial serve como guia para a construção do CE representativo da interface

É essencial dispor de um modelo físico representativo da interface

Circuitos equivalentes



- **Resultados analisados em termos da variação dos valores dos elementos passivos de um circuito equivalente: R , L , C**

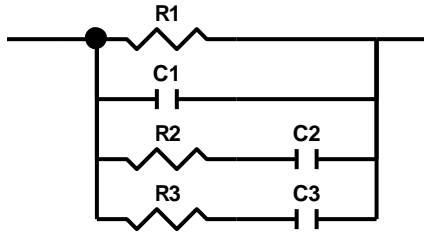
A conexão direta que frequentemente existe entre o comportamento eletroquímico de um sistema real e aquele de um circuito equivalente é um dos aspectos mais atrativos do uso da EIS nos estudos dos fenômenos de corrosão

Circuitos equivalentes

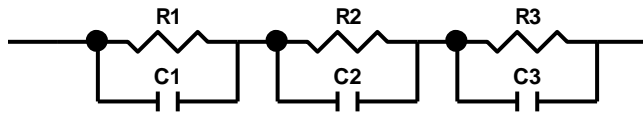
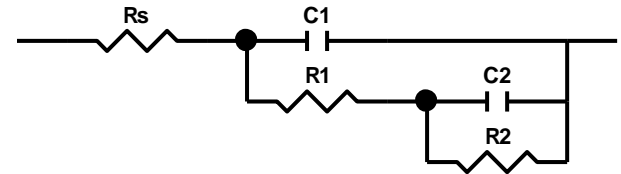
- **Condições que devem respeitar um circuito:**
 - Elementos devem ter um significado físico claro;
 - Espectros ajustados com os circuitos devem ser apenas ligeiramente diferentes dos experimentais:
 - Erros aceitáveis – pequenos e não periódicos.
 - O circuito equivalente adotado deve ser o mais simples possível.
- **Problemas associados ao ajuste com circuitos:**
 - Diferentes modelos de circuito podem se ajustar igualmente bem ao mesmo conjunto de dados.
 - Uso de elementos com fase constante (C.P.E.) – significado pouco claro e discutido em diversos artigos.

Circuitos equivalentes

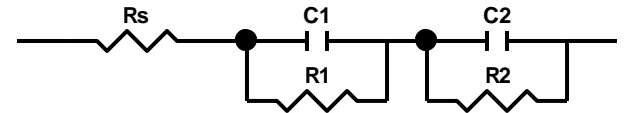
- Circuitos que podem apresentar a mesma resposta de impedância:



Maxwell

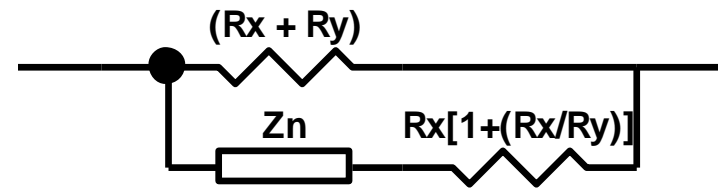
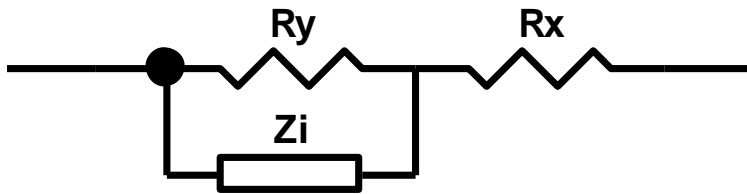


Voigt



Circuitos equivalentes

- Circuitos que podem apresentar a mesma impedância global em toda a faixa de frequência:



$$Z_n = \left[1 + \left(\frac{R_x}{R_y} \right) \right]^2 Z_i$$

Circuitos equivalentes

- **Critérios para a escolha de um circuito adequado:**
 - **Conhecimento prévio do processo envolvido;**
 - **Propor um modelo físico para a interface – como o processo pode ser visualizado com relação ao fluxo de corrente e queda de tensão;**
 - **Escolher o circuito que apresentar o menor número de elementos passivos;**
 - **Comparar os resultados da simulação com as previsões do modelo físico proposto;**
 - **Verificar se os valores dos elementos passivos estão de acordo com o previsto para o fenômeno que representam;**
 - **Modificar as condições experimentais e realizar novos ajustes – válido quando se quer testar algumas hipóteses ou para simplificar a resposta.**

Circuitos equivalentes

- **Elementos de um circuito equivalente:**
 - **Resistor (R) – Ohm (Ω)**
 - $V = RI$
 - **Capacitor (C) – Farad (F) = C/V – corrente adiantada de 90° em relação ao potencial.**

$$Z = \frac{1}{j\omega C} = -\frac{j}{\omega C}$$

- **Indutor (L) – Henry ($\Omega \cdot \text{tempo}$) – corrente atrasada de 90° em relação ao potencial.**

$$Z = j\omega L$$

Nos capacitores e indutores a impedância é dependente da frequência

Circuitos equivalentes

- Associações de elementos de circuito a fenômenos físico e ou químicos ocorrendo na interface:

- **Resistores ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) – representa um caminho condutor:**

- **Resistência do eletrólito:**

- Limite alta frequência das medidas de impedância;
- Queda ôhmica entre o eletrodo de trabalho e o contraeletrodo;
- Deve permanecer aproximadamente constante com o tempo;
- Pode variar se houver alguma mudança significativa na composição do eletrólito.

- **Resistência de transferência de cargas**

- Nos circuitos equivalentes está sempre em paralelo com o carregamento da dupla camada elétrica;
- Processo mais rápido que ocorre em um mecanismo interfacial – menor constante de tempo;
- Representa uma medida direta da dificuldade de troca de cargas no processo interfacial.

- **Etapa química associada à reação de eletrodo;**

- Em um mecanismo mais complexo pode constituir uma etapa lenta do processo interfacial;

- **Resistência oferecida por produtos de corrosão;**

- **Resistência de poros (revestimentos):**

- Defeitos em camadas de revestimentos que se constituem em caminhos condutores para as espécies agressivas atingirem o substrato;
- Resistência que aparece na constante de tempo em altas frequências.

Circuitos equivalentes

- **Propriedades dos capacitores:**

- **Impedância e capacitância de um capacitor:**

$$Z = \frac{1}{\omega C} \quad C = \frac{\epsilon \epsilon^0}{d} A$$

- $\epsilon^0 \rightarrow$ permissividade do vácuo (cte = 8.854×10^{-14} F/cm)
- $\epsilon \rightarrow$ constante dielétrica do material;
- $d \rightarrow$ espessura do dielétrico (cm);
- $A \rightarrow$ área exposta (cm²);
- $C \rightarrow$ capacitância (F) ou (F/cm²).

- **Impedância de um capacitor:**

- Varia inversamente com a frequência e a capacitância;
- Frequências elevadas \rightarrow impedância baixa (curto-circuito);
- Capacitâncias baixas (pouca capacidade de acumular cargas) \rightarrow impedância elevada (capacitores com estas características respondem tipicamente em frequências elevadas).

Circuitos equivalentes

- Associações de elementos de circuito a fenômenos físico e ou químicos ocorrendo na interface:
 - **Capacitores (F/cm^2):**
 - **Capacitância de revestimentos:**
 - Da ordem de nF/cm^2 a $\mu F/cm^2$ – inversamente proporcional à espessura;
 - Devido aos baixos valores de capacitância responde sempre na região de altas frequências, em frequências baixas o “capacitor” representado pelo revestimento está em aberto, toda a corrente passa por caminhos condutores em paralelo (poros);
 - A capacitância tende a aumentar com o tempo de ensaio – “ ϵ ” aumenta devido à penetração do eletrólito, pode haver diminuição da espessura por interação com o meio;
 - Aumento da capacitância - implica em queda da impedância com o tempo de exposição ao meio agressivo (aumenta a capacidade de armazenar cargas) e deslocamento da constante de tempo para frequências mais baixas;
 - **Capacitância de camadas de óxidos protetores:**
 - Da ordem de $\mu F/cm^2$ devido à pequena espessura – tipicamente da ordem de, no máximo, algumas dezenas de nanômetros;
 - Geralmente não variam com o tempo de ensaio pois o óxido não absorve eletrólito;
 - Pode apresentar pequenas variações devido à penetração de íons agressivos.
 - **Capacitância da dupla camada elétrica:**
 - Tipicamente da ordem de $10 \mu F/cm^2$ a $100 \mu F/cm^2$ – para um eletrodo não protegido não varia com o tempo de ensaio;
 - Em metais protegidos com revestimentos pode apresentar valores inferiores porque a área efetivamente exposta ao meio agressivo é menor que a área do eletrodo.

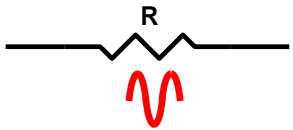
Circuitos equivalentes

- Associações de elementos de circuito a fenômenos físico e ou químicos ocorrendo na interface:
 - **Capacitores:**
 - **Capacitância de produtos de corrosão:**
 - Se forem protetores pode ser da mesma ordem de grandeza ou menores que a capacitância da dupla camada elétrica – depende da espessura da camada.
 - Não sendo protetores a apresentando grande capacidade de absorver eletrólito (água) e espécies iônicas – pode ser da ordem de centenas de $\mu\text{F}/\text{cm}^2$.
 - **Capacitância dos processos interfaciais mais lentos – baixas frequências:**
 - Capacitância da ordem de centenas de $\mu\text{F}/\text{cm}^2$.
 - **Indutores (H):**
 - Adsorção;
 - Eletrocristalização;
 - Dissolução.

PRINCÍPIOS DA TÉCNICA

IMPEDÂNCIA DE UM RESISTOR E SUA DEPENDÊNCIA COM A FREQUÊNCIA

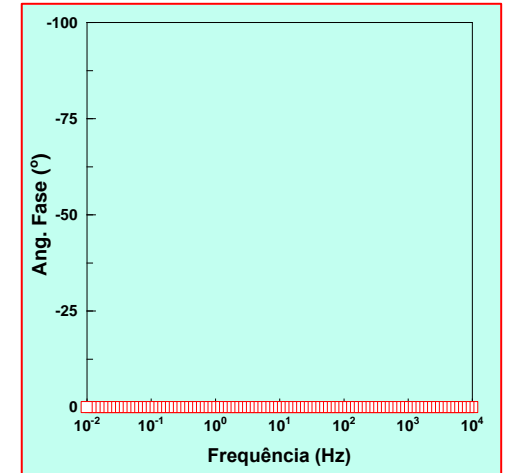
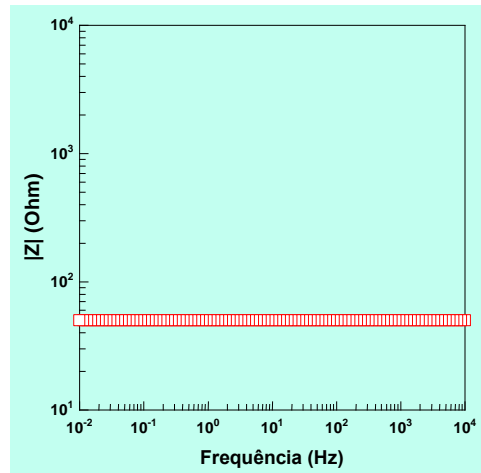
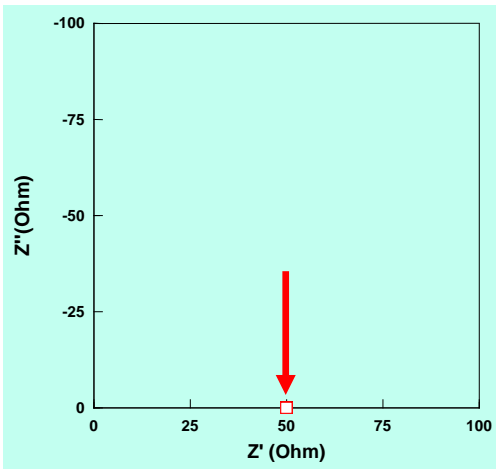
RESISTOR



$$Z = R$$

$$\begin{cases} Z_R = R \\ Z_I = 0 \end{cases}$$

$$R = 50 \Omega$$

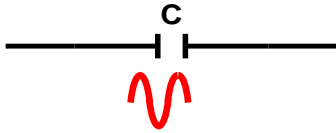


Impedância é independente da frequência

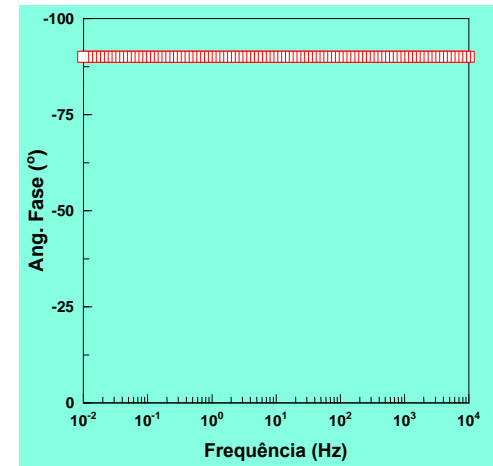
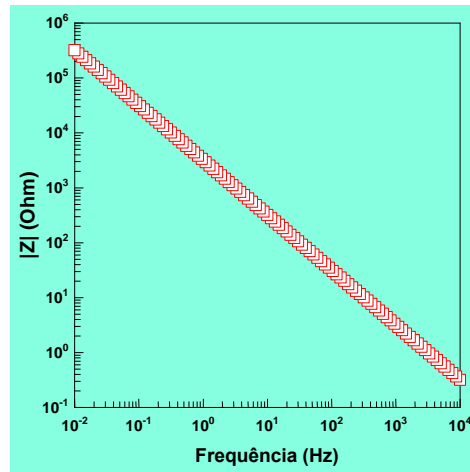
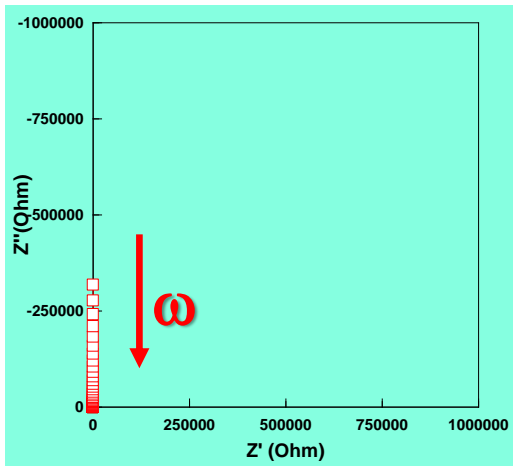
PRINCÍPIOS DA TÉCNICA

IMPEDÂNCIA DE UM CAPACITOR E SUA DEPENDÊNCIA COM A FREQUÊNCIA

CAPACITOR



$$Z = \frac{1}{j\omega C} \quad \left\{ \begin{array}{l} Z_R = 0 \\ Z_I = -\frac{1}{\omega C} \end{array} \right. \quad C = 50 \mu\text{F}$$

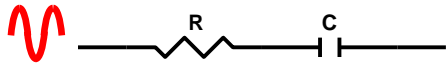


AF → Z = 0

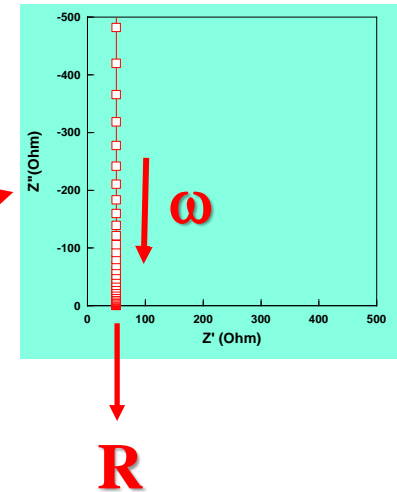
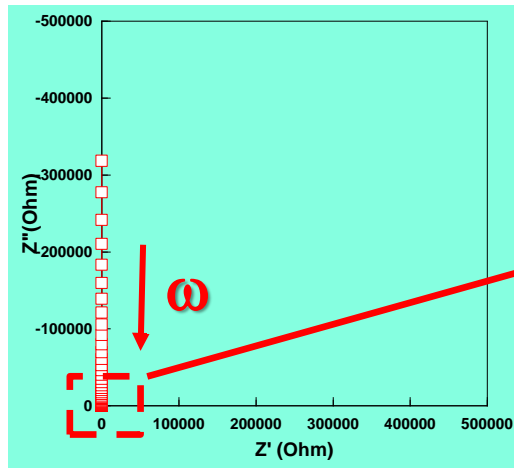
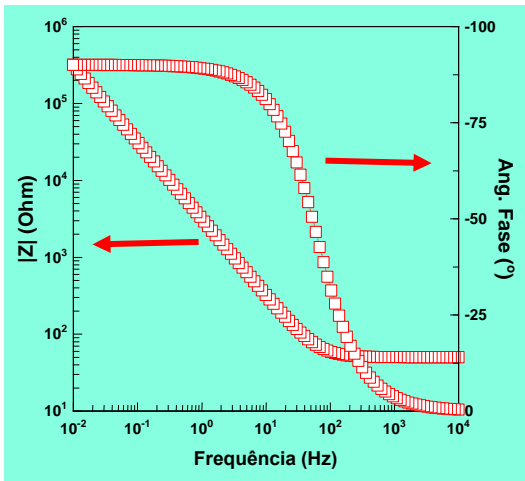
BF → Z = ∞

PRINCÍPIOS DA TÉCNICA

IMPEDÂNCIA DE UM RESISTOR EM SÉRIE COM UM CAPACITOR



$$Z = R + \frac{1}{j\omega C} \quad Z = R - \frac{j}{\omega C} \quad \left\{ \begin{array}{l} Z_R = R \\ Z_I = -\frac{1}{\omega C} \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} R = 50 \, \Omega \\ C = 50 \, \mu\text{F} \end{array}$$

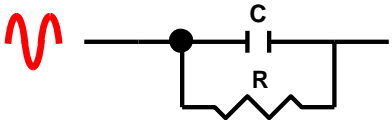


AF → Z = R

BF → Z = ∞

PRINCÍPIOS DA TÉCNICA

IMPEDÂNCIA DE UM RESISTOR EM PARALELO COM UM CAPACITOR

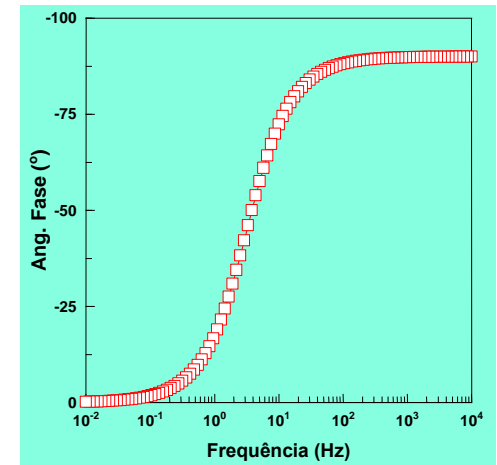
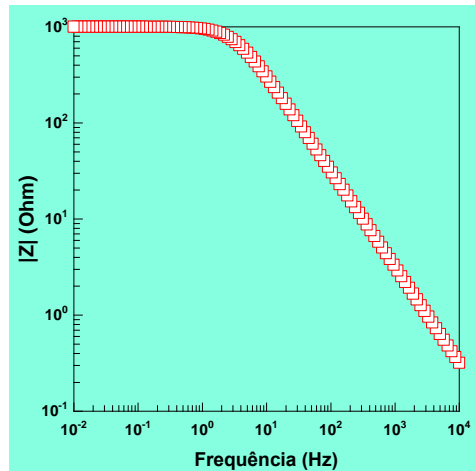
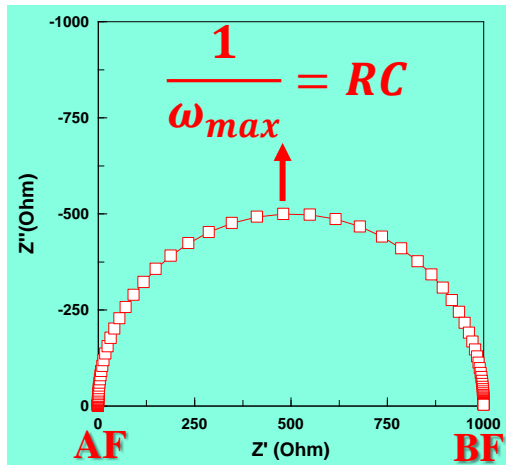


$$Z = \frac{1}{\frac{1}{R} + j\omega C}$$

$$Z = \frac{R}{1 + j\omega RC}$$

$$Z = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - j \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2}$$

$$R = 1000 \, \Omega$$
$$C = 50 \, \mu\text{F}$$

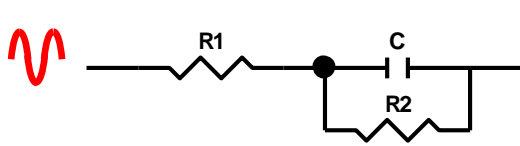


$$AF \rightarrow Z = 0$$

$$BF \rightarrow Z = R$$

PRINCÍPIOS DA TÉCNICA

RESISTOR EM PARALELO COM UM CAPACITOR

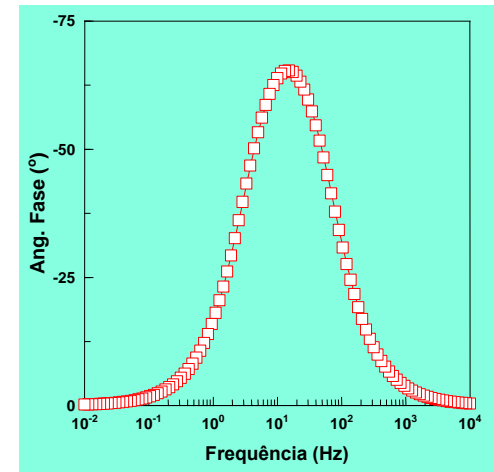
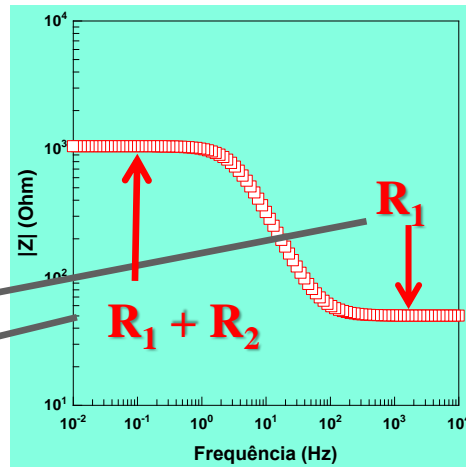
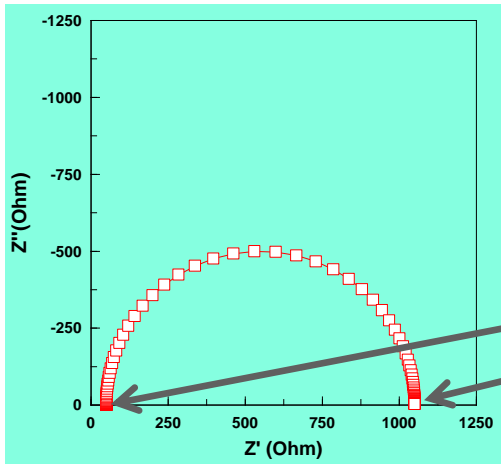


$$Z = R_1 + \frac{1}{\frac{1}{R_2} + j\omega C}$$

$$Z = R_1 + \frac{R_2}{1 + j\omega R_2 C}$$

$$Z = \frac{(R_1 + R_2) + R_1 (\omega R_2 C)^2}{1 + (\omega R_2 C)^2} - j \frac{\omega R_2^2 C}{1 + (\omega R_2 C)^2}$$

$$R_1 = 50 \, \Omega \quad R_2 = 1000 \, \Omega$$
$$C = 50 \, \mu\text{F}$$



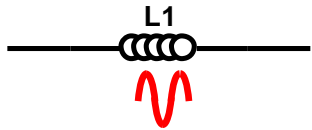
$$\text{AF} \rightarrow Z = R_1$$

$$\text{BF} \rightarrow Z = R_1 + R_2$$

PRINCÍPIOS DA TÉCNICA

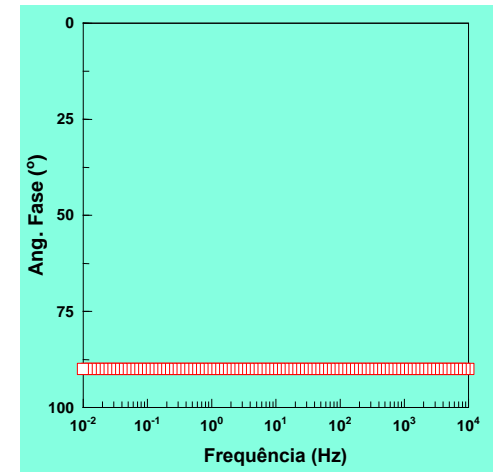
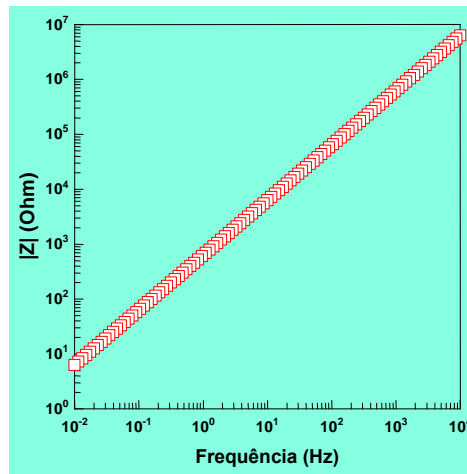
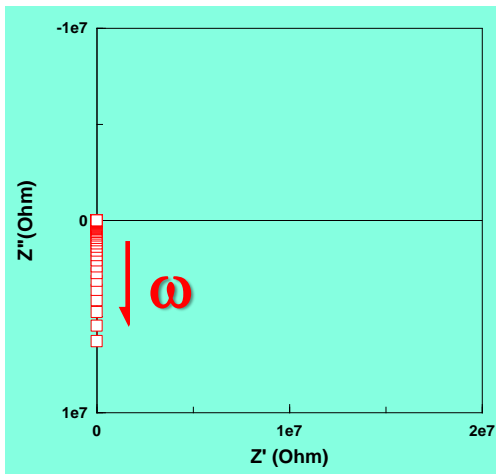
IMPEDÂNCIA DE UM INDUTOR E SUA DEPENDÊNCIA COM A FREQUÊNCIA

INDUTOR



$$Z = j\omega L \quad \left\{ \begin{array}{l} Z_R = 0 \\ Z_I = \omega L \end{array} \right.$$

C = 100 H

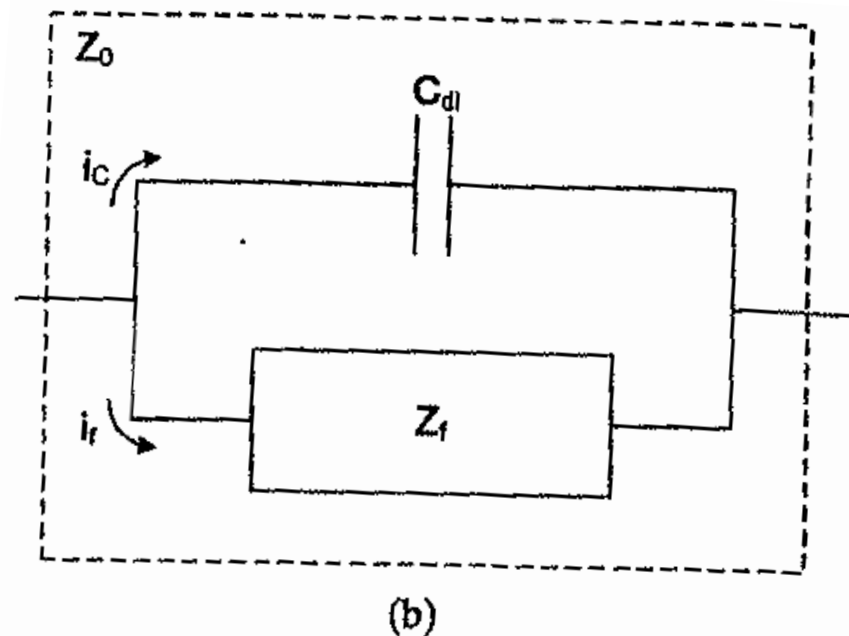
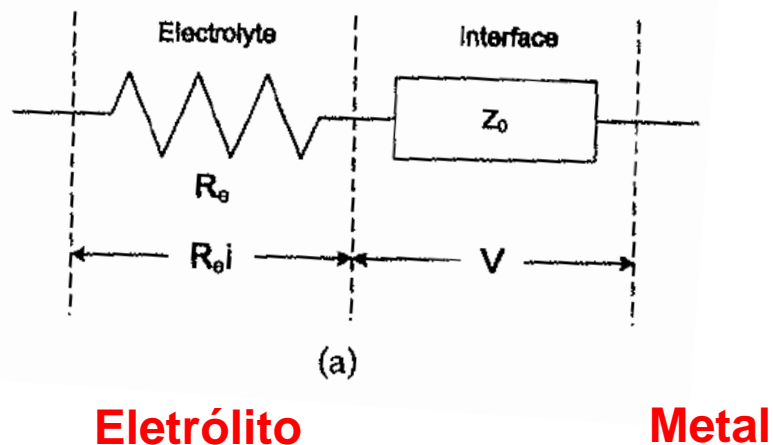


AF $\rightarrow Z = \infty$

BF $\rightarrow Z = 0$

Modelos de Circuitos Equivalentes comumente utilizados para representar interfaces eletroquímicas

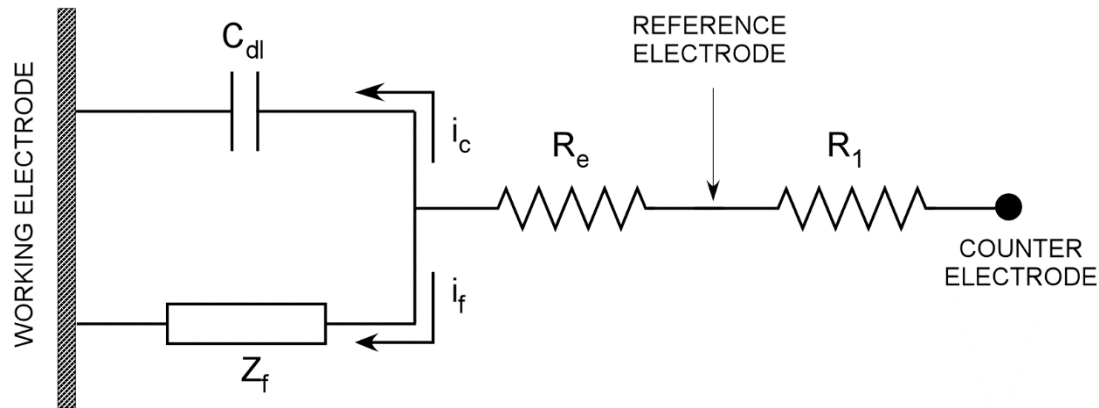
Eletrodo uniformemente acessível – impedância global é dada pela soma da impedância interfacial com a queda ôhmica.



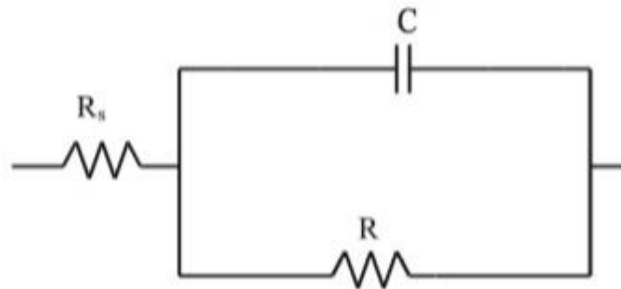
Impedância interfacial resulta da capacitância da d.c.e. em paralelo com a impedância Faradaica (Z_F)

Z_F – pode ser igual a R_{CT} ou envolver reações acopladas, transporte de cargas, espécies adsorvidas e reações em superfícies não uniformes.

**Eletrodo uniformemente acessível – impedância global é dada pela soma da impedância interfacial com a queda ôhmica.
A resposta de impedância do eletrodo corresponde à capacitância da dupla camada elétrica em paralelo com os processos faradaicos**

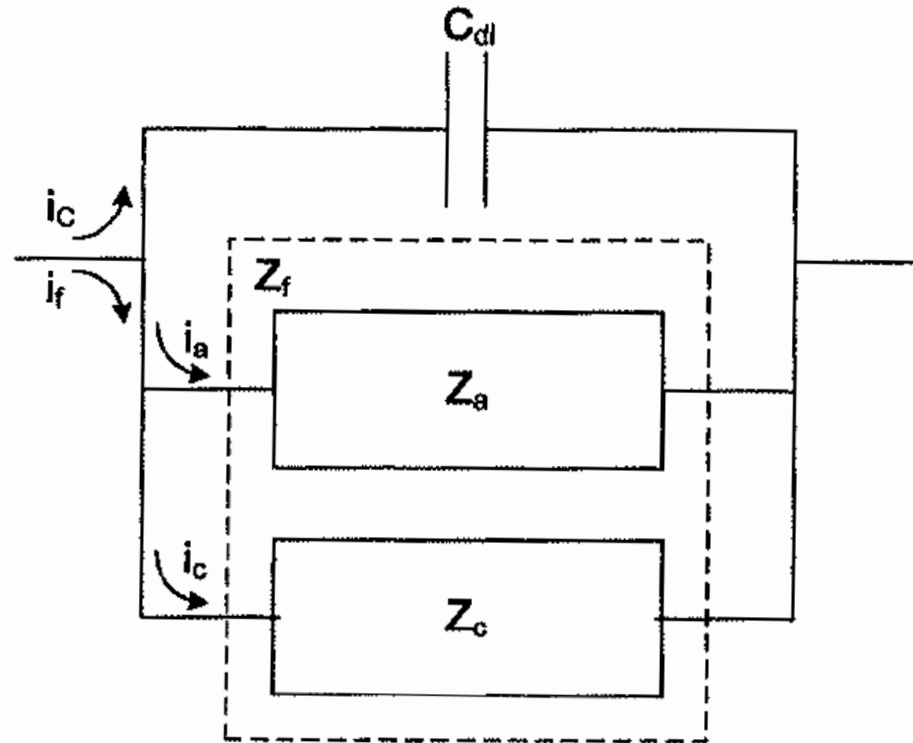


Eletrodo uniformemente acessível – No caso mais simples temos a resistência de transferência de cargas



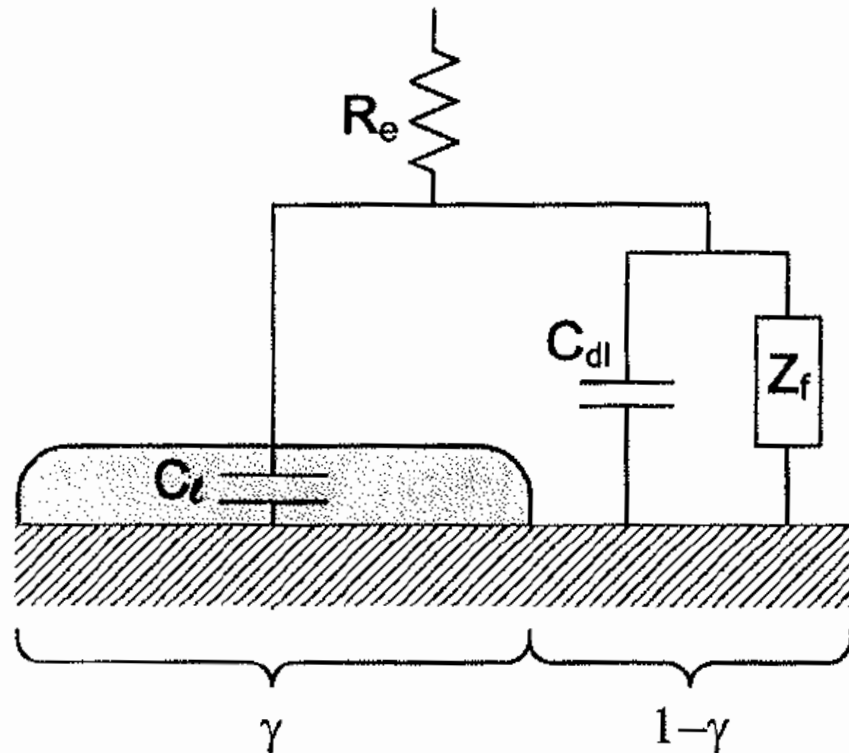
Eletrodo uniformemente acessível – representação de um processo ocorrendo no potencial de corrosão.

- Z_F – corresponde a uma combinação em paralelo da impedância associada aos processos anódicos e catódicos.
- Corrente global é igual a zero $|I_c| = I_a$

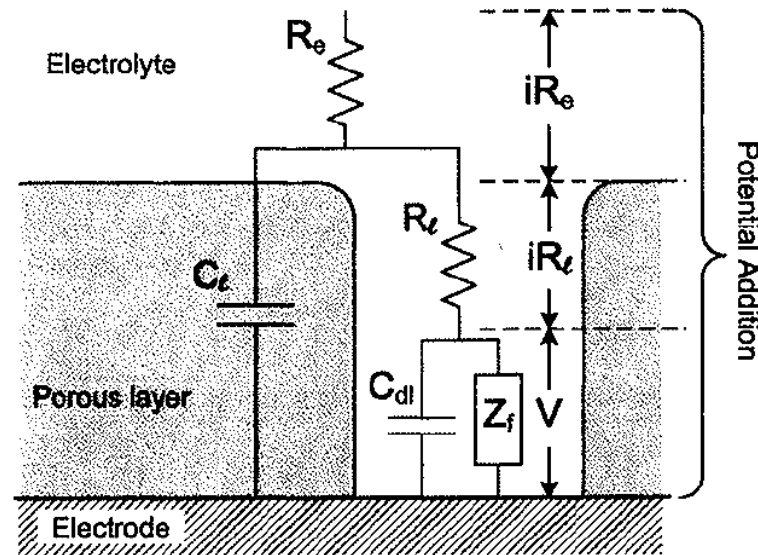


Eletrodo parcialmente bloqueado – a presença de uma camada de óxido pode bloquear a passagem da corrente Faradaica.

- Caso mais simples, a superfície bloqueada não varia com a modulação do potencial.
- Z_F é inversamente proporcional à área ativa;
- Caso a capacitância da região coberta não possa ser desprezada $C = \gamma C_l + (1 - \gamma)C_{dl}$.

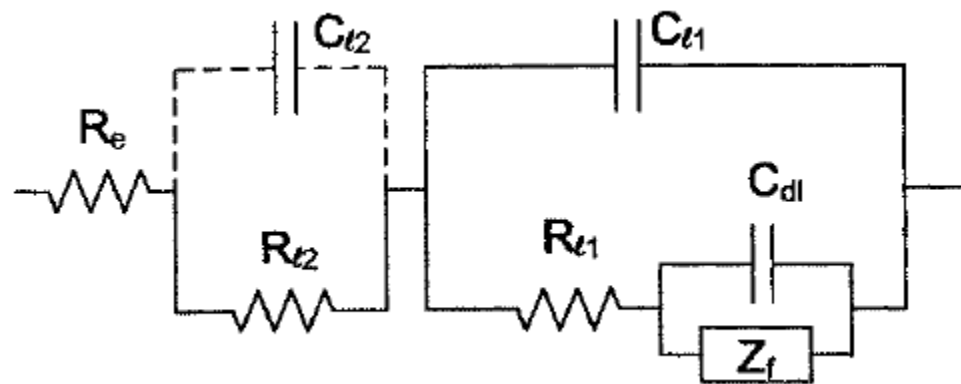
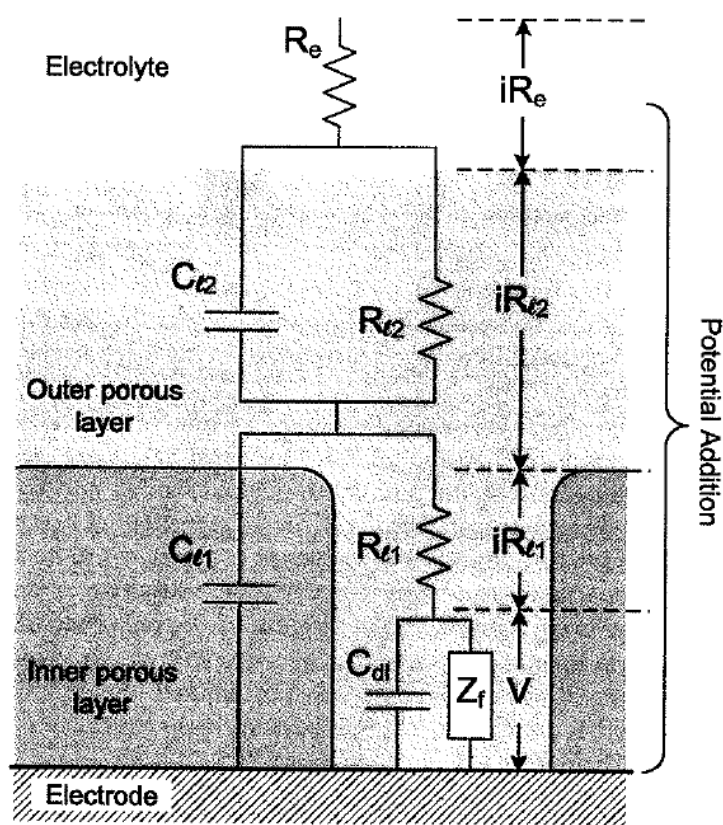


Eletrodo recoberto com uma camada porosa inerte – em relação à situação apresentada anteriormente o filme é mais espesso e, praticamente, cobre toda a superfície



- As reações eletroquímicas ocorrem nas regiões da superfície que estão expostas – fundo dos poros.
- Existe uma resistência do eletrólito do interior do poro (R_i) que está em paralelo com a parte isolante do revestimento considerado como um capacitor (C_i).
- Resistência do eletrólito em série com toda a impedância descrita.

Eletrodo recoberto com duas camadas porosas inertes – em relação à situação apresentada anteriormente o filme é mais espesso e, praticamente, cobre toda a superfície



- Eventualmente a capacitância da camada porosa inerte não pode ser detectada nas medidas de impedância;
- Valor muito baixo – acima do limite de detecção dos aparelhos comerciais;
- Os diagramas podem mostrar um aumento da $R(AF)$ com o tempo.

- Um filme de sal pode recobrir a superfície de um eletrodo que, por sua vez, está recoberto por uma camada de óxido porosa.
- R_{12} e C_{12} – leva em conta o efeito da segunda camada porosa sobre a resposta de impedância.

Circuitos Equivalentes

- **Uso de elementos de fase constante (*Constant Phase Elements* - CPE):**
 - **Elementos passivos de um circuito apresentam comportamento ideal;**
 - **O comportamento de sistemas eletroquímicos não é ideal – número finito de elementos de circuito não ajusta adequadamente os resultados experimentais.**
 - **Propriedades microscópicas dos materiais são distribuídas:**
 - **Heterogeneidades superficiais pode fazer com que a impedância varie localmente em função da posição da superfície do eletrodo – porosidade ou rugosidades superficiais.**
 - **Interface eletrodo sólido/eletrólito sólido – não se constitui no contato de duas superfícies sólidas planas.**
 - **Diferenças microestruturais acarretarão em diferenças nas respostas aos impulsos elétricos:**
 - **Região de contornos de grão;**
 - **Liga com composição não homogênea;**
 - **Defeitos microestruturais em geral.**

Elementos de fase constante (CPE)

- **Ensaio de impedância – são utilizados eletrodos macroscópicos:**
 - **Corrente total – somatório de um grande número de filamentos de corrente.**
 - **Eletrodos são rugosos e suas propriedades não são homogêneas.**
 - **A resposta do eletrodo será composta de elementos distribuídos.**
 - **Contribuições individuais de cada um dos efeitos variam em torno de um valor médio o qual é observado nos resultados experimentais.**
 - **A propriedade cuja resposta está sendo observada varia continuamente em uma determinada faixa de frequência.**

O uso das CPEs ajuda fortemente o processo de ajuste dos resultados experimentais de impedância para uma célula eletroquímica com propriedades distribuídas.

Elementos de fase constante (CPE)

- A dispersão de constantes de tempo levando a um comportamento do tipo CPE pode ocorrer tanto ao longo da superfície do eletrodo, envolvendo apenas uma superfície bidimensional ou ao longo do eixo normal à superfície do eletrodo, envolvendo um aspecto tridimensional;
- As propriedades microscópicas dos eletrodos são frequentemente distribuídas. As contribuições capacitivas e resistivas diferem de acordo com a posição no eletrodo e variam em uma certa faixa em torno de uma média – nas medidas de impedância apenas o efeito médio sobre toda a superfície pode ser observado.
- Existem também elementos distribuídos que estão diretamente associados a processos não locais, como a **DIFUSÃO**, que pode acontecer mesmo em um meio completamente homogêneo, cujas propriedades físicas são as mesmas em qualquer lugar.

CPEs

- Elemento de fase constante (CPE) - elemento distribuído que produz uma impedância com ângulo de fase constante no plano complexo.

$$Z = Y(j\omega)^n$$

$$Z = \frac{1}{Q(j\omega)^n}$$

Y \Rightarrow Admitância.

Q \Rightarrow Capacitância.

ω \Rightarrow Frequência.

n \Rightarrow Termo exponencial.

n = 1 (Capa – Q = F/cm²), n = 0 (R), n = 0,5 (difusão), n \neq 1 (Q = sⁿ/ Ω .cm²)

Impedância para um eletrodo bloqueado: $Z(\omega) = R_e + \frac{1}{(j\omega)^n Q}$

Impedância para um eletrodo com reação Faradaica simples:

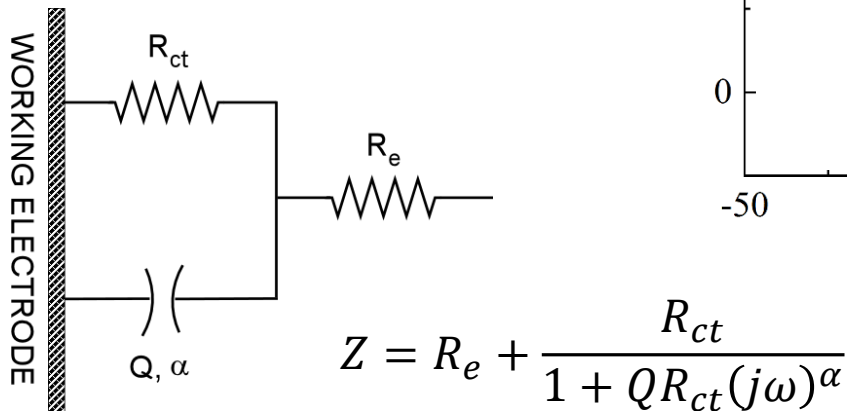
$$Z(\omega) = R_e + \frac{R_t}{1+(j\omega)^n QR_t}$$

O uso de circuitos equivalentes permite avaliar de uma maneira relativamente simples a **evolução dos processos interfaciais em função da modificação das variáveis de controle.**

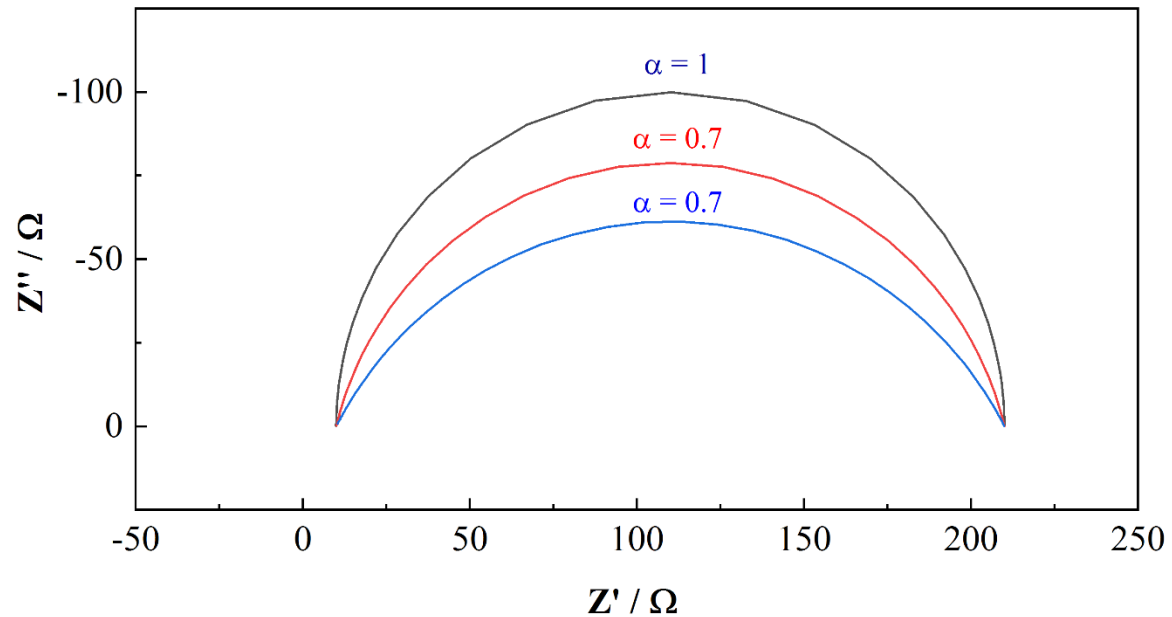
Electrical equivalent circuit: CPE

CPE
 Q, α

$$Z = \frac{1}{(j\omega)^\alpha Q}$$



$$R_e = 10 \Omega - R_{ct} = 200 \Omega - Q = 100 \Omega^{-1} s^\alpha$$



Circuitos equivalentes

- Resposta dos elementos passivos de um circuito equivalente a uma perturbação senoidal.

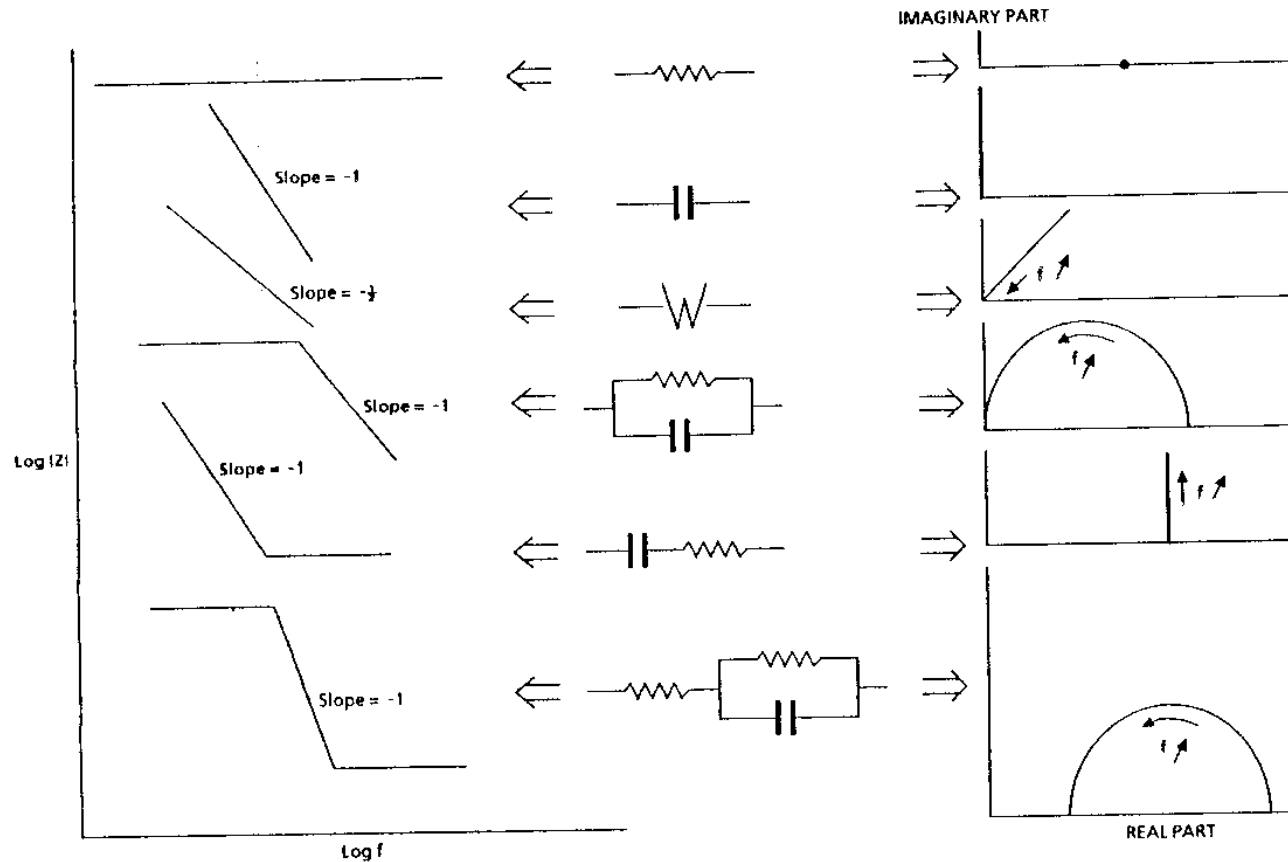


Fig. 20 Examples of Nyquist and Bode plane plottings.