

7. Ensaio de impedância eletroquímica

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica é uma das mais importantes e também uma das mais utilizadas no estudo da corrosão de materiais metálicos. Ela é também muito utilizada no desenvolvimento, avaliação e seleção de revestimentos e inibidores de corrosão.

Os ensaios de impedância eletroquímica são realizados com corrente alternada e fornecem informações mais completas dos sistemas eletroquímicos do que os ensaios com corrente contínua. Nos ensaios com corrente contínua é possível avaliar somente o comportamento resistivo do sistema enquanto que nos ensaios com corrente alternada é possível distinguir a impedância resistiva, capacitiva e/ou indutiva do sistema. Essa distinção é possível porque os sistemas eletroquímicos se comportam de maneira equivalente a circuitos elétricos.

7.1. Noções de base sobre impedância elétrica

Para saber interpretar os resultados de impedância eletroquímica é necessário ter conhecimentos básicos de impedância de circuitos elétricos lineares. Os elementos passivos básicos dos circuitos elétricos são o resistor, o capacitor e o indutor. Esses também são os elementos fundamentais dos circuitos elétricos equivalentes dos sistemas eletroquímicos.

7.1.1. Sinal elétrico alternado

Os sinais elétricos de tensão (chamada de potencial em corrosão) e de corrente em um circuito elétrico dependem da fonte, e podem ser contínuos, alternados ou pulsados. As fontes convencionais operam com corrente de saída contínua ou alternada. Na prática é comum utilizar os símbolos *DC* (*direct current*) ou *CC* para corrente contínua e *AC* (*alternate current*) ou *CA* para corrente alternada. As fontes que mantêm uma tensão fixa (constante) em seus terminais são as fontes de tensão, e as fontes que mantêm uma corrente fixa (constante) em seus terminais são as fontes de corrente. Tem-se, então, as fontes de tensão contínua ou de tensão alternada e as fontes de corrente contínua ou de corrente alternada. Portanto, com uma fonte de tensão contínua ou alternada pode-se aplicar uma tensão contínua ou alternada, e com uma fonte de corrente contínua ou alternada pode-se aplicar uma corrente contínua ou alternada em um circuito elétrico, respectivamente.

O sinal de tensão alternada de entrada (aplicada) mais comum em um circuito elétrico segue uma função senoidal. Por consequência, o sinal da corrente de resposta (de saída/registrada) em um circuito elétrico linear segue a mesma função alternada da tensão aplicada. Os sinais elétricos instantâneos ($S(t)$) em um elemento elétrico ou em um circuito elétrico podem ser visualizados em um osciloscópio. A Figura 7.1 mostra um sinal contínuo (S_c) e um sinal alternado do tipo senoidal da tensão ou da corrente em um circuito elétrico linear, observados na tela do osciloscópio.

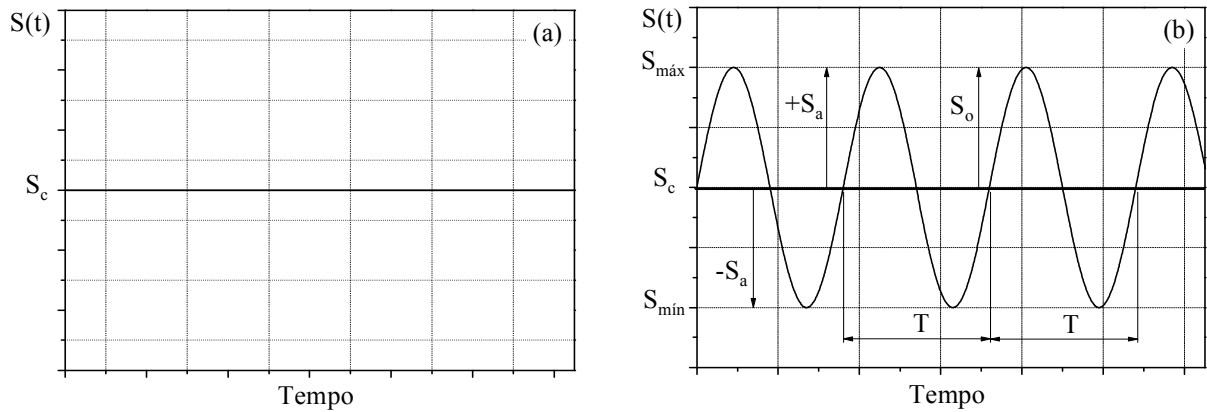


Figura 7.1. Visualização de um sinal elétrico instantâneo contínuo (a) ou senoidal (b) em um circuito elétrico linear por meio de um osciloscópio.

O sinal observado na Figura 7.1b pode ser interpretado como sendo a soma de um sinal contínuo (S_c) mais de um sinal alternado (S_a) em torno do contínuo:

$$S(t) = S_c + S_a \quad (7.1)$$

na qual $S(t)$ é o valor do sinal (corrente ou tensão) com o tempo (t) e $S_a = S_o \times \text{sen}(\omega t)$, onde S_o é a amplitude do sinal alternado e ω é a sua frequência em $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$.

O sinal visto como contínuo, S_c , na Figura 7.1b corresponde ao sinal médio da onda senoidal, valor constante em torno do qual oscila o sinal. Da Figura 7.1b tem-se que:

$$S_c = (S_{\text{mín}} + S_{\text{máx}}) / 2 \quad (7.2)$$

$$S_o = (S_{\text{máx}} - S_{\text{mín}}) / 2 \quad (7.3)$$

onde os subíndices *mín* e *máx* correspondem aos valores mínimos e máximos do sinal (corrente ou tensão), respectivamente.

Outra definição importante na análise de um sinal periódico é a do período (T). Período é o tempo (t) necessário que o sinal leva para completar um ciclo ou uma volta. É o intervalo de tempo em que o sinal se repete como mostra a Figura 7.1b. Para uma função cossenoidal ou senoidal, um ciclo ou uma volta corresponde a 2π radianos ou 360 graus. Isso significa que 2π radianos é igual a 360 graus e que T é o tempo que a onda leva para percorrer 2π radianos ou 360 graus (um ciclo). Nos equipamentos comerciais a frequência (f) é regulada em hertz. Um hertz (Hz) é igual a um ciclo por segundo. Portanto, f é o número de ciclos por segundo. Dessa forma tem-se que:

$$\omega = 2\pi f \quad (7.4)$$

$$T = 1/f \quad (7.5)$$

A tensão aplicada com o tempo ($E(t)$) em um circuito elétrico pode ser generalizada pela

seguinte expressão:

$$E(t) = E_c + E_o \sin(\omega t) \quad (7.6)$$

O primeiro termo após a igualdade (E_c) representa a tensão contínua, e o segundo termo, a tensão alternada, onde E_o é a amplitude da tensão alternada.

7.1.2. Defasagem entre os sinais instantâneos de tensão alternada e corrente alternada

Nos osciloscópios de dois canais, um para a tensão e o outro para a corrente, os sinais instantâneos podem ser sobrepostos e visualizados ao mesmo tempo como mostra a Figura 7.2 para um sinal senoidal da tensão de entrada (aplicada). A corrente ($I(t)$) que passa pelo circuito elétrico depende da tensão $E(t)$ aplicada. Tanto a corrente $I(t)$ como a tensão $E(t)$ apresentam a mesma função senoidal e a mesma frequência em circuitos elétricos lineares, mas podem estar defasadas como mostra a Figura 7.2. O sinal da corrente pode estar atrasado ou adiantado com relação ao sinal da tensão. Matematicamente, os sinais alternados da tensão e da corrente observados na Figura 7.2 podem ser expressos da seguinte forma:

$$E(t) = E_o \sin(\omega t) \quad (7.7)$$

$$I(t) = I_o \sin(\omega(t - \Delta t)) \quad (7.8)$$

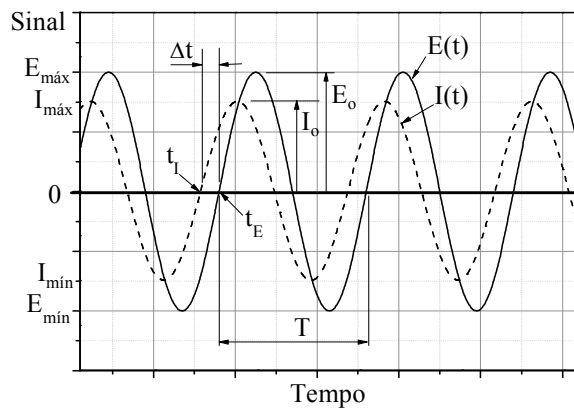


Figura 7.2. Visualização dos sinais elétricos alternados da tensão e da corrente em um circuito elétrico linear por meio de um osciloscópio de dois canais.

O ângulo de defasagem, chamado de ângulo de fase (ϕ), pode ser calculado medindo-se o tempo de defasagem (Δt) entre o sinal da tensão e o sinal da corrente por meio do osciloscópio:

$$\Delta t = t_E - t_I \quad (7.9)$$

$$\phi = \omega \Delta t = 2\pi f \Delta t = 2\pi \Delta t / T \text{ (rad)} \quad (7.10)$$

$$\phi = 360 \times f \Delta t = 360 \Delta t / T \text{ (graus)} \quad (7.11)$$

onde t_E e t_I são os tempos medidos da tensão e da corrente, respectivamente, no instante em que os sinais cruzam, subindo ou descendo, a linha horizontal de sinal contínuo/médio (linha para sinal igual a zero no caso da Figura 7.2). Pode-se perceber que somente é necessário a diferença de tempo entre as ondas senoidais (Δt) para determinar o ângulo de fase.

A razão entre as amplitudes dos sinais (E_o/I_o) é chamada de módulo da impedância ($|Z|$):

$$|Z| = \frac{E_o}{I_o} \quad (7.12)$$

na qual E_o e I_o são as amplitudes da tensão e da corrente elétrica, respectivamente.

Quando a energia elétrica é dissipada (ou liberada) na forma de calor no elemento elétrico tem-se a **resistência** e quando ela não é dissipada na forma de calor tem-se a **reatância**. A reatância ocorre em elementos elétricos como indutores e capacitores. Nos indutores e capacitores ideais a energia elétrica não é transformada em energia térmica.

A impedância elétrica de um resistor é a capacidade que o resistor tem de limitar a passagem de corrente elétrica alternada. A impedância elétrica de um capacitor ou de um indutor é a capacidade que o elemento elétrico tem de se opor à passagem de corrente elétrica alternada. Simplificadamente pode-se dizer que a impedância elétrica de um circuito elétrico composto por um ou mais resistores e por um ou mais capacitores e/ou indutores é a capacidade que o circuito elétrico tem de restringir a passagem de corrente elétrica alternada. Essa capacidade é quantificada pela **impedância elétrica** (Z) do circuito elétrico. A impedância elétrica de um circuito elétrico é igual à soma vetorial das resistências com as reatâncias do circuito elétrico. **Essa soma vetorial é igual ao módulo da impedância.**

7.1.3. Impedância elétrica de um resistor

Em um circuito elétrico o resistor limita a passagem de corrente elétrica. A capacidade de limitação da corrente elétrica é quantificada pela resistência elétrica do resistor. A resistência elétrica (R) pode ser determinada medindo-se a tensão (diferença de tensão) entre os terminais do resistor e a corrente elétrica que passa pelo resistor de acordo com a Equação 2.17.

A Figura 7.3 mostra as duas representações gráficas gerais usadas para representar um resistor. A letra R é usada para designar resistor ou resistência do resistor.

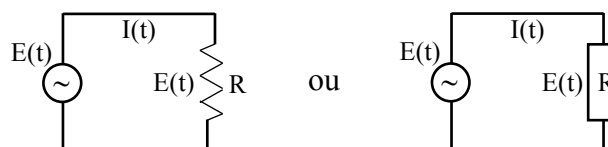


Figura 7.3. Circuito elétrico composto de uma fonte de tensão alternada e de um resistor (R).

Para o circuito resistivo da Figura 7.3 a tensão instantânea $E(t)$ no resistor é igual à tensão gerada pela fonte de tensão, desprezando a resistência elétrica das ligações entre os elementos, e

a corrente elétrica que passa no resistor é $I(t)$. Portanto, a resistência do resistor é igual à razão entre tensão e corrente:

$$R = \frac{E(t)}{I(t)} (\Omega) \quad (7.13)$$

Para um resistor não há defasagem entre os sinais alternados instantâneos de tensão e de corrente, $\Delta t = 0$ (veja na Figura 7.7a). A divisão de $E(t)$ por $I(t)$ das Equações 7.7 e 7.8 em qualquer instante t fornece sempre o mesmo valor (uma constante = E_o/I_o), independentemente da frequência da tensão de entrada (aplicada).

A diferença entre um resistor ôhmico e um resistor não ôhmico está no módulo da impedância (E_o/I_o). Para um resistor ôhmico o módulo da impedância é sempre o mesmo, independentemente da tensão no resistor e, portanto, R é constante, pois a corrente elétrica que passa pelo resistor é proporcional à tensão no resistor – a resistência média é igual à resistência instantânea. Para um resistor não ôhmico não há linearidade entre tensão e corrente e o módulo da impedância depende da tensão e, portanto, R depende da tensão no resistor – a resistência média não é igual à resistência instantânea. Contudo, dentro de um pequeno intervalo de tensões (ΔE) a relação entre tensão e corrente pode ser considerada linear. Portanto, a resistência elétrica dentro desse intervalo pode ser considerada constante e é aproximadamente igual à resistência instantânea para um ponto intermediário do intervalo de tensões. Isso significa que para pequenas amplitudes dos sinais elétricos a resistência de um resistor não ôhmico dentro da faixa de variação dos sinais elétricos pode ser considerada igual à sua resistência instantânea ($\Delta E/\Delta I$).

Portanto, para pequenas amplitudes dos sinais elétricos pode-se dizer que o módulo da impedância de um resistor é igual à sua resistência elétrica instantânea, independentemente do tipo de resistor. Dessa forma, para pequenas amplitudes dos sinais elétricos a impedância de um resistor (Z_R) é igual à sua resistência elétrica instantânea, que é igual ao módulo da impedância do resistor:

$$Z_R = R = |Z| (\Omega) \quad (7.14)$$

Os resistores ôhmicos mais comuns são feitos na forma de fios e sua resistência depende do material, do comprimento (L), da área da seção transversal (A) e da temperatura na qual ele se encontra. De acordo com a Equação 2.18, a resistividade elétrica (ρ) do resistor pode ser determinada pela seguinte relação:

$$\rho = R \frac{A}{L} = \frac{E}{I} \frac{A}{L} = \frac{E}{i L} (\Omega \cdot \text{cm}) \quad (7.15)$$

onde E é a tensão entre os terminais do resistor em volts (V), I é a corrente elétrica que passa pelo resistor em amperes (A), A é a área da seção transversal do resistor (cm^2) e $i = I/A$ é a

densidade de corrente que passa pelo resistor ($A \cdot cm^{-2}$).

Conforme mencionado na seção 2.5, a resistividade elétrica de um material é uma propriedade do material, sendo que a condutividade elétrica (σ) é o inverso da resistividade elétrica ($\sigma = 1/\rho$).

7.1.4. Impedância elétrica de um capacitor

Um capacitor é formado basicamente por duas placas condutoras separadas por um espaço vazio (ar) ou por um material isolante, também chamado de dielétrico (o ar também é considerado um isolante). Em um circuito de corrente contínua o capacitor funciona como um circuito aberto (não há passagem de corrente elétrica) e sua função é armazenar energia elétrica. Tendo em vista que uma placa fica com cargas positivas e a outra com cargas negativas, o capacitor armazena energia elétrica na forma de um campo elétrico. Teoricamente, um capacitor é dito ideal quando não há dissipação de energia no capacitor. Toda energia fornecida é armazenada, ou, nenhuma energia é perdida ou transformada. Os capacitores reais são considerados ideais quando a dissipação de energia é desprezível.

A oposição à passagem de corrente alternada pelo capacitor é denominada de reatância capacitiva (X_C) [1]:

$$X_C = \frac{1}{2\pi C f} (\Omega) \quad (7.16)$$

na qual f é a frequência da tensão alternada no capacitor, em Hz (ciclos por segundo), e C é a capacitância do capacitor.

A capacitância é a capacidade de armazenamento de cargas elétricas por unidade de tensão (diferença de potencial) no capacitor e é medida em farad (F). A quantidade de cargas (Q) armazenada é proporcional à diferença de potencial (E) entre as placas. A constante de proporcionalidade é a capacitância ($Q = CE$). Um capacitor tem uma capacitância de um farad quando armazena uma carga elétrica de um coulomb para uma tensão de um volt entre suas placas (1 farad = 1 coulomb por volt). Tendo em vista que 1 coulomb = 1 ampere \times segundo, a unidade da reatância capacitiva é a mesma da resistência elétrica (volt por ampere = Ω).

De acordo com a Equação 7.16, a reatância capacitiva de um capacitor depende somente da frequência, pois a capacitância é uma constante do capacitor. Quando a frequência da tensão no capacitor é muito baixa ($f \rightarrow 0$) a reatância capacitiva tende a um valor infinito e não há passagem de corrente elétrica pelo capacitor. Acima de uma determinada frequência, que depende da capacitância do capacitor, a reatância capacitiva torna-se muito baixa e o capacitor funciona como curto circuito da corrente alternada.

A impedância do capacitor (Z_C), que é igual à sua reatância capacitiva, corresponde ao módulo da impedância do capacitor:

$$Z_C = X_C = |Z| (\Omega) \quad (7.17)$$

Para o circuito capacitivo da Figura 7.4, a amplitude da tensão no capacitor é igual à amplitude da tensão aplicada. Portanto, a capacitância de um capacitor pode ser verificada ou determinada medindo-se a amplitude da corrente elétrica que passa pelo capacitor por meio de um osciloscópio.

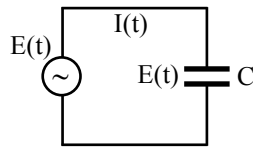


Figura 7.4. Circuito elétrico composto de uma fonte de tensão alternada e de um capacitor (C) de placas paralelas. A letra C é usada para designar o elemento (capacitor) ou a constante do elemento (capacitância).

7.1.5. Impedância elétrica de um indutor

Sabe-se que a corrente elétrica que flui por um condutor gera um campo magnético perpendicular à direção da corrente elétrica. Quando o condutor elétrico é enrolado na forma de espiral como uma bobina, os campos magnéticos das espiras se somam formando um campo magnético amplificado na direção longitudinal da bobina (Figura 7.5).

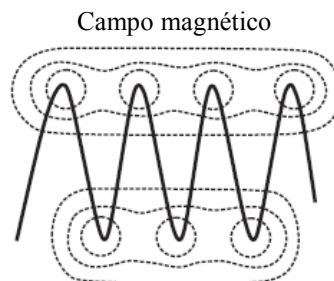


Figura 7.5. Formação de campo magnético (linhas tracejadas) induzido pela passagem de corrente elétrica pelo indutor.

Sabe-se também que um campo magnético pode gerar corrente elétrica. Assim, quando a corrente elétrica é interrompida o campo magnético formado gera corrente elétrica até a descarga completa do indutor, devolvendo para o circuito a mesma quantidade de corrente elétrica que gerou o campo magnético quando a corrente elétrica foi ligada.

Um indutor é um elemento elétrico condutor em forma de espiral construído como uma bobina. Ele pode conter um núcleo de material magnético para concentrar as linhas de força de campo magnético, aumentando o campo magnético no indutor. Em um circuito elétrico o indutor armazena energia elétrica na forma de campo magnético. Um indutor é considerado um elemento ideal quando a dissipação de energia no indutor é desprezível. Em um indutor ideal nenhuma energia elétrica é transformada em energia térmica.

O indutor não permite variação brusca da corrente elétrica. O campo magnético se opõe a qualquer variação de corrente. Uma variação na corrente provoca uma variação no campo magnético do indutor que se opõe à variação de corrente. O campo magnético funciona como um amortecedor da corrente elétrica quando ela é ligada e desligada e quando ela varia durante o seu regime de trabalho.

Em um circuito de corrente contínua o carregamento ou descarregamento do indutor acontece quando a energia elétrica é ligada ou desligada, respectivamente. Durante o carregamento a corrente aumenta e o indutor se opõe à passagem da corrente elétrica até ela chegar no valor máximo da corrente do circuito. Em seguida, a corrente passa pelo indutor sem resistência, como se estivesse em curto circuito. Ao desligar a energia elétrica, o indutor se opõe à variação de corrente e amortece a interrupção repentina da energia elétrica, descarregando, no circuito elétrico, a energia elétrica armazenada nele.

Dependendo do material e do diâmetro usados na fabricação do indutor, o fio das espiras pode apresentar resistência elétrica. Assim, um único elemento elétrico pode funcionar como um resistor ôhmico e um indutor.

O indutor também se opõe à corrente elétrica alternada quando ela é ligada ou interrompida. Além disso, o indutor se opõe à variação (frequência) da corrente elétrica alternada durante o seu regime de trabalho, freando a corrente elétrica que passa pelo indutor. Essa oposição à variação da corrente elétrica é diretamente proporcional à frequência (f) do sinal e é chamada de reatância indutiva (X_L) [1]:

$$X_L = 2\pi Lf (\Omega) \quad (7.18)$$

na qual L é uma constante do indutor, chamada de indutância.

A indutância é a capacidade que o indutor tem de armazenar energia elétrica na forma de campo magnético e é medida em henries (H). Um henry é igual a um weber por ampere ($1 \text{ H} = 1 \text{ Wb} \cdot \text{A}^{-1}$). Weber é o fluxo magnético e tem unidade volt \times segundo ($\text{V} \cdot \text{s}$).

Para frequências muito baixas ou corrente contínua ($f = 0$) o indutor funciona como curto circuito da corrente, e acima de uma determinada frequência, que depende da indutância do indutor, funciona como circuito aberto. Dessa forma, o indutor, além de amortecer as variações de corrente, pode ser usado para filtrar corrente alternada até uma determinada frequência.

Considerando que o indutor do circuito elétrico da Figura 7.6 não tenha resistência elétrica, a impedância do indutor (Z_L), que é igual à sua reatância indutiva, também é igual ao módulo da impedância do indutor:

$$Z_L = X_L = |Z| (\Omega) \quad (7.19)$$

A indutância do indutor do circuito elétrico da Figura 7.6 pode ser verificada ou determinada medindo-se a amplitude da corrente elétrica que passa pelo indutor por meio de um osciloscópio, pois a frequência e a amplitude da tensão alternada no indutor são iguais àquelas da tensão aplicada (tensão de entrada).

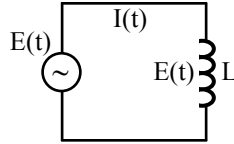


Figura 7.6. Circuito elétrico composto de uma fonte de tensão alternada e de um indutor (L). A letra L é usada para designar indutor ou indutância do indutor.

7.1.6. Diagrama de Bode

Para um elemento ou circuito elétrico com corrente de resposta linear para uma tensão senoidal de entrada, a impedância é representada pela seguinte expressão:

$$Z(t) = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_o \sin(\omega t)}{I_o \sin(\omega t - \omega \Delta t)} = |Z| \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t - \phi)} \quad (7.20)$$

na qual $|Z| = E_o/I_o$ é o módulo da impedância.

Com o osciloscópio não é possível saber os valores mínimos e máximos dos sinais, pois o osciloscópio não mede valores absolutos. Porém, o osciloscópio possui escalas de intensidade de tensão e de corrente com as quais é possível medir os valores das amplitudes dos sinais instantâneos E_o e I_o .

Em um elemento elétrico ideal a defasagem entre tensão e corrente é sempre a mesma, independentemente da frequência da tensão aplicada. A Figura 7.7a mostra os sinais da tensão e da corrente no resistor para o circuito elétrico resistivo da Figura 7.3. Na tela do osciloscópio é possível observar que não há defasagem entre tensão e corrente (Figura 7.7a). Portanto, para um circuito resistivo diz-se que a tensão e a corrente estão em fase. De acordo com a Equação 7.20, a impedância do resistor vale:

$$Z(t) = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_o \sin(\omega t)}{I_o \sin(\omega t)} = \frac{E_o}{I_o} = |Z| \quad (7.21)$$

Para um resistor o módulo da impedância independe da frequência e é igual à resistência elétrica do resistor, conforme Equação 7.14:

$$|Z| = Z_R = \frac{E_o}{I_o} = R \text{ } (\Omega) \quad (7.22)$$

A representação gráfica do módulo da impedância em função da frequência em um gráfico log-log é chamada de **diagrama de Bode**. O diagrama de Bode de um resistor é uma reta horizontal cuja magnitude do módulo da impedância corresponde ao valor da resistência instantânea do resistor para a tensão aplicada (Figura 7.7b), considerando uma pequena amplitude da tensão para o caso de um resistor não ôhmico.

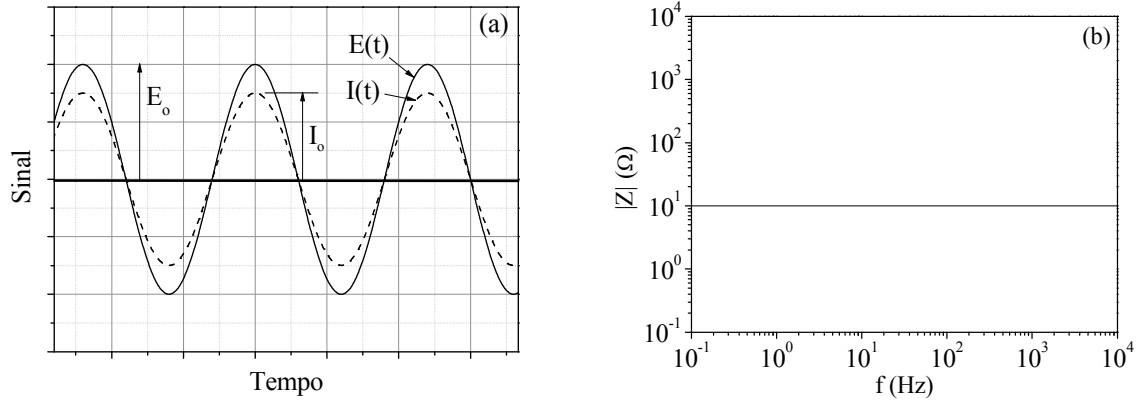


Figura 7.7. Visualização dos sinais elétricos alternados da tensão e da corrente em um resistor ideal com um osciloscópio de dois canais (a) e diagrama de Bode de um resistor com resistência instantânea de 10Ω (b).

Em um capacitor ideal a corrente está defasada 90 graus ($\pi/2$ rad) com relação ao sinal da tensão, conforme mostra a Figura 7.8. Pode-se observar que os picos da corrente aparecem à esquerda (antes) daqueles da tensão. Portanto, a corrente está adiantada no tempo com relação à tensão. O ângulo de fase da corrente com relação à tensão é -90° ou $-\pi/2$ rad.

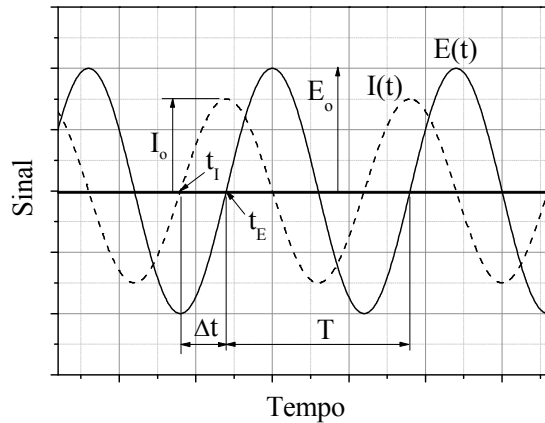


Figura 7.8. Visualização dos sinais elétricos alternados da tensão e da corrente em um capacitor ideal com um osciloscópio de dois canais.

A variação de tempo $\Delta t = t_E - t_1$ tem valor positivo sendo que $\phi = \omega \Delta t = \pi/2$ rad na Equação 7.20. Com as relações trigonométricas de seno e cosseno a impedância do capacitor pode ser expressa da seguinte forma:

$$Z(t) = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_o \sin(\omega t)}{I_o \sin(\omega t - \phi)} = |Z| \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t - \pi/2)} = -|Z| \tan(\omega t) \quad (7.23)$$

A função $\tan(\omega t)$ é repetitiva no tempo (periódica) sendo que seu período depende somente da frequência. A magnitude da impedância do capacitor depende somente do módulo da impedância do capacitor ($|Z|$), que é igual à razão entre as amplitudes dos sinais elétricos (E_o/I_o)

no capacitor. De acordo com as Equações 7.16 e 7.17, o módulo da impedância de um capacitor é igual à sua reatância capacitiva e depende somente da frequência, pois a capacitância é uma constante do capacitor:

$$|Z| = \frac{1}{2\pi C f} \quad (7.24)$$

Aplicando logaritmo decimal em ambos os lados da Equação 7.24 tem-se que:

$$\log|Z| = \log\left(\frac{1}{2\pi C}\right) - 1\log f \quad (7.25)$$

A Equação 7.25 é de uma reta no gráfico $\log |Z|$ versus $\log f$ cujo coeficiente angular é igual a -1 . Para capacitores não ideais o módulo da impedância medido em função da frequência apresenta uma reta menos inclinada no diagrama de Bode (coeficiente angular inferior a 1 em módulo).

O gráfico de Bode do circuito capacitivo da Figura 7.4 está apresentado na Figura 7.9. Para cada frequência da tensão aplicada no capacitor ($E(t) = E_o \times \sin(\omega t)$) pode-se medir a amplitude da corrente que passa pelo capacitor (I_o) por meio de um osciloscópio e calcular o módulo da impedância do capacitor ($|Z| = E_o/I_o$). A amplitude da tensão no capacitor também pode ser medida com o osciloscópio quando ela é desconhecida ou diferente da amplitude da tensão aplicada.

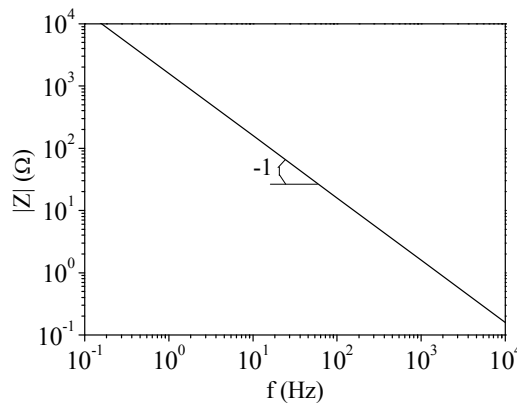


Figura 7.9. Diagrama de Bode de um capacitor ideal com capacitância de 100 μF .

Com qualquer ponto da reta da Figura 7.9 pode-se determinar a capacitância do capacitor. Por exemplo, para $f = 1 \text{ Hz}$, $|Z| = 1591,55 \Omega$. Aplicando esses valores na Equação 7.25 tem-se que $C = 100 \mu\text{F}$.

Em um indutor ideal a corrente está atrasada 90 graus (ou $\pi/2$ rad) com relação à tensão, como mostra a Figura 7.10. Nos indutores reais, assim como nos capacitores reais, a defasagem nunca é de noventa graus porque sempre existe alguma dissipação de energia.

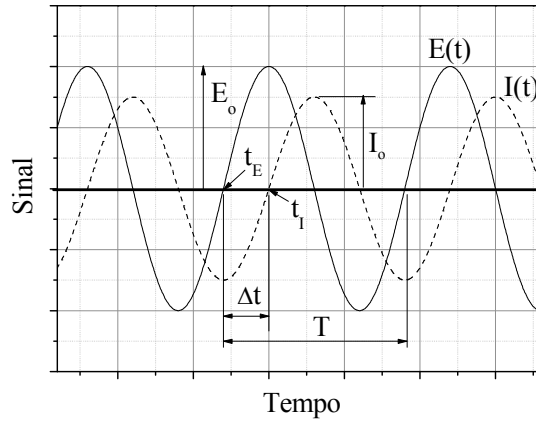


Figura 7.10. Visualização dos sinais elétricos alternados da tensão e da corrente em um indutor ideal com um osciloscópio de dois canais.

De acordo com os sinais elétricos da Figura 7.10, a variação de tempo, $\Delta t = t_E - t_I$, entre os sinais tem valor negativo e, por consequência, $\phi = -\Delta t\omega = -\pi/2$ rad na Equação 7.20:

$$Z(t) = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_o \sin(\omega t)}{I_o \sin(\omega t - (-\pi/2))} = |Z| \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \pi/2)} = |Z| \tan(\omega t) \quad (7.26)$$

Assim como acontece com um capacitor, a impedância de um indutor depende da frequência. A frequência tem influência no período do sinal e no valor do módulo da impedância. A avaliação do período em função da frequência não tem importância, pois o período é sempre igual ao inverso da frequência. Em outras palavras, a frequência/período é um parâmetro de ensaio (ou operacional) e, portanto, o período do sinal independe do elemento elétrico. O único parâmetro característico de um capacitor/indutor em função da frequência é o módulo da impedância do elemento elétrico. No caso de um indutor, o módulo da impedância é igual à sua reatância indutiva, conforme Equações 7.18 e 7.19:

$$|Z| = 2\pi Lf \quad (7.27)$$

O módulo da impedância de um indutor é diretamente proporcional à frequência e corresponde a uma reta com coeficiente angular igual a 1 no diagrama de Bode para um indutor ideal:

$$\log|Z| = \log(2\pi L) + \log f \quad (7.28)$$

Com o mesmo procedimento utilizado para um capacitor, o módulo da impedância de um indutor pode ser determinado para cada frequência do sinal de entrada (aplicado) medindo-se a amplitude da tensão e da corrente no indutor por meio de um osciloscópio.

A Figura 7.11 mostra o diagrama de Bode de um indutor ideal. Para $f = 1$ Hz tem-se que

$|Z| = 6,28 \, \Omega$. Logo, a indutância do indutor é igual a 1 H ($L = 1 \, \text{H}$), conforme Equação 7.28. Os indutores não ideais apresentam coeficiente angular menor do que 1 no diagrama de Bode.

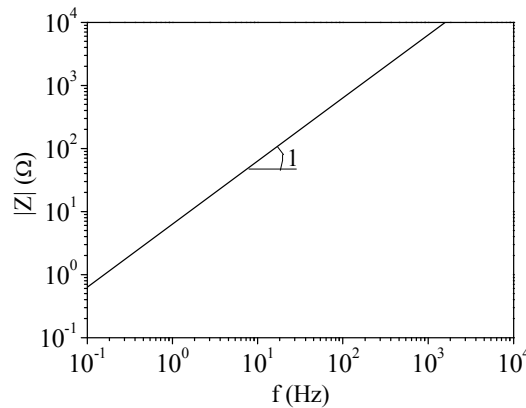


Figura 7.11. Diagrama de Bode de um indutor ideal com indutância de 1 H.

7.1.7. Representação da impedância no plano complexo

Sabe-se que qualquer número real, positivo ou negativo, elevado ao quadrado tem valor positivo, pois a multiplicação de um número por ele mesmo com sinais iguais (positivo \times positivo, ou negativo \times negativo) tem como resultado um número positivo. Por exemplo, $(+2)^2 = 4$ ou $(-2)^2 = 4$. Portanto, matematicamente não existe nenhum número real (x) do tipo $(\pm x)^2 = -4$ ($x = \pm\sqrt{-4}$).

Sabe-se também que o valor de qualquer número não é alterado quando ele é multiplicado por 1. Assim, o valor de x , do exemplo citado, pode ser escrito da seguinte forma: $x = \pm\sqrt{-4} = \pm\sqrt{-4 \times 1} = \pm\sqrt{(-1) \times (4)} = \pm\sqrt{-1} \times \sqrt{4} = \pm\sqrt{-1} \times 2 = \pm j2$, onde $j = \sqrt{-1}$ é o chamado **número imaginário**.

Chama-se de número complexo um número resultante da soma vetorial de um número real com um número imaginário. Um número complexo $z = a + jb$ é uma grandeza vetorial cuja origem do vetor é a origem do plano cartesiano e a extremidade é o ponto (a , b). A Figura 7.12 mostra a representação gráfica de um número complexo $z = a + jb$ no plano cartesiano $x - y$, chamado agora de plano complexo, onde x é o eixo da parte real e y é o eixo da parte imaginária. Assim, um número complexo z corresponde ao vetor posição do ponto de coordenadas (a , b) no plano complexo $x - jy$.

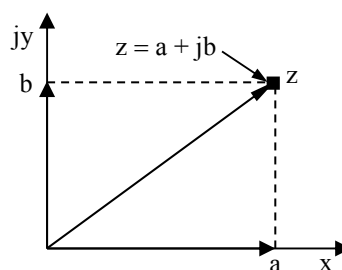


Figura 7.12. Representação gráfica de um numero complexo z no plano complexo.

De acordo com a fórmula de Euler, $e^{j(\theta)} = \cos(\theta) + j\sin(\theta)$, o número complexo $e^{j(\theta)}$ forma um círculo com centro na origem do plano complexo para θ entre 0° e 360° . Tendo em vista que o círculo se repete periodicamente a cada 360° (ou 2π radianos), pode-se utilizar esse número complexo para representar uma função alternada periódica. Assim, outra forma de representar os sinais elétricos alternados periódicos é por meio de números complexos. O sinal alternado $S(t)$ da tensão ou da corrente pode ser representado da seguinte maneira:

$$S(t) = S_o e^{j(\omega t)} \quad (7.29)$$

onde S_o é a amplitude do sinal alternado, ω é a sua frequência em $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$, t é o tempo em segundos (s) e $j = \sqrt{-1}$ é o número imaginário.

Por analogia com a Figura 7.12, o sinal alternado da tensão ou da corrente da Equação 7.29 pode ser representado por $S(t) = a + jb$, onde $a = S_o \cos(\omega t)$ e $b = S_o \sin(\omega t)$. No plano complexo, onde S_{Re} é o eixo da parte real e S_{Im} é o eixo da parte imaginária, os pontos formam um círculo que se repete com o tempo, independentemente da frequência ω para um mesmo valor de S_o (Figura 7.13). O sinal elétrico é representado por um vetor de comprimento S_o que gira em círculos, onde cada círculo corresponde a um período do sinal. Portanto, a magnitude do sinal somente depende do valor de S_o .

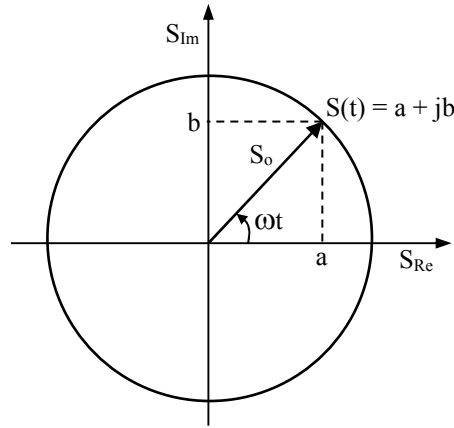


Figura 7.13. Representação de um sinal elétrico alternado $S(t)$ de frequência ω no plano complexo, onde $a = S_o \cos(\omega t)$ e $b = S_o \sin(\omega t)$.

Em um circuito elétrico linear os vetores dos sinais elétricos da tensão e da corrente giram com a mesma frequência no plano complexo, mas podem estar defasados (Figura 7.14a):

$$E(t) = E_o e^{j(\omega t)} = E_o \cos(\omega t) + jE_o \sin(\omega t) \quad (7.30)$$

$$I(t) = I_o e^{j(\omega t - \phi)} = I_o \cos(\omega t - \phi) + jI_o \sin(\omega t - \phi) \quad (7.31)$$

Com as Equações 7.30 e 7.31 pode-se determinar a impedância de qualquer elemento

elétrico ou circuito elétrico linear para cada frequência medindo-se as amplitudes dos sinais elétricos e o ângulo de fase:

$$Z(t) = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_o e^{j(\omega t)}}{I_o e^{j(\omega t - \phi)}} = |Z| \frac{e^{j(\omega t)}}{e^{j(\omega t)} e^{-j\phi}} = |Z| e^{j\phi} = |Z| \cos(\phi) + j |Z| \sin(\phi) \quad (7.32)$$

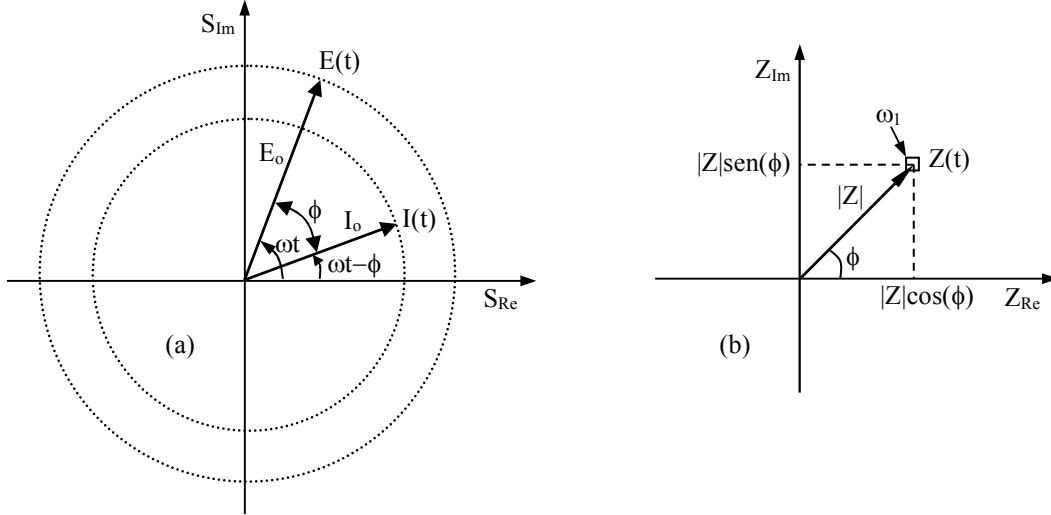


Figura 7.14. Representação dos sinais alternados da tensão e da corrente (a) e representação da impedância no plano complexo para uma frequência ω_l (b).

No plano complexo, a impedância da Equação 7.32 é representada por um vetor caracterizado pelo módulo da impedância ($|Z|$) e pelo ângulo de fase (ϕ) entre a tensão e a corrente (Figura 7.14b). Pode-se perceber que a impedância corresponde a um ponto estático no plano complexo para cada frequência ω_i ($Z(t)|_{\omega_i} = \text{constante}$), pois as amplitudes dos sinais e o ângulo de fase se mantêm constantes para cada frequência. Portanto, no plano complexo a impedância é uma grandeza vetorial e corresponde à soma vetorial da parte real (Z_{Re}) com a parte imaginária (Z_{Im}), representada na Figura 7.14b:

$$Z(t) = Z_{Re} + Z_{Im} \quad (7.33)$$

na qual $Z_{Re} = |Z| \cos(\phi)$ e $Z_{Im} = |Z| \sin(\phi)$. Da Figura 7.14b tem-se que: $|Z| = \sqrt{(Z_{Re})^2 + (Z_{Im})^2}$ e $\phi = \arctg(Z_{Im}/Z_{Re})$.

Em um resistor, não há defasagem entre tensão e corrente. Substituindo $\phi = 0$ rad na Equação 7.32 tem-se que $Z(t) = |Z| + j0 = R + j0$. Em um capacitor $\phi = -\pi/2$ rad, logo

$Z(t) = 0 - j|Z| = 0 - j \frac{1}{2\pi C f}$, e em um indutor $\phi = +\pi/2$ rad e, portanto, $Z(t) = 0 + j|Z| = 0 + j2\pi L f$.

7.1.8. Diagrama de Nyquist

A representação gráfica da impedância no plano complexo em função da frequência é chamada de **Diagrama de Nyquist**. A Figura 7.15 mostra os diagramas de Nyquist de um resistor, de um capacitor e de um indutor. Em corrosão e eletroquímica prefere-se representar $-Z_{Im}$ na ordenada ao invés de Z_{Im} . Assim, a impedância capacitiva é representada no primeiro quadrante e a impedância indutiva é representada no quarto quadrante do sistema de coordenadas cartesiano.

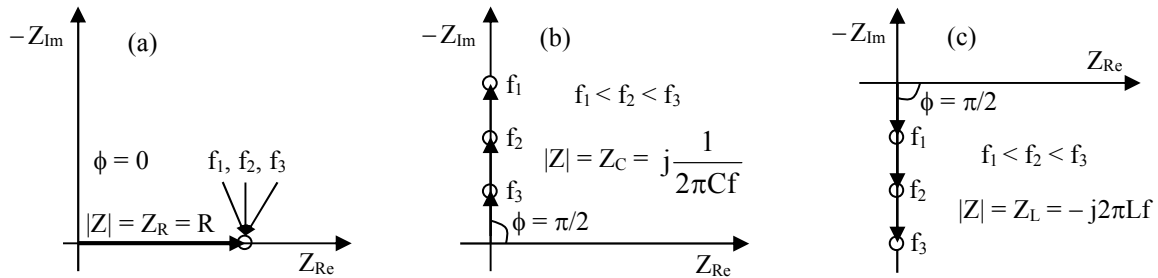


Figura 7.15. Diagrama de Nyquist de elementos elétricos ideais: resistor (a), capacitor (b) e indutor (c) para as frequências f_1, f_2 e f_3 .

A impedância de um circuito elétrico formado por mais de um elemento elétrico passivo depende do tipo de ligação. A ligação mais simples entre dois elementos elétricos passivos diferentes é quando o circuito contém somente um de cada elemento elétrico. Eles podem estar ligados em série ou em paralelo, como é o caso do circuito formado por um resistor e um capacitor (circuito RC), mostrado na Figura 7.16 ou 7.17.

A impedância de um circuito RC é igual à soma vetorial da impedância do resistor com a impedância do capacitor para cada frequência de entrada. Porém, os valores da impedância no plano complexo (extremidades dos vetores) resultantes da soma vetorial para cada frequência do sinal de entrada depende do tipo de ligação.

A impedância do resistor e do capacitor ligados em série forma uma reta vertical deslocada de um valor R da ordenada (Figura 7.16). Para frequências muito elevadas ($\omega = \infty$) o capacitor funciona como curto circuito da corrente ($Z_C = 0$) e $Z(t) = R + j0$. Para frequências muito baixas ($\omega = 0$) o capacitor funciona como circuito aberto interrompendo a passagem da corrente elétrica ($Z_C = \infty$) e $Z(t) = R + j\infty$.

O diagrama de Nyquist pode ser obtido experimentalmente medindo-se o ângulo de fase e as amplitudes dos sinais elétricos alternados para cada frequência da tensão de entrada (aplicada) no circuito elétrico, da mesma forma como é feito em um circuito elétrico contendo somente um elemento elétrico além da fonte de sinal alternado.

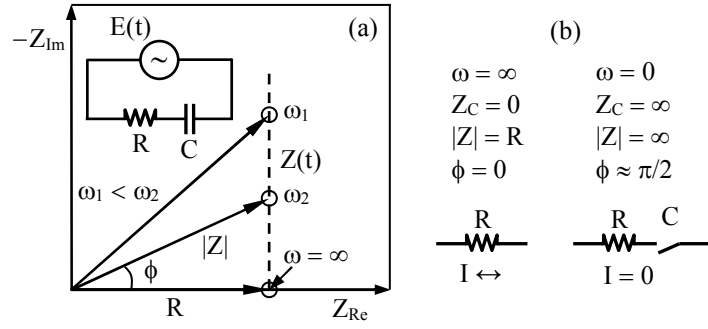


Figura 7.16. Circuito elétrico formado por um resistor e por um capacitor ligados em série (inserido na Figura 7.16a). Diagrama de Nyquist do circuito elétrico (a) e circuitos equivalentes para valores extremos da frequência (b).

Quando o resistor e o capacitor são ligados em paralelo, a impedância forma um semicírculo (ou arco) no plano complexo (Figura 7.17). Para frequências abaixo de um determinado valor, dependendo da capacitância do capacitor (f_l a f_3 na Figura 7.17), não há passagem de corrente pelo capacitor e o circuito elétrico passa a funcionar como um circuito resistivo ($Z(t) = R + j0$). Para frequências acima de um determinado valor, também dependendo da capacitância do capacitor (f_{l3} a f_{l5} na Figura 7.17), a corrente é curto circuitada pelo capacitor e a impedância torna-se nula ($Z(t) = 0 + j0$). Para frequências intermediárias, a corrente passa pelos dois elementos elétricos. Entre esse intervalo de frequências, existe uma frequência onde o módulo da impedância do capacitor é igual ao módulo da impedância do resistor. Nesta condição, a impedância do capacitor é igual à impedância do resistor ($Z_C = Z_R$):

$$\frac{1}{\omega C} = R \quad (7.34)$$

No plano complexo essa frequência corresponde ao valor máximo da impedância imaginária (ponto máximo do semicírculo). Com a frequência do ponto máximo do semicírculo (f_m) pode-se determinar o valor da capacitância isolando o C da Equação 7.34:

$$C = \frac{1}{\omega R} = \frac{1}{2\pi f_m R} \quad (7.35)$$

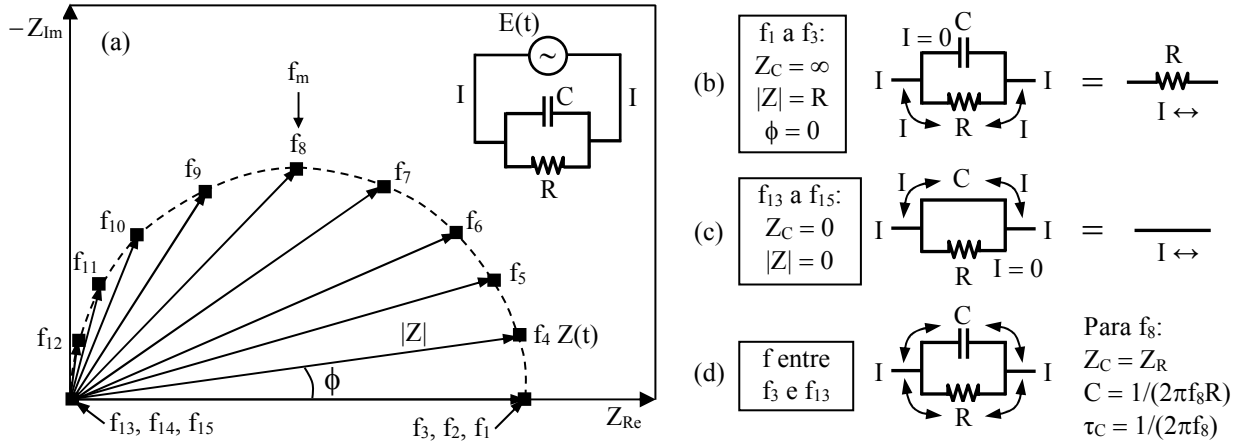


Figura 7.17. Circuito elétrico formado por um resistor e por um capacitor ligados em paralelo (inserido na Figura 7.17a). Diagrama de Nyquist do circuito elétrico (a) e circuitos equivalentes para valores muito baixos (b), valores muito elevados (c) e valores intermediários da frequência (d). A frequência aumenta na ordem numérica (f_1 é a menor e f_{15} é a maior).

7.1.9. Constante de tempo de um circuito RC e de um circuito RL

O tempo necessário para carga ou descarga de um capacitor ligado em série ou em paralelo com um resistor pode ser medido em RC. O produto RC apresenta um valor constante e tem unidade de tempo, chamado de constante de tempo capacitiva (τ_C):

$$\tau_C = RC = \frac{\text{volt}}{\text{ampere}} \frac{\text{coulomb}}{\text{volt}} \frac{1 \text{ ampere} \times \text{segundo}}{1 \text{ coulomb}} = \text{segundo} \quad (7.36)$$

Quando a chave é ligada (ou fechada) no ponto *a* do circuito RC da Figura 7.18a o capacitor carrega e quando a chave é ligada no ponto *b* o capacitor descarrega. O carregamento ou descarregamento do capacitor segue uma função exponencial (Figura 7.18a). Para uma constante de tempo, $t = 1\tau_C = 1RC$, o capacitor atinge 63,2% de sua carga total durante o carregamento ou perde 63,2% de sua carga total durante o descarregamento. Por exemplo, para $R = 100 \text{ k}\Omega$ e $C = 100 \text{ }\mu\text{F}$:

$$\tau_C = RC = 100 \times 10^3 \text{ }\Omega \times 100 \times 10^{-6} \text{ F} = 10 \text{ segundos} \quad (7.37)$$

Para $t = 5\tau_C = 5RC$ (50 s), o capacitor estará praticamente carregado (99,33% de sua carga total) ou descarregado (0,67% de sua carga total) conforme as funções exponenciais $f(x)$ e $f(y)$ da Figura 7.18.

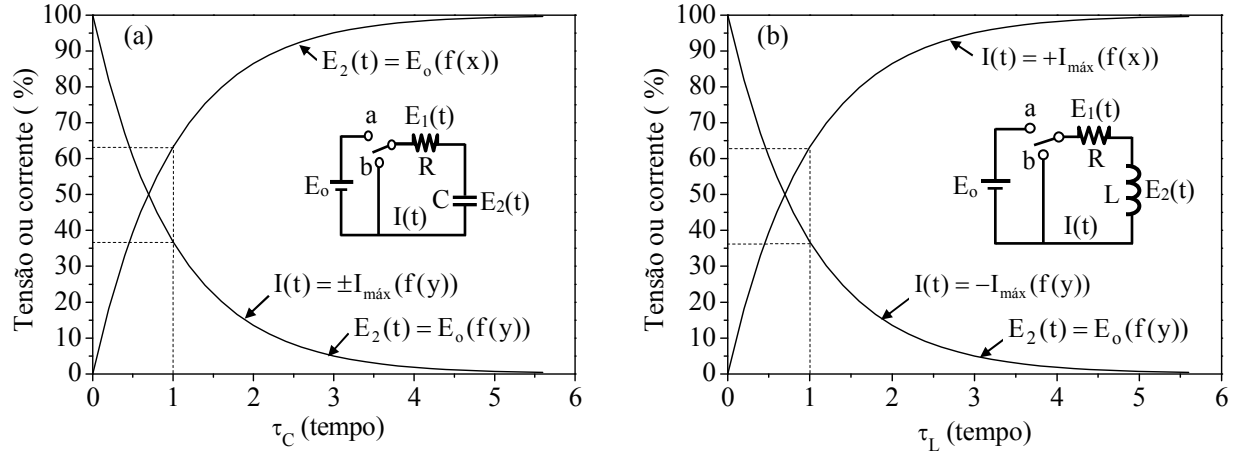


Figura 7.18. Tempo necessário para carga e descarga (em %) do capacitor do circuito RC (a) e do indutor do circuito RL (b). Carregamento para chave do circuito ligada em *a* e descarregamento para chave ligada em *b*. Funções exponenciais: $f(x) = 1 - e^{-(t/\tau_i)}$ e $f(y) = e^{-(t/\tau_i)}$, onde τ_i é igual a τ_C (a) ou τ_L (b) e t é o tempo medido em τ_C (a) ou τ_L (b).

Quando a tensão E_2 no capacitor da Figura 7.18a for igual à tensão aplicada no circuito (E_o), o capacitor estará carregado com campo elétrico máximo. A Figura 7.18a também mostra a curva de relaxação da corrente elétrica durante a carga e descarga do capacitor. A corrente elétrica diminui exponencialmente com o tempo durante o carregamento ou o descarregamento do capacitor. Ela é igual à corrente máxima do circuito ($I_{m\acute{a}x}$) no início do carregamento ou no início do descarregamento e nula quando o capacitor está completamente carregado ou descarregado. O sinal positivo indica a corrente que circula no circuito durante o carregamento do elemento e o negativo a corrente que circula no circuito durante o descarregamento do elemento elétrico.

No diagrama de Nyquist da Figura 7.17, quando a impedância do capacitor é igual à impedância do resistor ($Z_C = Z_R$) tem-se uma constante de tempo do circuito RC (Equação 7.34):

$$\tau_C = RC = \frac{1}{\omega} = \frac{1}{2\pi f} \quad (7.38)$$

Portanto, o ponto mais alto do semicírculo no plano complexo corresponde a uma constante de tempo capacitiva.

Quando a chave do circuito RL da Figura 7.18b é ligada em *a*, a corrente que passa pelo indutor aumenta exponencialmente e a tensão no indutor diminui exponencialmente. Quando a corrente que passa pelo indutor é igual à corrente máxima do circuito ($I_{m\acute{a}x}$) a tensão no indutor é nula. A partir desse instante o indutor está completamente carregado e a corrente passa pelo indutor como se ele estivesse em curto circuito. Para uma constante de tempo indutiva, $t = \tau_L = L/R = 1/\omega$, tem-se 63,2% da corrente máxima do circuito passando pelo indutor e uma queda da tensão no indutor de 63,2% de seu valor inicial (E_o). Em $5\tau_L$ a corrente que passa pelo indutor é praticamente igual à corrente máxima do circuito (99,33% de $I_{m\acute{a}x}$) e a tensão no indutor

é praticamente nula (0,67% de E_o).

Ao ligar a chave no ponto b do circuito RL da Figura 7.18b, após o carregamento do indutor, ocorre a dissipação do campo magnético do indutor, fornecendo corrente elétrica para o circuito. A corrente elétrica é transformada em energia térmica no resistor e diminui exponencialmente até a descarga completa do indutor. Em $5\tau_L$ a energia armazenada no indutor é quase que totalmente dissipada e a corrente é praticamente nula. A tensão no indutor é máxima no início do carregamento ou no início do descarregamento e nula quando o indutor está completamente carregado ou descarregado.

A impedância de um circuito RL em paralelo forma um semicírculo voltado para baixo no plano complexo (comportamento inverso do circuito RC em paralelo). Quando a impedância do indutor é igual à impedância do resistor ($Z_L = Z_R$), $\omega L = R$ ou $L/R = 1/\omega$, tem-se uma constante de tempo indutiva (τ_L):

$$\tau_L = \frac{L}{R} = \frac{1}{\omega} = \frac{1}{2\pi f} \quad (7.39)$$

na qual ω (ou f) é a frequência para a impedância máxima imaginária, em módulo, do circuito RL em paralelo. Essa frequência corresponde ao ponto mínimo do semicírculo voltado para baixo (veja na Figura 7.20).

Com a frequência ω (ou f) da Equação 7.39, que é a frequência para o menor valor da impedância imaginária do circuito RL em paralelo (f_8 na Figura 7.20), pode-se também determinar a indutância do indutor:

$$L = \frac{R}{\omega} = \frac{R}{2\pi f} \quad (7.40)$$

7.1.10. Impedância elétrica de circuitos R(RC) e R(RL)

A caracterização da impedância de um sistema eletroquímico é feita por meio dos diagramas de Nyquist, de Bode e do ângulo de fase entre tensão e corrente. Esses três gráficos fornecem todas as informações da impedância do sistema em função da frequência do sinal elétrico de entrada (aplicado). No diagrama de Nyquist a componente real é devida à impedância resistiva e a componente imaginária é devida à impedância capacitiva e/ou indutiva do sistema eletroquímico. Esses resultados de impedância eletroquímica podem ser interpretados por meio de circuitos elétricos equivalentes compostos de resistores, capacitores e/ou indutores. Os circuitos elétricos R(RC) e R(RL) apresentados nas Figuras 7.19 e 7.20 servem de base para entender os circuitos elétricos equivalentes de sistemas eletroquímicos que apresentam elementos elétricos equivalentes resistivos, capacitivos e/ou indutivos.

As Figuras 7.19 e 7.20 mostram de maneira ilustrativa os diagramas de impedância de um circuito R(RC) e de um circuito R(RL), respectivamente. Na Figura 7.20 são apresentados dois circuitos resistivos-indutivos, pois o fio elétrico usado para fabricar o indutor pode ter resistência

ômica desprezível ou não. No circuito da Figura 7.20b o resistor R_3 representa a resistência ôhmica do indutor e no circuito da Figura 7.20a a resistência ôhmica do indutor é desprezível.

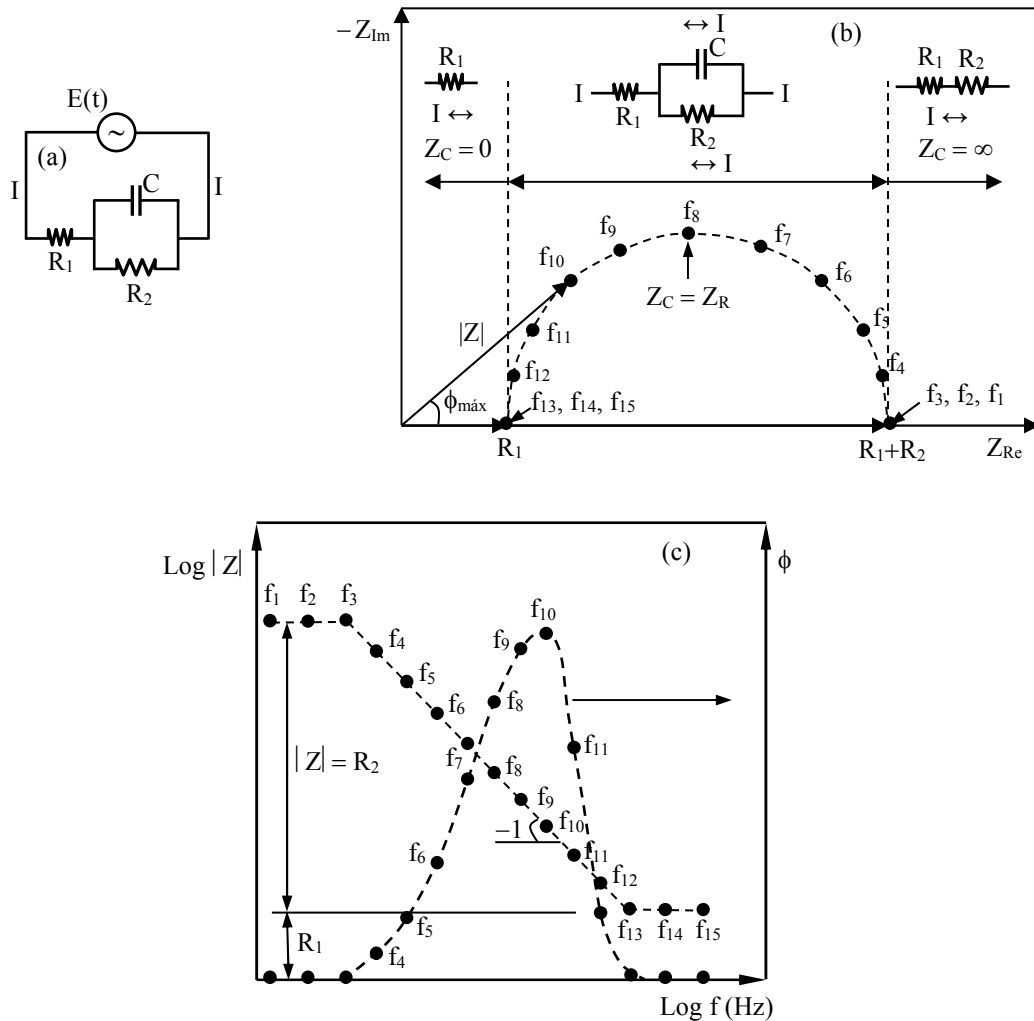


Figura 7.19. Diagramas de impedância em forma esquemática de um circuito R(RC). Circuito elétrico (a), diagrama de Nyquist (b) e diagramas de Bode e do ângulo de fase (c).

A impedância do circuito R(RL) apresenta comportamento inverso quando comparado com a impedância do circuito R(RC). Para frequências muito baixas ou muito elevadas, dependendo da capacitância do capacitor (Figura 7.19) ou da indutância do indutor (Figura 7.20), a impedância é dita resistiva ou de resistência, pois a impedância imaginária do sistema é nula. As figuras mostram que para frequências inferiores a f_3 o capacitor funciona como circuito aberto, obrigando a passagem da corrente pelos resistores R_1 e R_2 (Figura 7.19), enquanto que o indutor funciona como curto circuito da corrente, onde a impedância depende somente de R_1 para o circuito (a) e $R_1 + R_3$ para o circuito (b) da Figura 7.20, admitindo que $R_3 \ll R_2$. Para frequências acima de f_{13} , tem-se comportamento inverso. O capacitor funciona como curto circuito da corrente e o indutor funciona como circuito aberto da corrente. Pode-se observar que nessas frequências o ângulo de fase é zero, pois a corrente passa somente pelos resistores. Os valores de R_i e de R_2 de cada circuito podem ser obtidos diretamente do diagrama de Nyquist ou

do diagrama de Bode correspondente, onde $R_i = R_1$ para o circuito elétrico (a) e $R_i = R_1 + R_3$ para o circuito elétrico (b) da Figura 7.20.

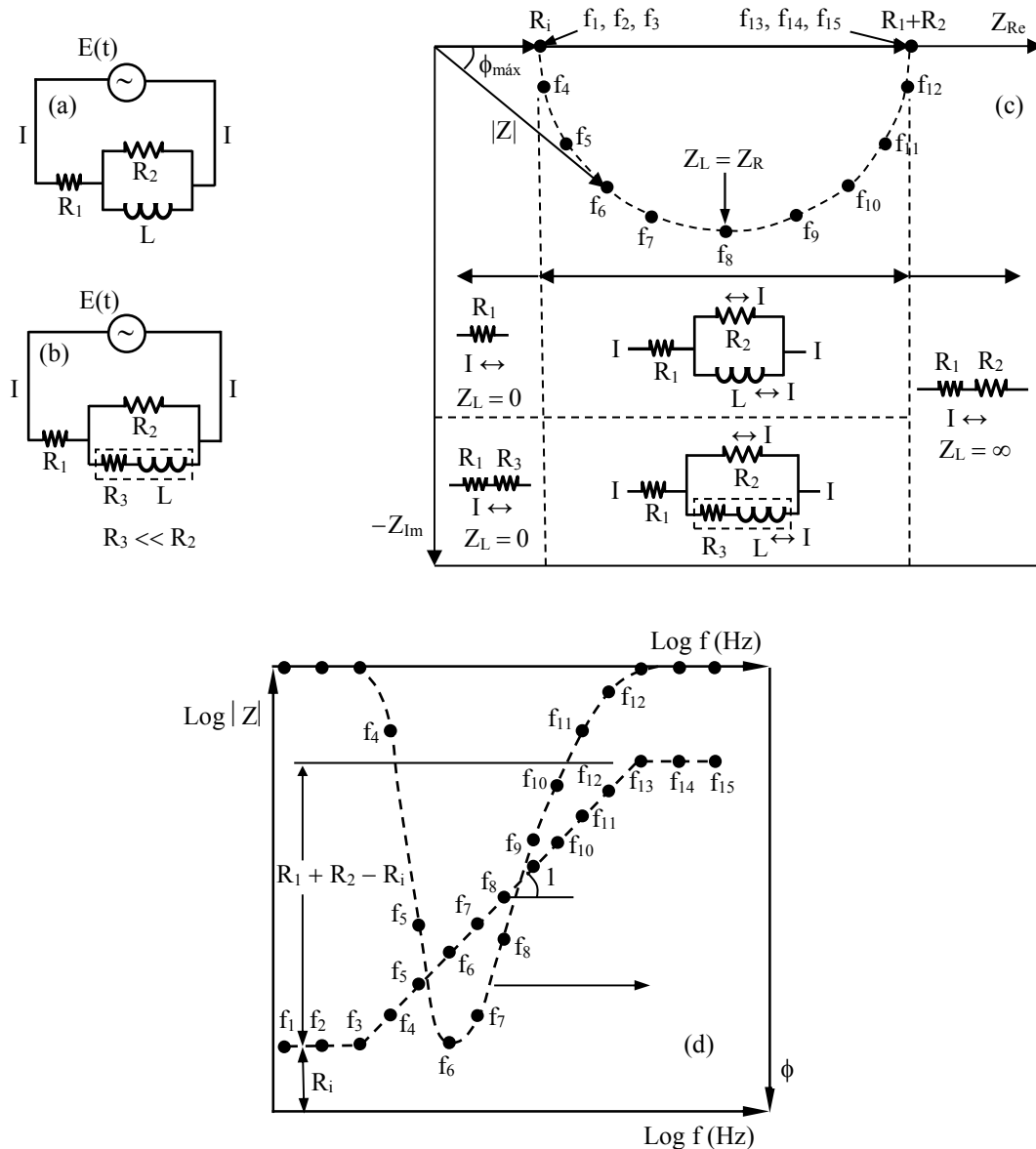


Figura 7.20. Diagramas de impedância em forma esquemática de circuitos R(RL). Circuitos elétricos (a, b), diagrama de Nyquist (c) e diagramas de Bode e do ângulo de fase (d), onde $R_i = R_1$ para o circuito elétrico (a) e $R_i = R_1 + R_3$ para o circuito elétrico (b).

Para as frequências intermediárias têm-se as respostas resistiva-capacitiva (Figura 7.19) ou resistiva-indutiva (Figura 7.20). Essas respostas são caracterizadas pela formação de um arco resistivo-capacitivo ou resistivo-indutivo no diagrama de Nyquist, ou pelas retas com coeficientes angulares iguais a -1 e 1 nos diagramas de Bode das Figuras 7.19 e 7.20, respectivamente, considerando elementos ideais. Tendo em vista que a resistência elétrica dos resistores independe da frequência, a impedância resistiva é caracterizada por uma reta na horizontal no diagrama de Bode.

Para um circuito RC em paralelo o ângulo de fase varia entre 0° e 90° e para um circuito

RL em paralelo o ângulo de fase varia entre 0° e -90° para valores de $-Z_{Im}$ plotados na ordenada. Quanto maior é o ângulo de fase em módulo, maior é a contribuição da impedância capacitiva ou indutiva para a impedância do sistema, respectivamente. Deve-se notar que o valor máximo do ângulo de fase, em módulo, do circuito R(RC) e do circuito R(RL) das Figuras 7.19 e 7.20, ocorre quando a frequência da tensão alternada é f_{10} e f_6 , respectivamente.

Com a frequência f_8 e com a resistência R_2 (Figura 7.19) ou $R_1 + R_2 - R_i$ (Figura 7.20) pode-se determinar a capacitância do capacitor ou a indutância do indutor do circuito R(RC) ou R(RL) com as Equações 7.35 e 7.40, respectivamente. Na frequência f_8 tem-se uma constante de tempo capacitiva (Figura 7.19b) ou uma constante de tempo indutiva (Figura 7.20c), conforme Equações 7.38 e 7.39, respectivamente. Portanto, cada arco apresenta uma constante de tempo para a frequência que corresponde ao ponto máximo ou mínimo da impedância imaginária.

Nos ensaios de impedância em materiais metálicos em meios aquosos corrosivos as constantes de tempo da impedância no plano complexo ou os valores máximos e/ou mínimos de ângulo de fase estão relacionados com os tipos de controles reacionais na interface eletrodo/eletrolito (veja no Capítulo 4).

A Figura 7.21 mostra os diagramas de impedância do circuito $R_1(R_2C)$ da Figura 7.19a. O semicírculo no diagrama de Nyquist começa em 1000Ω e termina em 11000Ω no eixo da parte real da impedância. Portanto, o diâmetro do semicírculo é de 10000Ω e corresponde ao valor da resistência R_2 . Pode-se observar que o módulo da impedância no diagrama de Bode também começa em 1000Ω e termina em 11000Ω . A diferença entre esses dois valores (entre os dois patamares do módulo da impedância) também fornece o valor de R_2 .

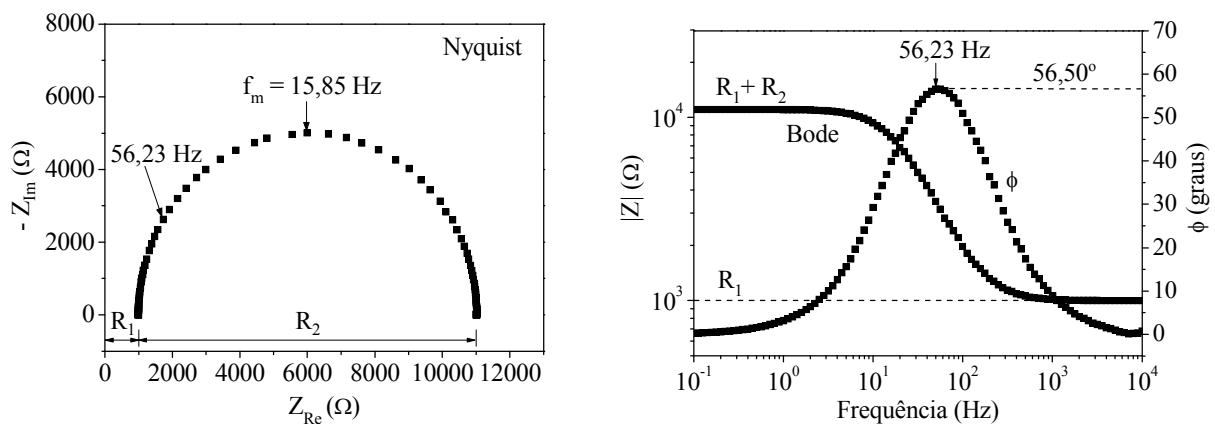


Figura 7.21. Diagramas de impedância do circuito elétrico $R_1(R_2C)$ da Figura 7.19a para $R_1 = 1 \text{ k}\Omega$, $R_2 = 10 \text{ k}\Omega$ e $C = 1,0 \mu\text{F}$.

A resistência R_l é igual ao valor da parte real da impedância onde começa o semicírculo no diagrama de Nyquist (altas frequências), que é igual ao valor do módulo da impedância do primeiro patamar no diagrama de Bode: $R_1 = 1000 \Omega$. O valor total do módulo da impedância é $R_1 + R_2$, que é igual ao valor total da parte real da impedância no diagrama de Nyquist onde o ângulo de fase é zero para baixas frequências (11000Ω).

A capacitância é determinada com a frequência do ponto máximo da impedância

imaginária (f_m) e com a resistência correspondente ao diâmetro do semicírculo no diagrama de Nyquist (Equação 7.35):

$$C = \frac{1}{2\pi f_m R_2} = \frac{1}{2\pi \times 15,85 \text{ Hz} \times 10000 \Omega} = 1,0 \mu\text{F} \quad (7.41)$$

No diagrama de Bode pode-se observar que acima de 1 kHz e abaixo de aproximadamente 1,5 Hz o módulo da impedância apresenta valores constantes de 1000 Ω (1 k Ω) e 11000 Ω (11 k Ω), respectivamente. O ângulo de fase somente apresenta valor igual a zero para frequências acima de 7 kHz e abaixo de aproximadamente 0,2 Hz. Para as frequências de 1 kHz e 1,5 Hz o ângulo de fase é de aproximadamente 9° e 5°, respectivamente. Para baixos valores do ângulo de fase (inferiores a 9° ou 5°), o módulo da impedância apresenta valores muito próximos da resistência R_1 (< 9°) e das resistências $R_1 + R_2$ (< 5°). Por isso que no diagrama de Bode o módulo da impedância é praticamente uma reta horizontal entre 1 kHz e 7 kHz e entre 0,2 Hz e 1,5 Hz, respectivamente. Acima ou abaixo dessas faixas de frequências, respectivamente, o ângulo de fase é zero e o módulo da impedância é igual a R_1 para altas frequências (acima de 7 kHz) e igual a $R_1 + R_2$ para baixas frequências (abaixo de aproximadamente 0,2 Hz).

7.2. Impedância eletroquímica e circuitos elétricos equivalentes

Para realizar os ensaios de impedância eletroquímica os equipamentos de ensaios eletroquímicos necessitam de um analisador de resposta de frequência. Para cada frequência da tensão de entrada (aplicada) no eletrodo de trabalho, o equipamento determina a parte real e a parte imaginária da impedância do sistema. Durante o ensaio de impedância o programa computacional processa os dados coletados e mostra na tela do computador os gráficos de Nyquist, de Bode e do ângulo de fase de cada ensaio em tempo real. Em corrosão e eletroquímica é utilizado o termo **potencial** ao invés do termo tensão usado em elétrica.

Já foi visto na subseção 5.3.2 que nas proximidades do potencial de corrosão existe uma relação linear (ou pseudolinear) entre potencial e corrente (Figura 5.8). Essa relação linear ou linearidade aparente entre potencial e corrente em torno do potencial de corrosão mostra que é possível modelizar o comportamento elétrico da interface eletrodo/eletrólito de materiais metálicos em meios aquosos corrosivos por meio de circuitos elétricos lineares equivalentes. Tendo em vista que a linearidade fica aproximadamente entre ± 10 mV com relação ao potencial de corrosão, a amplitude do potencial de entrada não deve ser superior a 10 mV. Além disso, amplitudes maiores provocam perturbações importantes no estado da região da interface eletrodo/eletrólito. Assim, recomenda-se realizar os ensaios de impedância eletroquímica com amplitude do potencial de entrada de 5 a 10 mV no máximo.

Na subseção 5.3.2 também foi visto como determina-se a resistência de polarização (R_p). A resistência de polarização é a resistência instantânea do sistema eletrodo-eletrólito no

potencial de corrosão e também pode ser determinada com corrente alternada. Pode-se observar nas Figuras 7.19 e 7.20 que quando a frequência é muito baixa (abaixo de f_3) o módulo da impedância é igual a $R_1 + R_2$ para o circuito $R_1(R_2C)$ (Figura 7.19 ou 7.21) e igual a R_i para os circuitos elétricos da Figura 7.20. Isso significa que o módulo da impedância desses sistemas, medido com corrente alternada para frequências muito baixas ($f \rightarrow 0$), é igual às suas respectivas resistências de polarização medidas com corrente contínua. Generalizando, pode-se afirmar que a impedância da parte real do diagrama de Nyquist, para $f \rightarrow 0$, é igual à resistência de polarização medida com corrente contínua sem compensação da queda ôhmica no eletrólito.

O diagrama de Nyquist é muito útil porque o eixo da parte real da impedância mostra a resultante da impedância resistiva e o eixo da parte imaginária da impedância mostra a resultante da impedância capacitiva ou indutiva para cada frequência do sinal de entrada. Nas frequências onde a parte imaginária da impedância é zero (ângulo de fase igual a zero), a impedância do sistema é igual à impedância dos resistores que é igual ao módulo da impedância.

Os ensaios com corrente alternada são muito importantes no estudo dos mecanismos de corrosão, pois a variação da frequência nos ensaios de impedância permite identificar os elementos elétricos equivalentes correspondentes aos fenômenos de polarização do sistema. Os fenômenos de polarização dos materiais metálicos em meios aquosos corrosivos são identificados entre uma centena de kHz até alguns mHz. Ensaios de impedância com frequências abaixo do mHz podem provocar modificações importantes na interface eletrodo/eletrólito, modificando de maneira significativa as condições do sistema.

Os circuitos elétricos equivalentes apresentados no Capítulo 4 podem ser representados por um circuito elétrico equivalente formado por um capacitor (C) ligado em paralelo com um elemento geral Z_f . O elemento C representa o capacitor da dupla camada elétrica na interface eletrodo/eletrólito ou o capacitor do filme passivo, e o elemento geral Z_f representa a impedância referente às reações eletroquímicas do sistema eletrodo-meio aquoso corrosivo (Figura 7.22a).

O elemento geral Z_f representa a impedância de um ou mais elementos elétricos equivalentes, ligados em série e/ou em paralelo, dependendo dos fenômenos de polarização envolvidos na corrosão de materiais ativos ou passivados em meios aquosos. Portanto, o circuito elétrico equivalente apresentado na Figura 7.22a é um modelo simplificado e serve de base para simular os resultados de impedância de materiais ativos ou passivados em meios aquosos.

Quando um potencial alternado ($E_o \times \sin(\omega t)$) é sobreposto ao potencial de corrosão ($E(t) = E_{cor} + E_o \sin(\omega t)$) é necessário adicionar um resistor ôhmico em série com o circuito elétrico equivalente da interface eletrodo/eletrólito por causa da resistência elétrica do eletrólito (R_e) entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência (veja na Equação 4.2). A sobreposição do potencial alternado em torno do potencial de corrosão é realizada para estudos em torno do potencial estacionário do sistema, que é quando a corrente anódica é igual à corrente catódica, em módulo. Quando desejado, o ensaio pode ser realizado em qualquer instante após a imersão do eletrodo de trabalho aplicando-se um potencial alternado em torno do potencial instantâneo (E_{inst}) do material. Também é possível fazer ensaios de impedância eletroquímica pela sobreposição de um potencial alternado em torno de um potencial contínuo (E_c) anódico ou catódico. Por exemplo, aplicação de um potencial alternado em torno de um sobrepotencial

contínuo anódico ($\eta = \eta_a$) ou catódico ($\eta = \eta_c$):

$$E(t) = \eta + E_o \sin(\omega t) \quad (7.42)$$

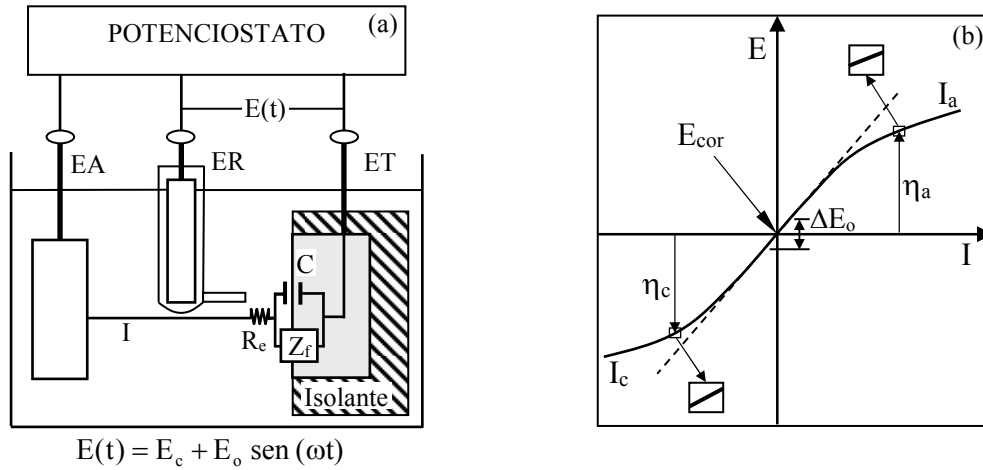


Figura 7.22. Modelo básico simplificado de circuito elétrico equivalente da impedância de materiais ativos ou passivados em meios aquosos (a) e amplitude dos sinais alternados dentro da linearidade (ou pseudolinearidade) entre potencial e corrente (b). Os retângulos mostram a pseudolinearidade entre potencial e corrente para pequenas variações de potencial ou corrente.

A Figura 7.22b mostra que existe uma relação pseudolinear entre o potencial e a corrente na região anódica ou catódica da curva de polarização para pequenas variações dos sinais (retângulos). Isso significa que para pequenas amplitudes do potencial alternado de entrada pode-se considerar que o comportamento elétrico do sistema é aproximadamente linear e pode ser modelizado por meio de equações lineares. Para amplitudes muito baixas (1 mV a 3 mV) o comportamento elétrico do sistema é mais próximo do linear, mas os resultados podem ser influenciados pela instabilidade do sistema.

A Figura 7.22b também mostra que a impedância do sistema depende do potencial contínuo de entrada (E_c da Equação 7.6), pois o sistema eletrodo-eletrólito não segue a lei de Ohm. Portanto, o módulo da impedância depende do potencial contínuo aplicado. Pode-se observar na Figura 7.22b que a inclinação da reta tangente à curva de polarização em $E_c = E_{cor}$ é diferente daquela em $E_c = E_{cor} + \eta_a$ ou em $E_c = E_{cor} + \eta_c$.

As impedâncias dos elementos dos circuitos correspondem a modelos matemáticos usados para simular a impedância de sistemas eletroquímicos. A simulação dos resultados experimentais com circuitos elétricos equivalentes permite identificar e quantificar as constantes dos elementos que compõem o circuito elétrico equivalente do sistema eletrodo-eletrólito. Dessa forma é possível estudar de maneira mais aprofundada os fenômenos de polarização ou os mecanismos de corrosão do sistema.

Os ensaios de impedância realizados em materiais metálicos com uma célula eletroquímica convencional é uma resposta de toda a área da face exposta do eletrodo de trabalho. Medidas pontuais microscópicas podem ser realizadas por meio da espectroscopia de

impedância eletroquímica localizada. Dependendo do sistema eletrodo-eletrólito, medidas localizadas de impedância podem fornecer informações de eventos intermediários do processo de corrosão ou um maior detalhamento dos eventos que ocorrem na parte anódica e/ou na parte catódica do sistema.

7.2.1. Impedância de reações eletroquímicas controladas pela ativação

A impedância de reações eletroquímicas controladas pela ativação está relacionada com a impedância eletroquímica nas áreas ativas da interface eletrodo/eletrólito quando a adsorção de espécies químicas e o transporte de massa no eletrólito não têm influência na corrente elétrica que passa pelas áreas ativas. Isso pode ocorrer em materiais ativos ou nas áreas ativas de materiais parcialmente ativos. Nesses casos, a impedância de reações faradaicas na(s) área(s) ativa(s) depende somente da transferência de cargas na(s) área(s) ativa(s) da interface eletrodo/eletrólito. Portanto, o elemento Z_f da Figura 7.22a é um resistor e o elemento C é o capacitor da dupla camada elétrica (C_{dc}) na interface metal/eletrólito. A impedância do resistor (Z_R) é igual à resistência de transferência de cargas (R_{tc}) na interface metal/eletrólito conforme mostrado na Figura 4.8b. Os resultados de impedância eletroquímica e o circuito elétrico correspondente são equivalentes àqueles da Figura 7.19 ou da Figura 7.21. Esse tipo de circuito equivalente foi proposto por Randles em 1947 [2] e é chamado de circuito equivalente de Randles.

As Figuras 7.23a e 7.23b mostram os resultados do ensaio de impedância eletroquímica do aço AISI 1010 em solução naturalmente aerada de H_2SO_4 1 M à temperatura ambiente. O ensaio foi feito entre 100 kHz e 100 mHz com amplitude do potencial senoidal de 5 mV ($E_o = 5$ mV) em torno do potencial instantâneo do material ($E_{inst} = E_{cor}$), 12 min após a imersão (veja na Figura 3.18a):

$$E(t) = E_{inst} + (5 \text{ mV}) \sin(\omega t) \quad (7.43)$$

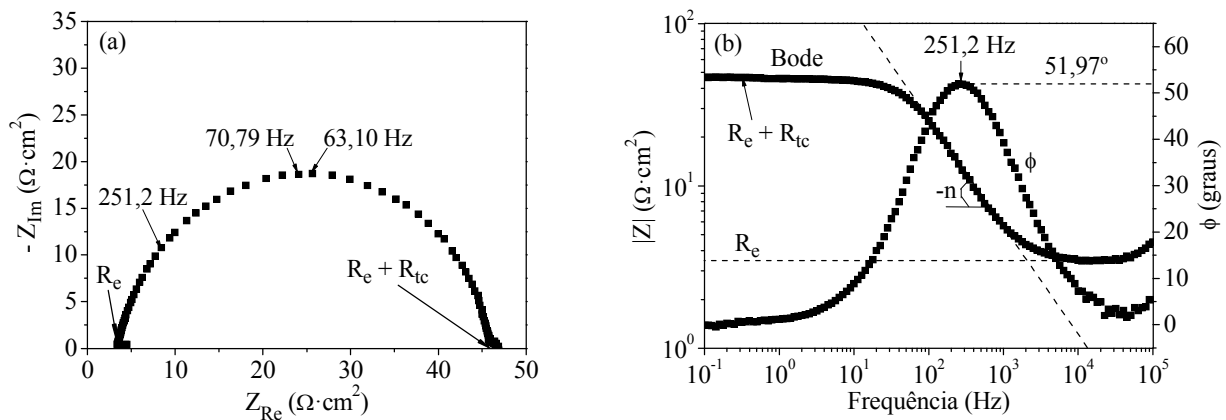


Figura 7.23. Diagramas de Nyquist (a), de Bode e do ângulo de fase (b) do aço AISI 1010 doze minutos após a imersão em solução naturalmente aerada de H_2SO_4 1 M à temperatura ambiente.

Em uma primeira aproximação os resultados podem ser representados pelo circuito elétrico equivalente da Figura 7.24b, onde R_e é a resistência elétrica do eletrólito, C_{dc} é a capacitância da dupla camada elétrica e R_{tc} é a resistência de transferência de cargas na interface metal/eletrólito. As resistências R_e e R_{tc} são equivalentes às resistências R_1 e R_2 da Figura 7.19 (ou 7.21), respectivamente. Esses valores, obtidos diretamente do diagrama de Nyquist ou do diagrama de Bode, são de aproximadamente $3,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e $43,0 \Omega \cdot \text{cm}^2$, respectivamente. A resistência de transferência de cargas é igual ao módulo da impedância entre os dois patamares no diagrama de Bode ou ao valor da parte real entre o início e o final do arco no diagrama de Nyquist ($46,5 - 3,5 = 43,0 \Omega \cdot \text{cm}^2$). A resistência de polarização (R_p) compensada corresponde, então, ao valor de R_{tc} que é igual a $43,0 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

No ensaio com corrente contínua a resistência de polarização não compensada do aço AISI 1010 doze minutos após a imersão em solução naturalmente aerada de H_2SO_4 1 M à temperatura ambiente (Figura 5.10) é igual a $R_{tc} + R_e$ ($R_p = R_{tc} + R_e$).

A vantagem do ensaio de impedância eletroquímica é que a resistência do eletrólito pode ser eliminada da resistência total do sistema diretamente dos resultados experimentais de impedância. Em eletrólitos de alta condutividade elétrica o valor de R_e é desprezível. Por outro lado, em eletrólitos de baixa condutividade o valor de R_e pode provocar um erro significativo no valor da resistência de polarização se a resistência do eletrólito não for compensada.

Com os valores das constantes de Tafel da Figura 5.7 pode-se calcular a densidade de corrente de corrosão do aço AISI 1010 em solução de H_2SO_4 1 M para o tempo de doze minutos de imersão com a Equação 5.16 ($i_{\text{cor}} = B/R_{tc}$). Neste caso, a cinética de corrosão depende do tamanho do arco na parte real do diagrama de Nyquist. Um aumento ou diminuição do arco com o tempo leva, conseqüentemente, a uma menor ou maior taxa de corrosão, respectivamente (veja na Figura 7.45). **Portanto, do ponto de vista reacional o arco resistivo-capacitivo no diagrama de Nyquist da Figura 7.23a significa que a cinética de corrosão é controlada pela ativação.**

A capacitância de um capacitor ideal da interface metal/eletrólito pode ser calculada com a frequência do ponto máximo da impedância imaginária do diagrama de Nyquist (f_m) e com a resistência R_{tc} por meio da Equação 7.35:

$$C_{dc} = \frac{1}{2\pi f_m R_{tc}} \quad (7.44)$$

O valor de f_m da Figura 7.23a fica entre 63,10 Hz e 70,79 Hz. O valor da capacitância, calculado com essas duas frequências, é de $58,66 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ e $52,28 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$, respectivamente. A capacitância também pode ser calculada por regressão linear da reta capacitiva experimental do diagrama de Bode por meio da Equação 7.25. Para um capacitor ideal o coeficiente angular (n) da reta capacitiva é -1 . Tendo em vista que o capacitor da dupla camada elétrica não se comporta como um capacitor ideal, o coeficiente angular, em módulo, é inferior a 1 e depende de cada sistema.

Para calcular manualmente a capacitância por meio da Equação 7.25 pode-se encontrar o valor do módulo da impedância para $f = 1$ Hz por extrapolação da reta capacitiva do diagrama de bode. Assim, a capacitância pode ser facilmente calculada substituindo os valores de $|Z|$ e f na Equação 7.25, pois $\log(1) = 0$. O outro método consiste em determinar o valor do coeficiente angular (n) da reta capacitiva do diagrama de Bode. Em seguida, com um ponto da reta pode-se calcular a capacitância com a Equação 7.25.

Existem programas de computador que simulam os resultados experimentais de impedância eletroquímica com circuitos elétricos equivalentes. Os resultados experimentais simulados com o circuito $R_e(R_{tc}C_{dc})$ forneceram os seguintes valores: $R_e = 3,77 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $R_{tc} = 41,18 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e $C_{dc} = 48,10 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$. São resultados simulados que foram obtidos considerando elementos elétricos equivalentes ideais (Figura 7.24b).

Pode-se observar no diagrama de Nyquist da Figura 7.24a que os resultados experimentais apresentaram um arco mais achatado do que aqueles simulados com o circuito elétrico da Figura 7.24b. Isso acontece porque o capacitor formado pela dupla camada elétrica não se comporta como um capacitor ideal. Esse comportamento é atribuído à distribuição não uniforme da corrente na superfície do eletrodo de trabalho devido aos defeitos estruturais e às heterogeneidades de ordem química/metalúrgica e morfológica (rugosidade/porosidade) da superfície do eletrodo. O capacitor de Helmholtz é um modelo aproximado da dupla camada elétrica na interface eletrodo/eletrolito. Os valores de ε , L e A da Equação 4.41 podem ser alterados significativamente durante o processo de corrosão.

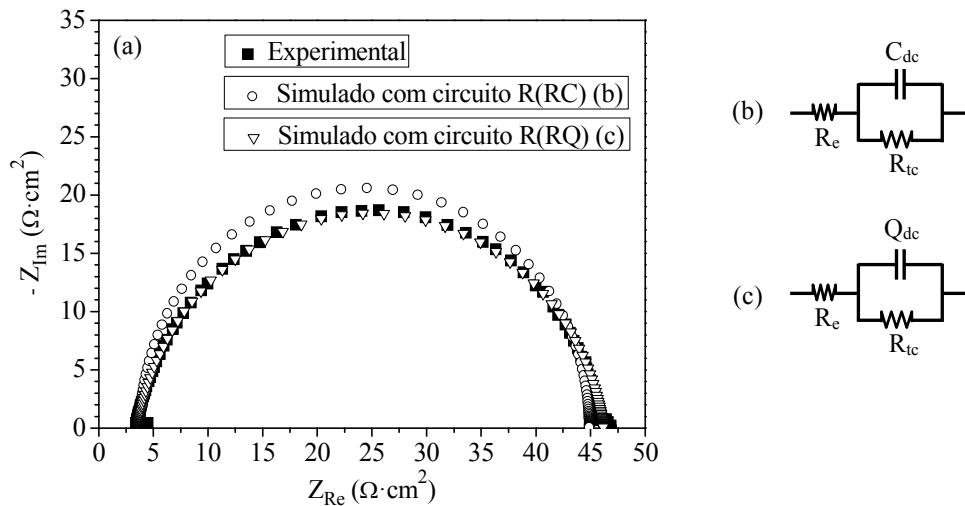


Figura 7.24. Resultados experimentais da Figura 7.23a simulados com um circuito R(RC) e com um circuito R(RQ).

Brug *et al.* [3] desenvolveram uma equação matemática que permite calcular a impedância dos elementos básicos do circuito elétrico equivalente de um sistema eletroquímico, chamado de elemento de fase constante (*Constant Phase Element – CPE*). O elemento de fase constante é um elemento fictício do circuito elétrico equivalente usado para simular os resultados de impedância de sistemas eletroquímicos. Na literatura muitas vezes é usado o termo

admitância ao invés de impedância. A admitância é o inverso da impedância. A equação geral da impedância do elemento de fase constante (Z_{CPE}) é a seguinte [3]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_o(j\omega)^n} = \frac{1}{Y_o\omega^n} [\cos(n\pi/2) - j\sin(n\pi/2)] \quad (7.45)$$

onde Y_o é uma constante do CPE, j é o número imaginário, ω é a frequência, n é o fator de potência do CPE ($-1 \leq n \leq 1$) e $n\pi/2 = \alpha$ é o ângulo de fase do CPE (rad), valor constante do elemento no circuito elétrico equivalente.

Dependendo do valor de n o elemento de fase constante da Equação 7.45 pode assumir a função de diferentes elementos elétricos: capacitor, indutor ou resistor.

Quando $n = 1$ ($\alpha = \pi/2$ rad = 90°) o CPE pode ser interpretado como um capacitor elétrico ideal, onde $Y_o = C$ na Equação 7.45. Assim, a impedância do CPE corresponde à impedância de um capacitor elétrico ideal no plano complexo ($Z_{CPE} = Z_C = -j1/(\omega C)$).

Tendo em vista que o capacitor da dupla camada elétrica na interface eletrodo/eletrolito não se comporta como um capacitor ideal, o valor de n fica entre 0,5 e 1, e Y_o corresponde a uma pseudocapacitância da dupla camada elétrica, Q_{dc} ($Y_o = Q_{dc}$), com unidade $\Omega^{-1} \cdot s^n = \Omega^{-1} \cdot s \cdot s^{n-1} = F \cdot s^{n-1}$ para potencial em volts (V) e corrente em amperes (A) ou $\Omega^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot s^n = F \cdot cm^{-2} \cdot s^{n-1}$ para potencial em volts e densidade de corrente em $A \cdot cm^{-2}$.

Para um capacitor elétrico equivalente não ideal da dupla camada elétrica na interface eletrodo/eletrolito, a Equação 7.25 pode ser representada pela Equação 7.46, onde n é o valor em módulo do coeficiente angular da reta capacitiva do diagrama de Bode.

$$\log|Z| = \log\left(\frac{1}{2\pi Q_{dc}}\right) - n \log f \quad (7.46)$$

Para $n = -1$ na Equação 7.45 ($\alpha = -\pi/2$ rad = -90°) o elemento de fase constante assume a função de um indutor elétrico ideal, onde $1/Y_o = L$. A impedância do CPE corresponde à impedância de um indutor ideal no plano complexo ($Z_{CPE} = Z_L = j\omega/Y_o = j\omega L$). O valor de n para o indutor elétrico equivalente não ideal de sistemas eletroquímicos fica entre $-0,5$ e -1 e a pseudoindutância (Q_L), $Q_L = 1/Y_o$, fica com unidade $\Omega \cdot s^n$ (ou $F^{-1} \cdot s^{n+1}$) para potencial em volts e corrente em amperes, ou $\Omega \cdot cm^2 \cdot s^n$ ($F^{-1} \cdot cm^2 \cdot s^{n+1}$) para potencial em volts e densidade de corrente em $A \cdot cm^{-2}$, onde o n usado nas unidades é o valor em módulo do coeficiente angular da reta indutiva do diagrama de Bode.

De acordo com a Equação 7.28, o módulo da impedância de um indutor não ideal pode ser representado pela Equação 7.47, onde o n corresponde ao valor em módulo do coeficiente angular da reta indutiva do diagrama de Bode.

$$\log|Z| = \log(2\pi Q_L) + n \log f \quad (7.47)$$

Para $n = 0$ na Equação 7.45 ($\alpha = 0^\circ$) a impedância do elemento de fase constante corresponde à impedância de um resistor ($Z_{CPE} = Z_R = R$), onde $R = 1/Y_0$.

A Figura 7.24 mostra os resultados de impedância da Figura 7.23a simulados com um circuito R(RC) e com um circuito R(RQ). Os resultados simulados com um pseudocapacitor (Q_{dc}) ficaram mais próximos dos pontos experimentais do que com um capacitor ideal C . A simulação dos resultados experimentais com o CPE teve como resultado: $R_e = 3,59 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $R_{tc} = 42,68 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $Y_0 = Q_{dc} = 95,89 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$ e $n = 0,908$. O n é o valor em módulo do coeficiente angular da reta capacitiva do diagrama de Bode da Figura 7.23b.

7.2.2. Impedância de reações eletroquímicas controladas pela ativação-difusão

Quando a corrente elétrica que passa por áreas ativas da interface metal/eletrólito é influenciada pela difusão, a impedância de reações faradaicas nessas áreas depende da ativação e da difusão, na ausência de efeitos devido à adsorção – quando a adsorção de espécies químicas não tem influência na corrente elétrica. Neste caso, o elemento Z_f do circuito elétrico equivalente da interface metal/eletrólito (Figura 7.22a) é composto por dois elementos em série (Figura 7.25): pelo elemento de transferência de cargas (R_{tc}) na interface metal/eletrólito e pelo elemento de difusão (Z_d). Para um capacitor ideal, o elemento C da Figura 7.22a corresponde ao capacitor da dupla camada elétrica (C_{dc}) na interface metal/eletrólito. Quando o capacitor não se comporta como um capacitor ideal ele pode ser substituído por um pseudocapacitor da dupla camada elétrica (Q_{dc}).

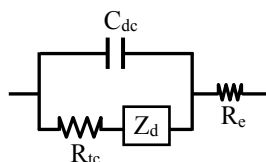


Figura 7.25. Circuito elétrico equivalente de áreas ativas da interface metal/eletrólito para o caso de capacitor ideal e de impedância de reações faradaicas controladas pela ativação-difusão.

A impedância de difusão dos sistemas eletroquímicos depende do transporte de massa no eletrólito. Quando o transporte de massa no eletrólito ocorre por difusão e convecção a impedância de difusão segue o modelo de Nernst e quando não há convecção no eletrólito a impedância de difusão segue o modelo de Warburg. Em ambos os modelos a migração é desprezada.

As impedâncias de Warburg e de Nernst podem ser calculadas para um eletrodo metálico puro (M) e de superfície plana em um sistema reversível eletrodo-eletrólito. Quando a transferência de cargas da reação reversível ($ne + M^{n+} = M$) é mais rápida do que o transporte de massa no eletrólito, ocorre formação de gradiente de concentração do reagente para sobrepotencial catódico (veja na Figura 4.11a) ou do produto da reação para sobrepotencial anódico (veja na Figura 4.11b). De acordo com a Equação 3.23 o potencial elétrico depende da atividade dos íons metálicos na superfície do eletrodo (no eletrólito rente ao eletrodo). Isso

significa que no estado estacionário da reação parcial, ou para um sobrepotencial catódico ou anódico constante, a concentração do reagente ou do produto na superfície do eletrodo é constante, respectivamente.

A Figura 7.26 mostra a concentração (c) de íons metálicos nas proximidades da interface eletrodo/eletrólito para um sobrepotencial anódico constante. Para baixas concentrações a atividade de uma espécie pode ser substituída pela sua concentração na Equação 3.23:

$$E_{st} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln(c_s) \quad (7.48)$$

onde E_{st} é o potencial estacionário (constante) e c_s é a concentração da espécie na superfície do eletrodo (no eletrólito rente ao eletrodo).

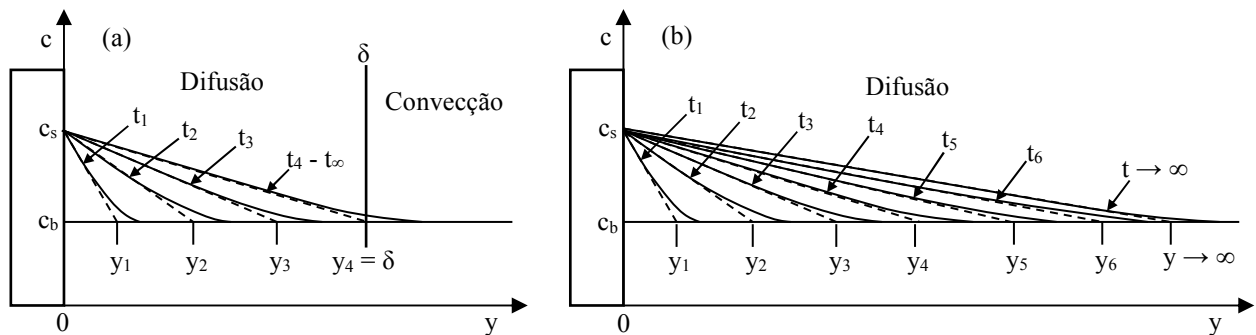


Figura 7.26. Evolução do gradiente de concentração de íons metálicos com o tempo (t) e com a distância (y) da superfície do eletrodo durante um sobrepotencial anódico constante em presença de convecção (a) e na ausência de convecção no eletrólito (b), onde c = concentração de íons metálicos, c_s = concentração na superfície do eletrodo e c_b = concentração no interior do eletrólito.

Com o tempo o produto da reação se difunde em direção ao interior do eletrólito. Isso faz com que haja uma evolução do gradiente de concentração com o tempo (t) e com a distância (y) da superfície do eletrodo. A Figura 7.26a mostra a evolução do gradiente de concentração em presença de convecção (modelo de Nernst) e a Figura 7.26b mostra a evolução do gradiente de concentração na ausência de convecção no eletrólito (modelo de Warburg).

No modelo de Nernst a distância y de difusão é no máximo igual à espessura da camada de difusão de Nernst (δ) enquanto que no modelo de Warburg a distância de difusão é ilimitada. No modelo de Nernst as espécies são transportadas por convecção para distâncias superiores a δ . Quando não há convecção no meio aquoso o gradiente de concentração não atinge um valor estacionário, pois a distância de difusão aumenta ilimitadamente como mostra a Figura 7.26b. Por causa dessas condições a **impedância de Warburg é chamada de impedância de difusão em camada semi-infinita** e a **impedância de Nernst é chamada de impedância de difusão em camada finita**.

De acordo com a Equação 4.21, a corrente anódica ($I(t)$) na interface eletrodo/eletrólito

da Figura 7.26 é diretamente proporcional ao gradiente de concentração do produto da reação:

$$I(t) = AnFD \frac{\Delta c}{y(t)} = AnFD \frac{c_s - c_b}{y(t)} \quad (7.49)$$

onde A é a área da face exposta do eletrodo, n é o número de elétrons da reação ($M \rightarrow M^{n+} + ne$), F é a constante de Faraday, D é o coeficiente de difusão dos íons M^{n+} , c_s é a concentração de M^{n+} na superfície do eletrodo, c_b é a concentração inicial de M^{n+} no eletrólito e $y(t)$ é a distância de difusão do produto da reação anódica com o tempo.

A evolução da corrente na interface eletrodo/eletrólito (Equação 7.49) pode ser representada graficamente em função da distância de difusão ou do tempo de difusão. O gráfico é construído plotando-se a corrente (ou a densidade de corrente, $i(t) = I(t)/A$), calculada por meio da Equação 7.49 com os gradientes de concentração da Figura 7.26a ou 7.26b, em função das respectivas distâncias de difusão $y(t)$ ou dos respectivos tempos de difusão $t(y)$ dos gradientes de concentração da Figura 7.26a ou 7.26b, respectivamente.

A Figura 7.27 mostra em forma esquemática a curva de relaxação da corrente na interface eletrodo/eletrólito em função do tempo de dissolução de metal. Em presença de convecção no eletrólito (modelo de Nernst) a corrente atinge um valor estacionário para $y(t) = \delta$ ($t \geq t_4$ na Figura 7.26a). A curva de relaxação da corrente é similar ao decaimento exponencial da corrente durante a carga/descarga do capacitor da Figura 7.18a.

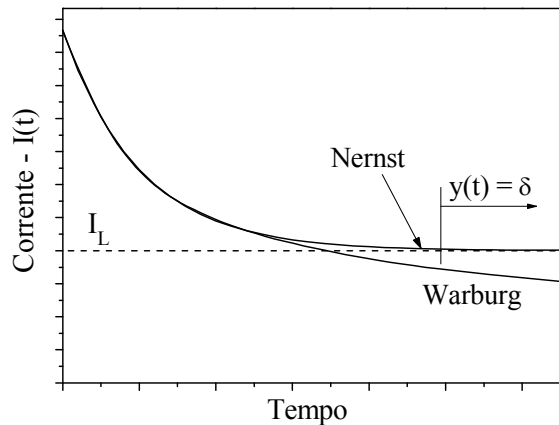


Figura 7.27. Curva de relaxação da corrente na interface eletrodo/eletrólito devido à difusão de íons metálicos dissolvidos durante o sobrepotencial anódico da Figura 7.26.

Para $y(t) = \delta$, a corrente atinge um valor limite em presença de convecção ($I(t) = I_L = AnFD(c_s - c_b)/\delta$) enquanto que na ausência de convecção a corrente diminui ilimitadamente com o tempo porque a distância de difusão não atinge um valor limite. Por consequência, na ausência de convecção a impedância de difusão aumenta com o tempo sem atingir um valor limite enquanto que em presença de convecção a impedância de difusão atinge um valor limite quando $I(t) = I_L$. Sempre que a cinética da reação eletroquímica é controlada pela

difusão ocorre esse decaimento da corrente, independentemente se a cinética da reação é controlada pela difusão de um produto ou de um reagente. A Equação 4.21 é válida para qualquer situação.

Quando é feito um ensaio de impedância com a aplicação de um potencial senoidal de baixa amplitude em torno do potencial estacionário E_{st} da Figura 7.26, a variação de concentração, devida à modulação do sinal, se sobrepõe ao gradiente de concentração preexistente. O potencial (E) e a concentração (c) variam a cada instante de acordo com a relação de Nernst:

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln(c) \quad (7.50)$$

A variação máxima do potencial E com relação ao potencial estacionário E_{st} é igual ao potencial da Equação 7.50 menos o potencial da Equação 7.48:

$$E - E_{st} = \Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c}{c_s} = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{c - c_s + c_s}{c_s} \right) = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\Delta c}{c_s} + 1 \right) \quad (7.51)$$

onde $\Delta c = c - c_s$.

Para pequenas variações de concentração durante o ensaio, a Equação 7.51 pode ser linearizada:

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \frac{\Delta c}{c_s} \quad (7.52)$$

A variação de concentração Δc está relacionada com a variação do potencial ΔE aplicado em torno do potencial estacionário do eletrodo. Uma variação senoidal do potencial também gera uma variação senoidal da concentração na camada de difusão preexistente. Isolando Δc da Equação 7.52 e para uma variação do potencial conforme a Equação 7.30, $\Delta E = E_o e^{(j\omega t)}$, tem-se que:

$$\Delta c = \frac{nFc_s}{RT} E_o e^{(j\omega t)} \quad (7.53)$$

Para calcular a impedância de difusão é necessário resolver a segunda equação de Fick, que descreve a evolução da variação da concentração (Δc) provocada pelo potencial alternado:

$$\frac{\partial \Delta c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Delta c}{\partial y^2} \quad (7.54)$$

O termo antes da igualdade da equação de Fick (Equação 7.54) se refere à evolução da variação da concentração com o tempo e o termo depois da igualdade descreve a evolução da variação da concentração em função da distância do eletrodo.

7.2.2.1. Impedância de difusão em camada semi-infinita

A impedância de difusão de Warburg para camada de difusão semi-infinita é calculada com as seguintes condições de contorno (duas condições limites) [4]: variação da concentração igual a zero ($\Delta c = 0$) em $y = \infty$ (veja na Figura 7.26b) e $\Delta i = nFD \frac{\partial \Delta c}{\partial y}$ em $y = 0$, onde i é a densidade de corrente (I/A), n é o número de elétrons da reação, F é a constante de Faraday e D é o coeficiente de difusão do produto da reação $M \rightarrow M^{n+} + ne$ (Figura 7.26b). A resolução da equação de Fick (Equação 7.54) com essas condições de contorno tem como resultado [4]:

$$\Delta c = \frac{\Delta i}{nF(j\omega D)^{1/2}} \quad (7.55)$$

Substituindo Δc da Equação 7.55 na Equação 7.52 e isolando o termo $\Delta E/\Delta i$ tem-se a impedância de difusão de Warburg, ou a impedância do elemento de difusão de Warburg, para camada de difusão semi-infinita (Z_w):

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{RT}{n^2 F^2 c_s (\omega D)^{1/2}} \frac{1}{j^{1/2}} = Z_w \quad (7.56)$$

Aplicando a identidade matemática $1/(j^{1/2}) = 1/(2^{1/2}) - j/(2^{1/2})$ na Equação 7.56 fica mais fácil de ver que a impedância de difusão de Warburg para camada de difusão semi-infinita é composta de uma parte real e de uma parte imaginária capacitiva:

$$Z_w = \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} - j \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} \quad (7.57)$$

onde ω é a frequência em $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$ e σ é o coeficiente de Warburg do transporte de massa por difusão, com unidade $\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1/2}$ para densidade de corrente em $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$:

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 \sqrt{2D}} \frac{1}{c_s} (\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1/2}) \quad (7.58)$$

onde D é o coeficiente de difusão do produto e c_s é a concentração do produto da reação na superfície do eletrodo (rente ao eletrodo).

Para o reagente da reação reversível ($ne + M^{n+} = M$) o gradiente de concentração fica

invertido na Figura 7.26 e a corrente na superfície do eletrodo fica com sinal negativo (corrente catódica). Contudo, a equação final da impedância de difusão de Warburg do reagente é igual àquela do produto da reação. Desta forma, a Equação 7.57 também é válida para reação eletroquímica controlada pela difusão de um reagente, onde D é o coeficiente de difusão do reagente e c_s é a concentração do reagente na superfície do eletrodo.

Para um sistema do tipo $B_{ox} + ne = B_{red}$ o coeficiente de Warburg corresponde à soma do coeficiente de Warburg da espécie oxidada (σ_{ox}) com aquele da espécie reduzida (σ_{red}), em $\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1/2}$ para densidade de corrente em $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ [4]:

$$\sigma = \sigma_{ox} + \sigma_{red} = \frac{RT}{n^2 F^2 \sqrt{2}} \left(\frac{1}{\sqrt{D_{ox}} c_{ox,s}} + \frac{1}{\sqrt{D_{red}} c_{red,s}} \right) (\Omega \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1/2}) \quad (7.59)$$

na qual D_{ox} , D_{red} , $c_{ox,s}$ e $c_{red,s}$ representam o coeficiente de difusão e a concentração na superfície do eletrodo, no potencial estacionário, da espécie B no estado oxidado (ox) e no estado reduzido (red), respectivamente.

Pode-se observar na Equação 7.57 que a parte real da impedância é igual à parte imaginária. No Diagrama de Nyquist a impedância de difusão em camada semi-infinita forma uma linha reta com inclinação de 45° no primeiro quadrante do plano complexo $-Z_{Im}$ versus Z_{Re} . A impedância de difusão em camada semi-infinita também é chamada de impedância de difusão linear semi-infinita por causa desse comportamento da impedância em eletrodos de superfície plana. A impedância de difusão em camada semi-infinita não atinge um valor limite porque a distância de difusão aumenta ilimitadamente e, por consequência, a corrente tende a diminuir ilimitadamente como pode ser observado nas Figuras 7.26b e 7.27.

Quando a difusão não tem influência na corrente elétrica a impedância de difusão é desprezível. A impedância de reações faradaicas é somente devida à ativação – **a cinética reacional na interface metal/eletrólito é controlada pela ativação e a impedância forma um arco resistivo-capacitivo no diagrama de Nyquist**. Quando a corrente elétrica é limitada somente pela difusão em camada semi-infinita, ou a impedância de transferência de cargas é desprezível, a impedância total do sistema é somente devida à difusão em camada semi-infinita – **a cinética reacional na interface metal/eletrólito é controlada pela difusão em camada semi-infinita e a impedância forma uma reta inclinada no diagrama de Nyquist**. Quando a impedância de reações faradaicas é devida à ativação-difusão em camada semi-infinita a impedância da interface metal/eletrólito apresenta um arco seguido por uma reta inclinada a baixas frequências no diagrama de Nyquist. **Esse comportamento da impedância no plano complexo significa que a cinética reacional na interface metal/eletrólito é controlada pela ativação-difusão em camada semi-infinita**.

A Figura 7.28 mostra os diagramas de impedância em forma esquemática do circuito elétrico equivalente da Figura 7.25 onde o elemento Z_d corresponde ao elemento de difusão de Warburg para camada de difusão semi-infinita (W). Para frequências entre ω_C e ω_B (altas frequências) a corrente passa pelo resistor e pelo capacitor (circuito RC). Nessas frequências, a

impedância do elemento de difusão de Warburg é nula (funciona como curto circuito da corrente). Entre ω_B e ω_A (baixas frequências) a impedância do capacitor é muito alta e a corrente passa pelo resistor R_{tc} e pelo elemento de difusão de Warburg. Evidentemente que na frequência ω_B a corrente não cessa de passar instantaneamente pelo capacitor e que a impedância do elemento de difusão deixa de ser nula instantaneamente como mostra a linha tracejada na Figura 7.28a. Para frequências próximas de ω_B ainda tem passagem de corrente pelo capacitor (frequências inferiores a ω_B) e a impedância do elemento de difusão inicia em frequências superiores a ω_B de modo que a impedância do capacitor, do resistor e do elemento de difusão se somam para frequências intermediárias tendo como resultado a curva formada pelos símbolos circulares pretos na Figura 7.28a.

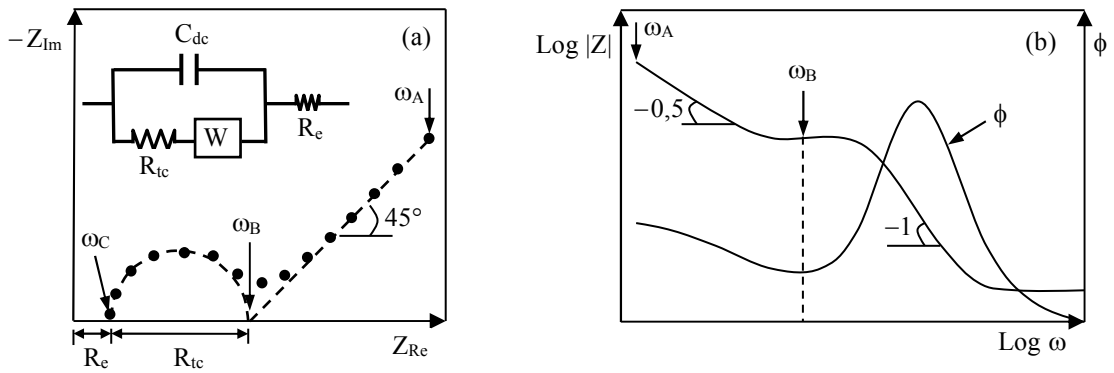


Figura 7.28. Diagramas de impedância em forma esquemática do circuito elétrico equivalente da Figura 7.25 utilizando o elemento de difusão de Warburg para camada de difusão semi-infinita (W), conforme circuito inserido na Figura 7.28a: diagrama de Nyquist (a) e diagramas de Bode e do ângulo de fase (b).

Na prática existem duas configurações para o elemento de difusão de Warburg, conforme mostram as Figuras 7.29a e 7.29b. No circuito da Figura 7.29a o elemento de Warburg está em paralelo com o capacitor enquanto que no circuito da Figura 7.29b o elemento de Warburg está em série. A simulação dos resultados experimentais com os dois circuitos elétricos equivalentes fornece praticamente os mesmos valores das constantes dos elementos.

As Figuras 7.29c e 7.29d mostram os resultados de impedância do circuito elétrico equivalente (a) ou (b) da Figura 7.29 calculados para $R_e = 0,67 \, \Omega$, $R_{tc} = 48,22 \, \Omega$, $C_{dc} = 9,50 \times 10^{-5} \, F$ e $\sigma = 13,10 \, \Omega \cdot s^{-1/2}$. Os gráficos de impedância são os mesmos, independentemente do circuito.

No diagrama de Bode a impedância de difusão de Warburg para camada de difusão semi-infinita corresponde a uma reta com coeficiente angular de $-0,5$ (Figura 7.28b). Uma reta com coeficiente angular de $-0,5$ no diagrama de Bode é igual a $n = 0,5$ na Equação 7.45:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_o(j\omega)^{0,5}} = \frac{1}{Y_o}(j\omega)^{-0,5} \quad (7.60)$$

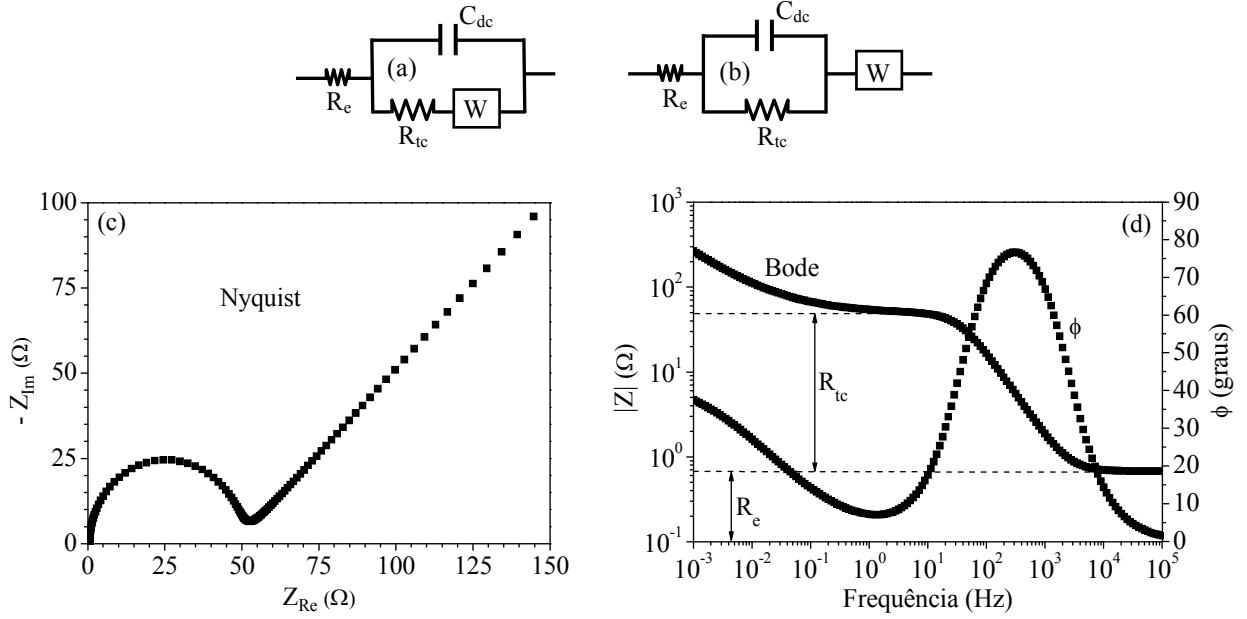


Figura 7.29. Circuito elétrico equivalente com o elemento de difusão de Warburg em paralelo (a) ou em série (b) com o capacitor e resposta da impedância do circuito (a) ou (b) calculada para $R_e = 0,67 \Omega$, $R_{tc} = 48,22 \Omega$, $C_{dc} = 9,50 \times 10^{-5} F$ e $\sigma = 13,10 \Omega \cdot s^{-1/2}$ (c, d).

A Equação 7.60 mostra que o CPE também pode assumir a função do elemento de difusão de Warburg para camada de difusão semi-infinita, onde $Y_o = W$ é a constante do elemento de difusão de Warburg ($\Omega^{-1} \cdot s^{1/2}$ para I em amperes (A) ou $\Omega^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot s^{1/2}$ para i em $A \cdot cm^{-2}$).

De acordo com a Equação 7.45, para $n = 0,5$ o ângulo de fase do CPE é de 45° ($\cos 45^\circ = \sin 45^\circ = 0,707 = 1/\sqrt{2}$). Substituindo Y_o por W e os valores de cosseno e de seno na Equação 7.45 tem-se que:

$$Z_{CPE} = Z_w = \frac{0,707}{W\omega^{1/2}} - j \frac{0,707}{W\omega^{1/2}} = \frac{1}{\sqrt{2}W\omega^{1/2}} - j \frac{1}{\sqrt{2}W\omega^{1/2}} \quad (7.61)$$

onde $\frac{0,707}{W} = \frac{1}{\sqrt{2}W} = \sigma (\Omega \cdot cm^2 \cdot s^{-1/2})$ corresponde ao coeficiente de Warburg (σ) para densidade de corrente em $A \cdot cm^{-2}$.

Nos ensaios de impedância o símbolo W é usado para designar o elemento ou a constante do elemento de difusão de Warburg. De acordo com os diagramas de impedância das Figuras 7.29c e 7.29d, o valor da constante W , do elemento de difusão de Warburg, é igual a $5,4 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot s^{1/2}$.

Na prática o elemento W do circuito elétrico equivalente do sistema eletrodo-eletrólito não se comporta como um elemento ideal. Dessa forma, os resultados experimentais de impedância são simulados com um pseudoelemento de difusão de Warburg:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q_{dif} (j\omega)^n} = \frac{1}{Q_{dif}} (j\omega)^{-n} \quad (7.62)$$

na qual Q_{dif} é a pseudoconstante do pseudoelemento de difusão de Warburg ($\Omega^{-1} \cdot s^n$ para I em amperes (A) ou $\Omega^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot s^n$ para i em $A \cdot cm^{-2}$) e n é o fator de potência do pseudoelemento de difusão de Warburg para camada de difusão semi-infinita.

A vantagem de simular os resultados com o CPE é que ele permite calcular a impedância de difusão de Warburg para camada de difusão semi-infinita para qualquer valor de n entre 0 e 1 (Equação 7.62), ao contrário do modelo de Warburg da Equação 7.57 ou da Equação 7.61 onde somente é possível simular resultados experimentais com n igual a 0,5.

O valor de n do pseudoelemento de difusão de Warburg depende de cada sistema eletrodo-eletrólito e pode ficar mais ou menos próximo de 0,5. Ele pode ser obtido calculando-se o coeficiente angular, em módulo, da reta a baixas frequências do diagrama de Bode (Figura 7.28b). Deve-se tomar o cuidado para não confundir o n do pseudoelemento de difusão, com o n do pseudocapacitor ou com o n do pseudoindutor na Equação 7.45. Pode-se usar a notação n_{dif} para o pseudoelemento de difusão (Q_{dif}), n_{dc} para o pseudocapacitor da dupla camada elétrica (Q_{dc}), n_f para o pseudocapacitor do filme passivo (Q_f) e n_L para o pseudoindutor (Q_L) quando os resultados são simulados com o CPE (Equação 7.45).

Nos ensaios de impedância também são usados os mesmos símbolos para mencionar o elemento ou a constante do elemento: C para capacitor ou capacitância, L para indutor ou indutância, R para resistor ou resistência, Q_{dc} para pseudocapacitor ou pseudocapacitância da dupla camada elétrica, Q_f para pseudocapacitor ou pseudocapacitância do filme passivo, Q_L para pseudoindutor ou pseudoindutância, W para o elemento ou a constante do elemento de difusão de Warburg, e Q_{dif} para o pseudoelemento ou a pseudoconstante do elemento de difusão de Warburg.

A Figura 7.30 mostra os resultados experimentais e simulados da impedância do aço inoxidável AISI 304 trinta minutos após a imersão em solução de aerada de H_2SO_4 0,5 M a 40 °C [5]. Os resultados experimentais foram simulados com o circuito inserido na Figura 7.30, onde R_e é a resistência do eletrólito, R_{tc} corresponde à resistência de transferência de cargas, Q_{dc} é a pseudocapacitância da dupla camada elétrica na interface eletrodo/eletrólito e Q_{dif} é a pseudoconstante do pseudoelemento de difusão de Warburg para camada de difusão semi-infinita.

A simulação com o circuito elétrico equivalente da Figura 7.30 forneceu os seguintes resultados [5]: $R_e = 2,65 \Omega \cdot cm^2$, $R_{tc} = 140,30 \Omega \cdot cm^2$, $Q_{dc} = 3,59 \times 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot s^n$, $n_{dc} = 0,81$ (pseudocapacitor), $Q_{dif} = 4,98 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot cm^{-2} \cdot s^n$ e $n_{dif} = 0,63$ (pseudoelemento de difusão). Pode-se observar que o valor de n do pseudoelemento de difusão (n_{dif}) é maior do que o valor ideal (0,5), indicando que o pseudoelemento de difusão de Warburg apresenta impedância capacitiva maior do que a resistiva.

A Figura 7.30 mostra que a impedância forma um arco aberto e deformado de modo que não é possível determinar com precisão os valores das constantes dos elementos elétricos equivalentes por leitura direta dos resultados no diagrama de Nyquist. Para determinar

corretamente os valores das constantes dos elementos é necessário simular os resultados experimentais com circuitos elétricos equivalentes.

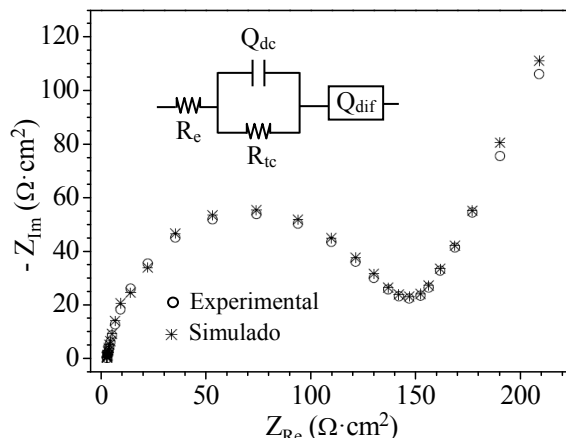


Figura 7.30. Resultados experimentais e simulados da impedância do aço inoxidável AISI 304 30 min após a imersão em solução deaerada de H_2SO_4 0,5 M a 40 °C [5].

7.2.2.2. Impedância de difusão em camada finita

Os modelos de impedância de difusão em camada finita consideram a influência da convecção no transporte de massa: $\Delta c = 0$ em $y = \delta$ conforme Figura 7.26a. Essa é a diferença básica nas condições de contorno com relação ao modelo de impedância de Warburg para camada de difusão semi-infinita. Em presença de camada de difusão finita (difusão em camada finita) duas situações podem ser consideradas na fronteira (limite) da camada de difusão, em $y = \delta$ [4]:

1. O transporte de massa da espécie limitante da cinética da reação parcial correspondente é possível através da fronteira da camada de difusão de Nernst: $\Delta c = 0$ em $y = \delta$, mas $\frac{\partial \Delta c}{\partial y} \neq 0$ em $y = \delta$.
2. Não há transporte de massa da espécie limitante da cinética da reação parcial correspondente através da fronteira da camada de difusão de Nernst: $\Delta c = 0$ e $\frac{\partial \Delta c}{\partial y} = 0$ em $y = \delta$.

Na primeira situação a fronteira da camada de difusão de Nernst é chamada de transmissiva (ou condutiva) e na segunda de reflexiva. A impedância com fronteira reflexiva é observada em polímeros condutores e em eletrodos porosos [6,7].

A impedância de Nernst é calculada de maneira similar à impedância de Warburg para camada de difusão semi-infinita, mas considerando camada de difusão finita. A impedância do elemento de difusão de Nernst para fronteira transmissiva é calculada com a seguinte equação para um reagente ou produto [8]:

$$Z_N = R_N \frac{\tanh \sqrt{j\omega\tau_d}}{\sqrt{2\omega\tau_d}} (1 - j) \quad (7.63)$$

na qual $\tau_d = \delta^2/D$ é a constante de tempo de difusão da espécie (produto/reagente), ω é a frequência em $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$, j é o número imaginário, \tanh é a tangente hiperbólica e R_N é o coeficiente de Nernst da impedância de difusão do produto/reagente (em Ω para I em amperes ou em $\Omega\cdot\text{cm}^2$ para i em $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$) [8]:

$$R_N = \frac{RT\delta}{n^2F^2Dc_s} = \frac{\sqrt{2}\sigma\delta}{D^{1/2}} = \sigma\sqrt{2\tau_d} \quad (\Omega\cdot\text{cm}^2) \quad (7.64)$$

onde σ é o coeficiente de Warburg, δ é a espessura da camada de difusão de Nernst, D é o coeficiente de difusão da espécie (produto/reagente) limitante da cinética da reação eletroquímica e c_s é a concentração da espécie na superfície do eletrodo.

Na verdade, a impedância de Nernst é a impedância de Warburg calculada para camada de difusão finita. A impedância de Warburg para camada de difusão finita com fronteira transmissiva (Z_w^{trans}) é a seguinte [4]:

$$Z_w^{\text{trans}} = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \tanh\left(\sqrt{\frac{j\omega\delta^2}{D}}\right) (1 - j) = \frac{\sqrt{2}\sigma\delta}{D^{1/2}} \frac{\tanh \sqrt{j\omega\tau_d}}{\sqrt{2\omega\tau_d}} (1 - j) \quad (7.65)$$

Introduzindo o coeficiente de Nernst, a impedância de Warburg para camada de difusão finita com fronteira transmissiva é igual à impedância de Nernst:

$$Z_w^{\text{trans}} = R_N \frac{\tanh \sqrt{j\omega\tau_d}}{\sqrt{2\omega\tau_d}} (1 - j) \quad (7.66)$$

Os gráficos *b* da Figura 7.31 mostram os diagramas de impedância, em forma esquemática, do circuito elétrico equivalente da Figura 7.25 onde Z_d é o elemento de difusão de Warburg para camada de difusão finita transmissiva (Z_w^{trans}). Para frequências entre ω_3 e ω_2 a impedância de Nernst é igual à impedância de Warburg para camada de difusão semi-infinita. Em seguida, a impedância passa por um máximo e depois diminui até o eixo da parte real da impedância. Para baixas frequências ($\omega \rightarrow 0$), $\tanh(\sqrt{j\omega\tau_d}) \cong \sqrt{j\omega\tau_d} \cong \delta\sqrt{j\omega/D}$ [4], a impedância do sistema independe da frequência e é igual à impedância da parte real [4]:

$$Z_w^{\text{trans}}(\omega \rightarrow 0) = R_N = \frac{\sqrt{2}\sigma\delta}{\sqrt{D}} \quad (7.67)$$

A resistência de polarização do sistema com difusão em camada finita transmissiva é:

$$R_p = R_{tc} + \frac{\sqrt{2} \sigma \delta}{\sqrt{D}} = R_{tc} + R_N^{L,t} \quad (7.68)$$

onde $R_N^{L,t}$ é a resistência de difusão limite para camada de difusão finita transmissiva, ou simplesmente, resistência de difusão limite transmissiva.

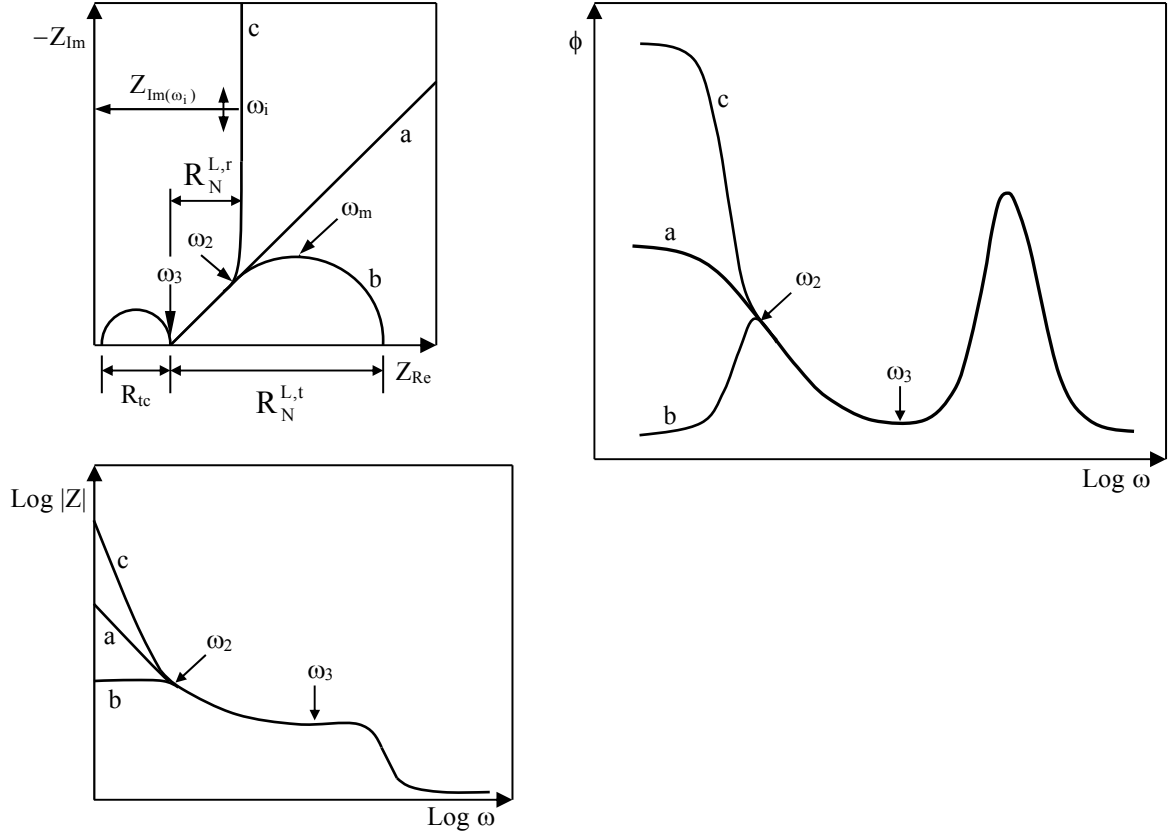


Figura 7.31. Diagramas de impedância em forma esquemática, adaptados de [4], do circuito elétrico equivalente da Figura 7.25 utilizando elemento de difusão de Warburg para camada de difusão semi-infinita (a), para camada de difusão finita transmissiva (b) e para camada de difusão finita reflexiva (c).

A constante de tempo de difusão pode ser determinada com a frequência ω_m onde a impedância da parte imaginária da difusão em camada finita transmissiva é máxima no diagrama de Nyquist da Figura 7.31 (gráfico b):

$$\tau_d(\omega = \omega_m) = \frac{\delta^2}{D} = \frac{1}{\omega_m} \quad (7.69)$$

A impedância do elemento de difusão de Warburg para camada de difusão finita com

fronteira reflexiva (Z_w^{refl}) é calculada com a seguinte equação [4]:

$$Z_w^{refl} = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \coth \left(\sqrt{\frac{j\omega\delta^2}{D}} \right) (1-j) = R_N \frac{\coth \sqrt{j\omega\tau_d}}{\sqrt{2\omega\tau_d}} (1-j) \quad (7.70)$$

onde \coth é a cotangente hiperbólica.

Os diagramas de impedância do circuito elétrico equivalente da Figura 7.25 com o elemento de difusão de Warburg para camada de difusão finita reflexiva, Z_w^{refl} ($Z_d = Z_w^{refl}$), estão mostrados em forma esquemática nos gráficos *c* da Figura 7.31. A baixas frequências $\coth(x) \cong 1/x + x/3$ [4] e a impedância de difusão em camada finita reflexiva vale [4]:

$$Z_w^{refl}(\omega \rightarrow 0) = \frac{\sqrt{2}\sigma\delta}{3\sqrt{D}} - j \frac{\sqrt{2D}\sigma}{\omega\delta} \quad (7.71)$$

A parte imaginária da impedância tende a infinito e a parte real torna-se constante, indicando que não há transporte de massa através da fronteira da camada de difusão (em $y = \delta$) a baixas frequências e que a impedância do sistema apresenta comportamento capacitivo. A capacitância limite reflexiva (C_{refl}^L) pode ser determinada para qualquer valor de frequência $i(\omega_i)$ da reta vertical (capacitiva) do diagrama de Nyquist, onde a impedância da parte real é constante, com o valor de $Z_{Im(\omega_i)}$ correspondente, como mostrado no diagrama de Nyquist da Figura 7.31 (gráfico *c*):

$$C_{refl}^L(\omega = \omega_i) = \frac{1}{\omega_i Z_{Im(\omega_i)}} \quad (7.72)$$

A resistência de polarização do sistema é a seguinte:

$$R_p = R_{tc} + \frac{\sqrt{2}\sigma\delta}{3\sqrt{D}} = R_{tc} + R_N^{L,r} \quad (7.73)$$

onde $R_N^{L,r}$ é a resistência de difusão limite para camada de difusão finita reflexiva, ou simplesmente, resistência de difusão limite reflexiva.

Os valores de R_{tc} , $R_N^{L,t}$ e $R_N^{L,r}$ podem ser obtidos diretamente do diagrama de Nyquist da Figura 7.31, gráficos *b* e *c*, respectivamente.

Desmembrando a Equação 7.64 tem-se uma expressão que relaciona a resistência de difusão limite transmissiva ($R_N^{L,t}$) com a densidade de corrente limite (i_L):

$$R_N^{L,t} = R_N = \frac{RT\delta}{n^2 F^2 D c_s} = \frac{RT}{nF} \frac{1}{i_L} (\Omega \cdot \text{cm}^2) \quad (7.74)$$

$$\text{na qual } i_L = \frac{nFDc_s}{\delta} (\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}) \quad (7.75)$$

Essas relações mostram que quanto menor o coeficiente de difusão (D) e maior a espessura da camada de difusão (δ), menor é a densidade de corrente limite (maior é a resistência de difusão limite transmissiva). Essas relações são importantes para quem estuda a corrosão de materiais metálicos em sistemas com fluxo/movimento do fluido e para quem desenvolve eletrólitos para a eletrodeposição de metais.

7.2.3. Impedância de materiais passivados

A impedância de materiais passivados com filmes de alta proteção é equivalente ao circuito elétrico resistivo-capacitivo apresentado na Figura 4.18c ou Figura 7.34a. As resistências de transferência de cargas das reações parciais são desprezíveis comparadas com a resistência do filme (R_f) de modo que a resistência de polarização pode ser considerada como sendo aproximadamente igual à resistência do filme ($R_p \cong R_f$).

A Figura 7.32 mostra os resultados de impedância eletroquímica do titânio uma hora após a imersão em solução naturalmente aerada de NaCl 1% em massa à temperatura ambiente. O gráfico de polarização (Figura 7.32a) mostra um patamar na curva de polarização anódica uma hora após a imersão na mesma solução, confirmando a passivação espontânea do material.

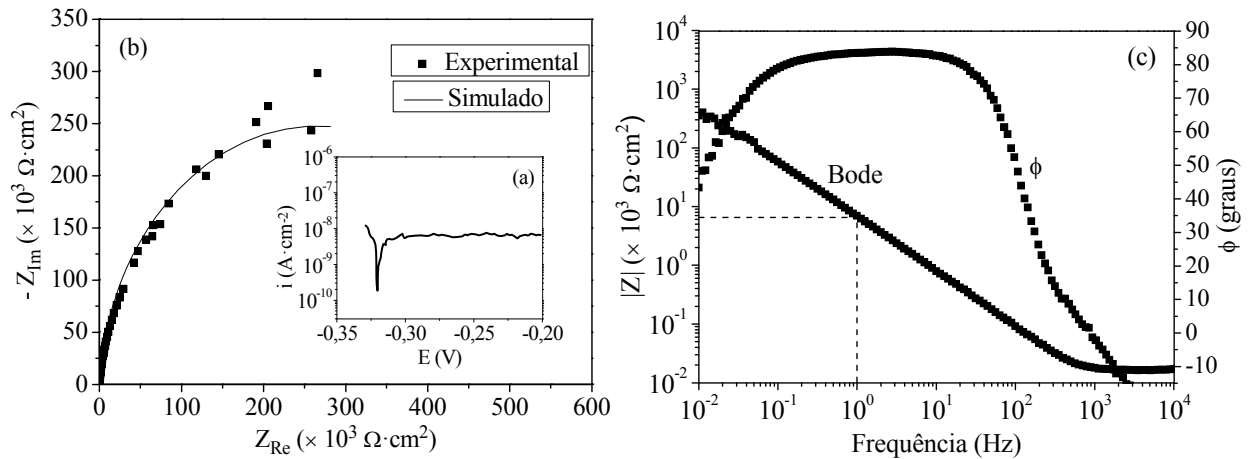


Figura 7.32. Resultados experimentais de polarização (a) e de impedância eletroquímica (b, c) do titânio uma hora após a imersão em solução naturalmente aerada de NaCl 1% em massa à temperatura ambiente. Ensaios realizados com eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl saturado.

No diagrama de Nyquist a impedância forma um arco aberto e no diagrama de Bode o módulo da impedância tem comportamento linear para médias e baixas frequências,

característico de impedância capacitiva. A simulação dos resultados experimentais com o circuito elétrico equivalente da Figura 7.34a forneceu os seguintes valores das constantes dos elementos: $R_e = 24,15 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$, $Q_f = 2,47 \times 10^{-5} \, \text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$, $n = 0,95$ e $R_f = 5,32 \times 10^5 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$, onde R_e é a resistência elétrica do eletrólito, Q_f é a pseudocapacitância do filme passivo, n é o fator de potência do pseudocapacitor e R_f é a resistência do filme.

Os valores de n e de Q_f podem ser obtidos do diagrama de Bode (Figura 7.32c). Para um capacitor não ideal a pseudocapacitância é calculada com a Equação 7.46, onde o Q_{dc} é substituído por Q_f . Com o valor de n pode-se calcular o valor de Q_f para qualquer ponto da reta capacitiva do diagrama de Bode. Tendo em vista que $\log(1) = 0$ pode-se determinar o valor de Q_f para $f = 1 \, \text{Hz}$ mesmo antes de conhecer o valor de n , pois $n \times \log(1) = 0$. Para $f = 1 \, \text{Hz}$ no digrama de Bode da Figura 7.32c tem-se que $|Z| = 6500 \, \Omega \cdot \text{cm}^2$. Com esse valor do módulo da impedância e com a Equação 7.46 o valor calculado de Q_f é de $2,45 \times 10^{-5} \, \text{F} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{n-1}$.

O valor de n corresponde ao coeficiente angular, em módulo, da reta capacitiva do diagrama de Bode. Quando Q_f é conhecido ele também pode ser calculado com um ponto da reta capacitiva do diagrama de Bode por meio da Equação 7.46. O valor de n obtido por simulação foi de $-0,95$, valor bem próximo do comportamento de um capacitor ideal (-1).

O valor máximo do ângulo de fase é maior em materiais passivados do que em materiais ativos, pois a constante dielétrica do filme passivo é bem menor do que aquela do eletrólito (veja na Equação 4.41). O ângulo de fase máximo encontrado no titânio passivado foi de $83,88^\circ$ (Figura 7.32c) enquanto que no aço-carbono AISI 1010 ativo foi de $51,97^\circ$ (Figura 7.23b). Quanto mais próximo de 90° é o ângulo de fase máximo, maior é a contribuição da impedância capacitiva para a impedância do sistema – maior é o efeito isolante do filme passivo. Diz-se, nesses casos, que o material apresenta impedância fortemente capacitiva.

O diagrama do ângulo de fase de materiais passivados é caracterizado por um quase patamar ou pico achatado no ângulo de fase máximo. Isso acontece porque o arco no diagrama de Nyquist é muito aberto e o ângulo de fase varia muito pouco em uma faixa de frequências. Quanto mais aberto é o arco no diagrama de Nyquist, maior é a impedância capacitiva e, por consequência, maior é o patamar do ângulo de fase. Portanto, dependendo das propriedades dielétricas do filme, o achatamento (patamar) do ângulo de fase pode ser maior ou menor.

O diagrama de Nyquist da Figura 7.33b mostra em forma esquemática a impedância de materiais passivados com densidade de corrente no patamar de passivação conforme os casos 1, 2 e 3 das curvas de polarização anódica da Figura 7.33a. Quanto menor a densidade de corrente do patamar da curva de polarização anódica, maior ou mais aberto é o arco no diagrama de Nyquist, chamado de arco de resistência por causa do **controle por resistência da cinética de corrosão**.

As curvas dos gráficos da Figura 7.33 podem ser de materiais diferentes (no mesmo meio) ou do mesmo material, mas com camadas passivas de diferentes espessuras. Quanto maior é a espessura da camada passiva, menor é a densidade de corrente do patamar da curva de polarização anódica da Figura 7.33a. No alumínio anodizado, por exemplo, é comum a formação artificial de camada passiva com diferentes espessuras.

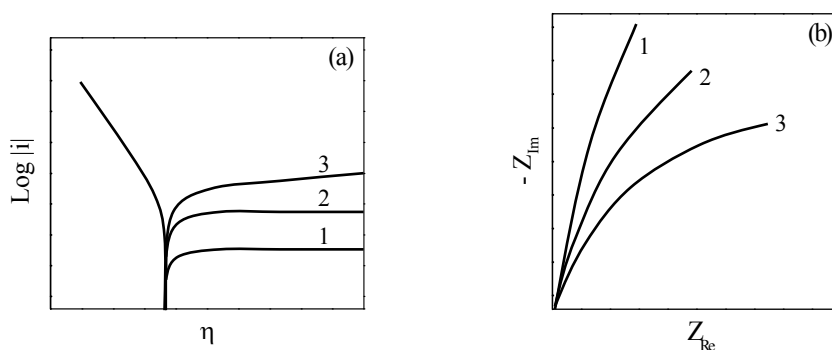


Figura 7.33. Curvas de polarização anódica (a) e diagrama de Nyquist (b) de diferentes materiais passivados no mesmo meio (1, 2, 3) ou do mesmo material, mas com espessuras diferentes do filme passivo (espessura $1 > 2 > 3$).

A degradação do filme passivo durante o processo de corrosão faz com que o arco no diagrama de Nyquist fique cada vez mais fechado ou menor (menor o raio do arco). O ângulo de fase máximo diminui assim como também acontece com a extensão do patamar do ângulo de fase. Com o tempo surgem outras constantes de tempo nos ensaios de impedância, relacionadas com a ativação e/ou difusão e, eventualmente, com a adsorção de espécies, quando o material torna-se parcialmente ativo ou quando há dissolução total do filme.

Dependendo do sistema eletrodo-eletrólito a formação de um patamar no ângulo de fase máximo é o resultado de mais de uma constante de tempo resistiva-capacitiva. O filme passivo pode apresentar uma diferença significativa de densidade entre a parte interna e a parte externa durante a sua formação (ou crescimento). A parte interna compacta pode ser sucedida por uma camada externa contendo porosidades microscópicas, as quais podem ser preenchidas pelo eletrólito, resultando em uma diferença significativa nas propriedades dielétricas entre a parte compacta e a parte porosa. Neste caso, o eletrodo se comporta como se fosse um material contendo um filme bicamada.

As Figuras 7.34b e 7.34c mostram os dois circuitos elétricos equivalentes que têm sido usados para simular os resultados experimentais de impedância de materiais com filmes passivos parcialmente porosos, onde $R_{in}Q_{in}$ representa a impedância da camada interna (compacta) e $R_{ex}Q_{ex}$ representa a impedância da camada externa (porosa): R_{in} é a resistência da camada interna, Q_{in} é a pseudocapacitância da camada interna, R_{ex} é a resistência da camada porosa e Q_{ex} é a pseudocapacitância da camada porosa.

O circuito elétrico equivalente que melhor representa os resultados experimentais depende da morfologia, tamanho, distribuição e profundidade dos poros. Quando a parte compacta e a parte porosa são muito distintas como é o caso, por exemplo, de um filme de TiO_2 formado por uma camada externa, mais espessa, de nanotubos de TiO_2 sobre uma fina camada compacta, também de TiO_2 , em contato com o metal, o circuito $R(RQ)(RQ)$ apresenta resultados simulados mais próximos dos resultados experimentais de impedância [9]. Com exceção desses casos específicos, os resultados de impedância são simulados com o circuito da Figura 7.34c [10-12].

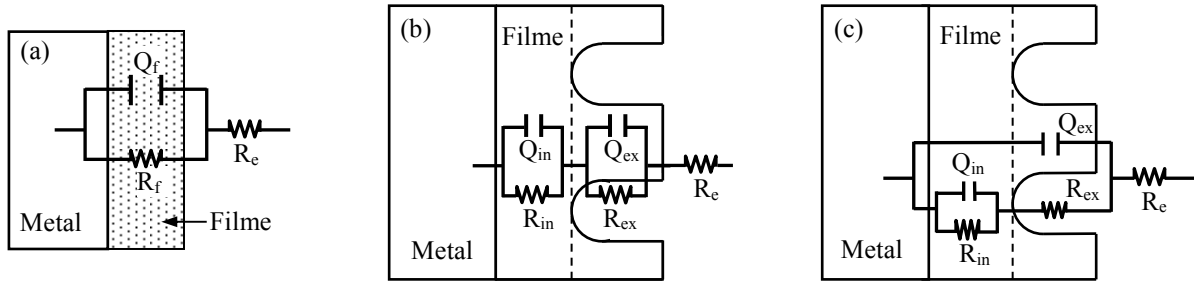


Figura 7.34. Circuito elétrico equivalente $R(RQ)$ para material com filme passivo homogêneo (a) e $R(RQ)(RQ)$ (b) ou $R(Q(R(RQ)))$ (c) para material com filme passivo com superfície porosa.

Um filme monofásico "bicamada" (duas camadas da mesma fase) é na verdade um filme pseudobicamada, pois um filme bicamada é bifásico (duas fases diferentes). Devido à natureza física/morfológica, a resistência (R) e a pseudocapacitância (Q) da camada compacta são diferentes daquelas da camada porosa, mas por serem da mesma fase os valores não são muito diferentes. Isso significa que a passagem de corrente pelos seus respectivos resistores-pseudocapacitores ocorre em faixas de frequências muito próximas. Por consequência, o ângulo de fase apresenta um pico achatado (patamar) sem definição das duas constantes de tempo. Quando o filme contém duas camadas de fases diferentes com valores bem diferentes de propriedades dielétricas, como é o caso de revestimento com duas camadas de materiais diferentes (Figura 7.35a), o patamar do ângulo de fase apresenta duas ondulações que são atribuídas às constantes de tempo capacitivas das duas camadas do filme, conforme ilustrado na Figura 7.35b. Quanto menor a diferença de propriedades dielétricas entre as duas camadas, os picos de ângulo de fase (ondulações) tendem a desaparecer, independentemente se as camadas são da mesma fase (camada compacta e porosa) ou de fases diferentes (Figura 7.35c e 7.35d). Somente por meio da simulação dos resultados com os circuitos elétricos equivalentes é possível saber se o patamar do ângulo de fase é composto por uma ou mais constantes de tempo.

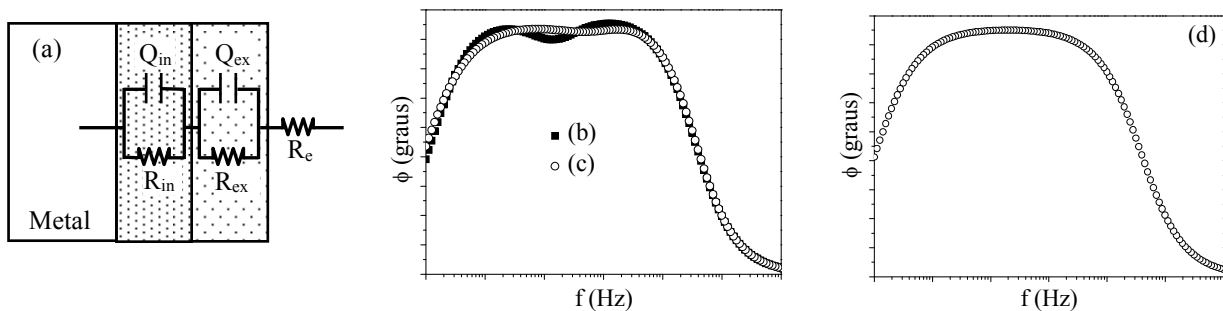


Figura 7.35. Circuito elétrico equivalente (a) e diagramas do ângulo de fase para filmes formados por duas camadas de fases diferentes com diferença decrescente (b) \rightarrow (c) \rightarrow (d) nas propriedades dielétricas entre as duas camadas.

Nos materiais com filmes passivos contendo fases (camadas) diferentes, principalmente nos filmes de alta proteção, as camadas são muito finas e/ou com propriedades dielétricas

próximas ou com diferenças desprezíveis de modo que o pico máximo do ângulo de fase fica achatado sem apresentar constantes de tempo distintas. Nesses casos, nem mesmo com a simulação é possível saber se o filme contém mais do que uma fase (camada).

Além dos circuitos elétricos equivalentes da Figura 7.34 existem basicamente outros três modelos de circuitos elétricos equivalentes que podem ser usados para simular os resultados experimentais de impedância de materiais passivados conforme mostra a Figura 7.36 [13].

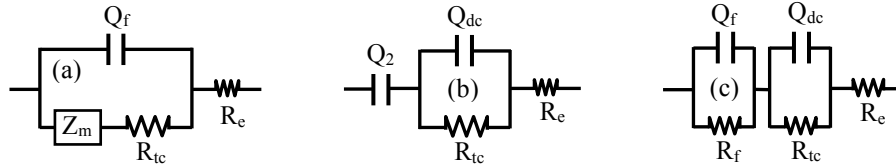


Figura 7.36. Circuitos elétricos equivalentes que também podem ser usados no estudo da corrosão de materiais passivados [13].

O circuito (a) da Figura 7.36 é similar ao circuito elétrico equivalente da Figura 7.25 e é usado para modelizar a impedância de materiais passivados quando os defeitos pontuais predominantes no filme passivo são lacunas de oxigênio ou de metal. O elemento Z_m representa a impedância devida à migração predominante de lacunas de metal ou de lacunas de oxigênio através do filme passivo, Q_f é a pseudocapacitância do filme, R_{tc} é a resistência de transferência de cargas na interface filme/eletrólito e R_e é a resistência do eletrólito. A migração de lacunas em um sentido é equivalente à migração iônica no sentido contrário.

O modelo da Figura 7.36b é uma modificação do modelo da Figura 7.36a, no qual a impedância de transporte de massa dos íons de metal ou de oxigênio através do filme apresentam comportamento capacitivo. A impedância no plano complexo não corresponde a uma linha reta com inclinação de 45° como proposto no modelo anterior para o elemento Z_m , mas a uma linha com inclinação que se aproxima de 90° . Assim, a impedância do sistema é representada por um pseudocapacitor Q_2 em série com um circuito $R_{tc}Q_{dc}$, onde Q_2 é a pseudocapacitância associada ao processo de transporte de massa através do filme, R_{tc} é a resistência de transferência de cargas e Q_{dc} é a pseudocapacitância da dupla camada elétrica na interface filme/eletrólito.

No modelo da Figura 7.36c dois circuitos RQ ligados em série são usados para representar o comportamento elétrico do filme (circuito R_fQ_f) e da interface filme/eletrólito (circuito $R_{tc}Q_{dc}$), onde R_f é a resistência do filme, Q_f é a pseudocapacitância do filme passivo, R_{tc} é a resistência de transferência de cargas e Q_{dc} é a pseudocapacitância da dupla camada elétrica na interface filme/eletrólito.

7.2.4. Impedância de materiais metálicos com filmes porosos

Nos ensaios de impedância em materiais metálicos com filmes de produtos de corrosão porosos em meios aquosos observa-se com frequência dois arcos resistivos-capacitivos no diagrama de Nyquist. Quando a adsorção de espécies químicas e o transporte de massa no eletrólito não têm influência na corrente elétrica, o arco a altas frequências representa a

impedância do filme e o arco a baixas frequências representa a impedância RQ da dupla camada elétrica e da transferência de cargas nas áreas ativas da interface eletrodo/eletrólito (Figura 7.37a). A Figura 7.37b mostra o circuito elétrico equivalente onde R_e é a resistência elétrica do eletrólito, Q_f e R_f são a pseudocapacitância do filme e a resistência do filme nas partes do material cobertas pelo filme, e R_{tc} e Q_{dc} são a resistência de transferência de cargas e a pseudocapacitância da dupla camada elétrica nas partes ativas do material (interface metal/eletrólito), respectivamente.

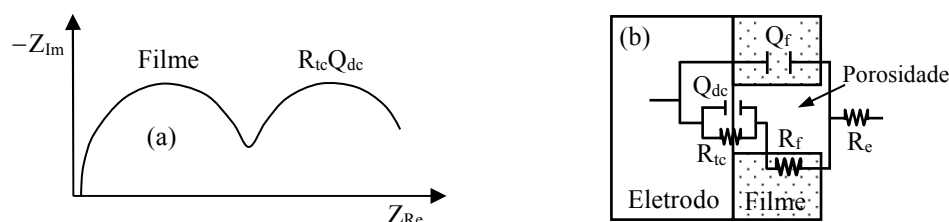


Figura 7.37. Diagrama de Nyquist (a) e circuito elétrico equivalente (b) da impedância de materiais parcialmente ativos, na ausência de efeitos devido à adsorção e ao transporte de massa no eletrólito.

Quando a corrente elétrica que passa pelas áreas ativas é limitada somente pela difusão em camada finita, a impedância de um material com filme poroso também forma um arco a baixas frequências no diagrama de Nyquist (Figura 7.38a), equivalente ao caso (b) da Figura 7.31. Portanto, nos ensaios experimentais, o arco a baixas frequências pode ser o resultado da impedância $R_{tc}Q_{dc}$ da interface metal/eletrólito (Figura 7.37) ou da impedância de difusão em camada finita transmissiva (Figura 7.38). **Esse arco a baixas frequências no diagrama de Nyquist significa que a cinética reacional nas áreas ativas da interface eletrodo/eletrólito é controlada pela ativação ou pela difusão em camada finita.**

A Figura 7.38 mostra o diagrama de Nyquist (Figura 7.38a) e o circuito elétrico equivalente (Figura 7.38b) da impedância de materiais metálicos com filmes porosos de produtos de corrosão na ausência de efeitos devido à ativação e à adsorção – quando a ativação e a adsorção de espécies químicas não têm influência na corrente elétrica. O circuito elétrico equivalente da Figura 7.38b considera que a corrente elétrica é limitada pelo filme nas partes cobertas pelo filme e pela difusão nas partes ativas, sendo que a impedância de transferência de cargas nas partes ativas é desprezível.

O arco a altas frequências no diagrama de Nyquist da Figura 7.38a é da impedância do filme, representada pelos elementos Q_f (pseudocapacitor do filme) e R_f (resistor do filme) no circuito elétrico equivalente da Figura 7.38b. O elemento Z_w do circuito elétrico equivalente da Figura 7.38b é o elemento de difusão de Warburg para camada de difusão finita (transmissiva) quando a impedância forma um arco a baixas frequências no diagrama de Nyquist da Figura 7.38a, ou é o elemento de difusão de Warburg para camada de difusão semi-infinita quando a impedância forma uma reta inclinada a baixas frequências no diagrama de Nyquist da Figura 7.38a. **Essa reta inclinada a baixas frequências no diagrama de Nyquist significa que a cinética reacional nas áreas ativas da interface eletrodo/eletrólito é controlada pela**

difusão em camada semi-infinita. Para elementos não ideais os resultados experimentais podem ser simulados com o pseudoelemento de difusão de Warburg.

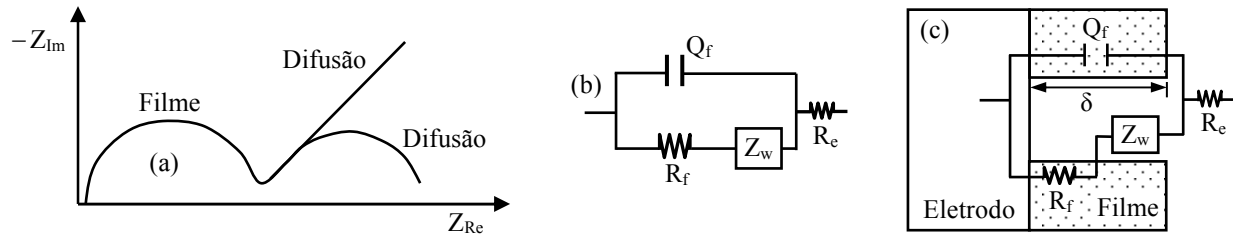


Figura 7.38. Diagrama de Nyquist da impedância de materiais metálicos com filmes não protetores na ausência de efeitos devido à ativação e à adsorção (a), e circuitos elétricos equivalentes da impedância do filme e de difusão em camada finita/semi-infinita (b) e da impedância do filme e de difusão em camada finita para o caso em que a espessura da camada de difusão é igual à espessura do filme poroso (c).

O circuito elétrico da Figura 7.38c é igual ao da Figura 7.38b para impedância de difusão em camada finita nas áreas ativas da interface eletrodo/eletrolito e está mostrando o caso em que a espessura da camada de difusão (δ) é igual à espessura do filme poroso.

Nem sempre é possível saber, por meio da simulação dos resultados experimentais, se o segundo arco no diagrama de Nyquist representa a impedância de difusão em camada finita ou a impedância do circuito $R_{tc}Q_{dc}$ das áreas ativas. Um exemplo desse comportamento é encontrado na corrosão por pites na qual o arco a baixas frequências está relacionado com o controle por ativação e/ou difusão da cinética de corrosão nos pites (veja na seção 9.3).

A Figura 7.39 mostra em forma esquemática uma situação que pode acontecer nos ensaios de impedância em materiais com filmes porosos ou parcialmente porosos. A simulação dos resultados experimentais com o circuito da Figura 7.37b ou com o circuito da Figura 7.38b para impedância de difusão em camada finita não permite distinguir se o arco a baixas frequências representa a impedância $R_{tc}Q_{dc}$ da interface metal/eletrolito ou a impedância de difusão em camada finita, respectivamente, pois os resultados são muito próximos. O cálculo da pseudocapacitância do arco a baixas frequências pode ajudar a identificar o elemento equivalente.

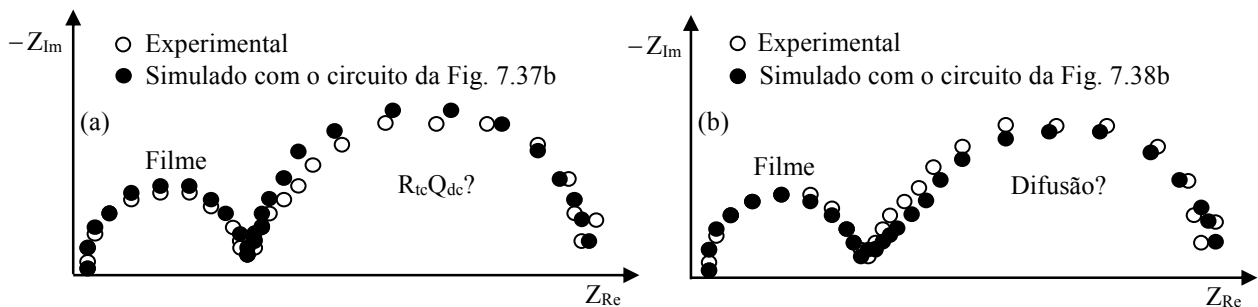


Figura 7.39. Diagrama de Nyquist de um ensaio experimental hipotético mostrando a diferença entre os valores experimentais e os calculados com o circuito da Figura 7.37b (a) e com o circuito da Figura 7.38b para impedância de difusão em camada finita (b).

Os ensaios com corrente contínua também podem corroborar na identificação dos fenômenos de polarização. Em meios naturalmente aerados com pH maior que 4 a corrente catódica normalmente é influenciada pela difusão do oxigênio dissolvido. Quando a cinética de corrosão é controlada pela difusão do oxigênio observa-se um patamar de densidade de corrente na curva de polarização catódica no gráfico de $\log(i)$ versus E (ou η) (veja na Figura 4.6).

Outra situação possível na corrosão de materiais metálicos com filmes porosos de produtos de corrosão é a impedância $R_{tc}Q_{dc}$ da interface metal/eletrolito (fundo das porosidades) e de difusão em camada finita no eletrólito contido nas porosidades do filme. No diagrama de Nyquist é possível observar um arco a altas, médias e baixas frequências relacionados ao controle por resistência e por ativação-difusão em camada finita nas porosidades do filme, respectivamente (Figura 7.40a). No circuito elétrico equivalente, esses arcos correspondem a Q_fR_f , $Q_{dc}R_{tc}$ e Z_w , respectivamente, onde Z_w é o elemento de difusão de Warburg para camada de difusão finita (Figura 7.40b).

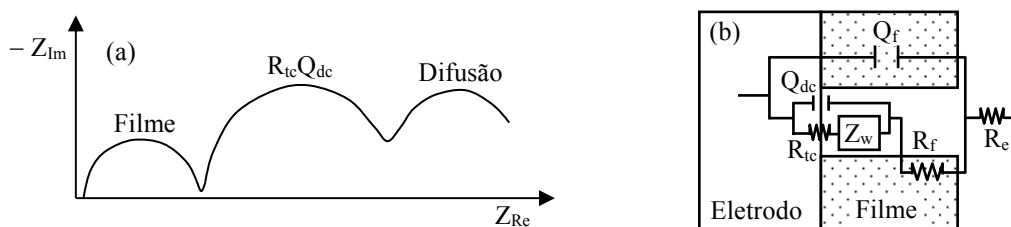


Figura 7.40. Diagrama de Nyquist (a) e circuito elétrico equivalente (b) da impedância de material metálico com filme poroso para o caso de controle por ativação-difusão em camada finita nas porosidades do filme.

Os diagramas de Nyquist apresentados de forma esquemática são apenas didáticos. O tamanho e a forma dos arcos podem variar muito, pois eles dependem das áreas relativas, ativas ou passivadas, e da magnitude das constantes dos elementos que compõem o circuito elétrico equivalente.

Nos ensaios de impedância em materiais com superfície porosa, como é o caso de eletrodos com filmes porosos ou filmes com superfície porosa, pode aparecer um pequeno arco indutivo no início do ensaio a altas frequências. A Figura 7.41 mostra um arco indutivo para frequências entre 100 kHz e 31,62 kHz no diagrama de Nyquist, observado no ensaio de impedância do aço AISI 1010 galvanizado, realizado uma hora após a imersão em solução naturalmente aerada de NaCl 3,5% em massa à temperatura ambiente. Quando o aço galvanizado é imerso nessa solução, o filme passivo é atacado e ele fica com um filme poroso de produtos de corrosão. Para frequências muito elevadas o capacitor do filme funciona como curto circuito da corrente e o efeito indutivo no diagrama de Nyquist é atribuído à porosidade do filme depositado.

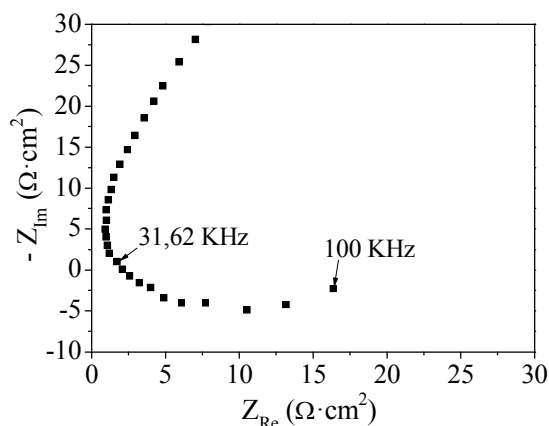


Figura 7.41. Diagrama de Nyquist da impedância do aço AISI 1010 galvanizado 1 h após a imersão em solução naturalmente aerada de NaCl 3,5% em massa mostrando o arco resistivo-indutivo no início do ensaio a altas frequências.

7.2.5. Influência de espécies inorgânicas adsorvidas na impedância eletroquímica

Dependendo do sistema eletrodo-eletrólito, espécies químicas presentes no eletrólito e/ou provenientes das reações eletroquímicas podem se adsorver na superfície do eletrodo e interferir no processo de corrosão de materiais ativos ou parcialmente ativos. Não se trata de inibidores de corrosão adicionados intencionalmente no eletrólito, mas de espécies que fazem parte da composição do eletrólito ou que são provenientes das reações eletroquímicas. As espécies inorgânicas podem estar na forma de íons livres ou de complexos, ou na forma atômica ou de moléculas inorgânicas como é o caso do hidrogênio atômico adsorvido ou do hidrogênio molecular provenientes da reação de redução do hidrogênio da água ou de espécies ácidas dissolvidas no eletrólito.

Os modelos matemáticos mostram que a impedância devida à adsorção de espécies inorgânicas na superfície do eletrodo depende do tipo e do número de espécies diferentes adsorvidas [4,14]. No diagrama de Nyquist a impedância de adsorção pode se manifestar na forma de arco resistivo-capacitivo, resistivo-indutivo e/ou de reta capacitiva.

A Figura 7.42 mostra em forma esquemática os diagramas de Nyquist mais frequentes encontrados nos ensaios de impedância de materiais metálicos ativos ou parcialmente ativos em meios aquosos corrosivos quando a adsorção tem influência na impedância do sistema e quando o transporte de massa no eletrólito não tem influência na impedância do sistema. As formas das curvas variam significativamente de um sistema a outro. Os arcos podem ser mais ou menos abertos/fechados e mais ou menos achatados dependendo do sistema. Existem vários circuitos elétricos equivalentes que podem ser usados para simular os resultados experimentais de cada sistema dependendo da forma das curvas de impedância no diagrama de Nyquist. Os programas de computador que fazem simulação contêm uma biblioteca de circuitos elétricos equivalentes que podem ser usados para encontrar o circuito que apresenta resultados simulados mais próximos dos resultados experimentais de impedância.

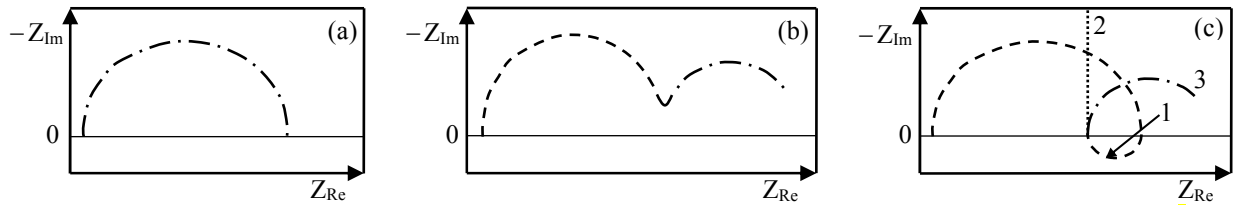


Figura 7.42. Diagramas de Nyquist em forma esquemática mostrando os casos mais frequentes da impedância de materiais ativos ou parcialmente ativos quando a impedância do sistema é influenciada pela adsorção e quando o transporte de massa no eletrólito não tem influência na impedância do sistema.

As Figuras 7.43a e 7.43b mostram dois exemplos de circuitos elétricos equivalentes que podem ser usados para simular os resultados experimentais de impedância que apresentam um e dois arcos resistivos-capacitivos no plano complexo, respectivamente. O elemento Q_{dc} do circuito elétrico equivalente da Figura 7.43a representa a pseudocapacitância da dupla camada elétrica na interface eletrodo/eletrólito e o elemento R_p representa a resistência de polarização.

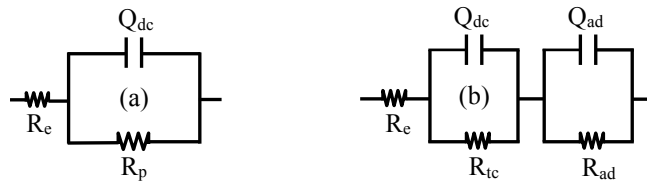


Figura 7.43. Exemplo de circuito elétrico equivalente que pode ser usado para simular os resultados de impedância da Figura 7.42a (a) ou da Figura 7.42b (b).

Para materiais ativos a resistência de polarização é igual à resistência de transferência de cargas ($R_p = R_{tc}$) quando a impedância de adsorção é desprezível. Quando ela não é desprezível, a resistência de polarização é igual à resistência de transferência de cargas mais a resistência de adsorção ($R_p = R_{tc} + R_{ad}$). Neste caso, o tamanho do arco resistivo-capacitivo no diagrama de Nyquist da Figura 7.42a aumenta com a adsorção das espécies. Esse comportamento da impedância pode ser comprovado por meio da adição de um inibidor de corrosão inorgânico no eletrólito. É o caso da corrosão do aço-carbono em um meio onde a impedância forma um arco resistivo-capacitivo no diagrama de Nyquist. A adição de um inibidor inorgânico aumenta a resistência à corrosão e sua eficiência protetiva (em %) pode ser quantificada por meio da seguinte equação:

$$EI = \frac{R_p - R_{p,0}}{R_p} \times 100 \quad (7.76)$$

na qual EI é a eficiência do inibidor, e R_p e $R_{p,0}$ são as resistências de polarização com inibidor e sem inibidor, respectivamente.

Para materiais que contêm produtos de corrosão depositados muito porosos ou

localizados, a resistência de polarização do circuito elétrico equivalente da Figura 7.43a pode ser generalizada como sendo igual à resistência de transferência de cargas mais a resistência de depósitos (R_{dep}) mais a resistência de adsorção ($R_p = R_{tc} + R_{dep} + R_{ad}$).

A Figura 7.43b mostra um exemplo de circuito elétrico equivalente que pode ser usado para simular os resultados experimentais de impedância que apresentam dois arcos resistivos-capacitivos no diagrama de Nyquist (Figura 7.42b), onde R_e é a resistência do eletrólito, R_{tc} é a resistência de transferência de cargas, Q_{dc} é a pseudocapacitância da dupla camada elétrica na interface eletrodo/eletrólito, R_{ad} é a resistência de adsorção e Q_{ad} é a pseudocapacitância de adsorção. É o caso da impedância do aço inoxidável AISI 304 trinta minutos após a imersão em solução deaerada de H_2SO_4 0,1 M a 40 °C [5].

A impedância total da interface metal/eletrólito (Z_T), no **caso 1** da Figura 7.42c (linha tracejada), é o resultado da impedância $R_{tc}Q_{dc}$ da interface metal/eletrólito (Z_{RQ}) mais da impedância de adsorção (Z_{ad}), representadas pelos arcos tracejados resistivo-capacitivo e resistivo-indutivo na Figura 7.44a, respectivamente, onde R_{tc} é a resistência de transferência de cargas e Q_{dc} é a pseudocapacitância da dupla camada elétrica na interface metal/eletrólito.

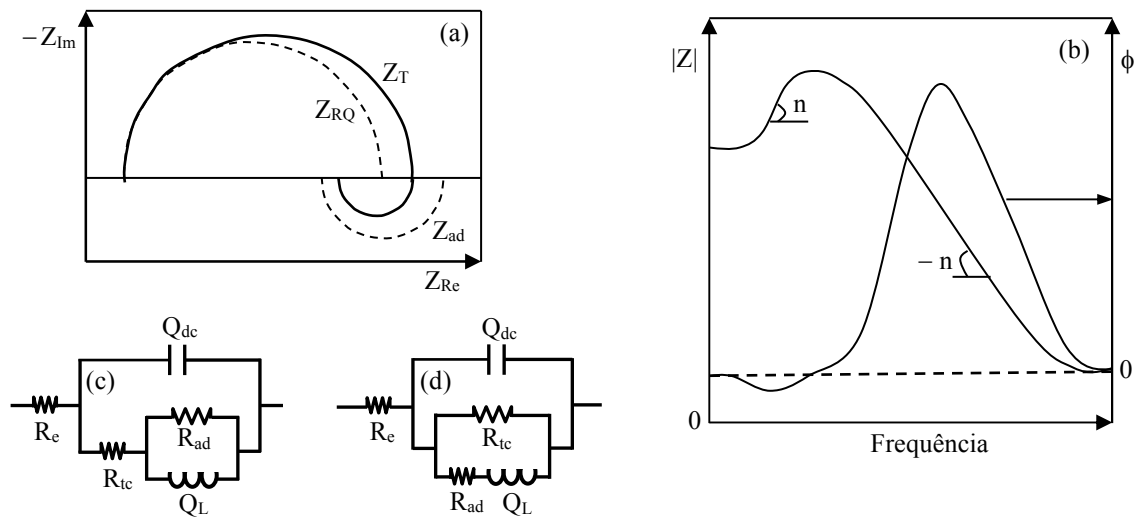


Figura 7.44. Diagrama de Nyquist mostrando a impedância $R_{tc}Q_{dc}$ da interface metal/eletrólito (Z_{RQ}), a impedância de adsorção (Z_{ad}) e a impedância total do sistema eletrodo-eletrólito (Z_T) (a). Diagrama de Bode e do ângulo de fase referentes à impedância total (b) e circuitos elétricos equivalentes (c, d).

No diagrama de Bode, a reta com coeficiente angular negativo ($-n$) a altas e médias frequências corresponde à impedância $R_{tc}Q_{dc}$ da interface metal/eletrólito e a reta com coeficiente angular positivo (n) a baixas frequências corresponde à impedância de adsorção (Figura 7.44b). Ao contrário da impedância resistiva-capacitiva, a impedância resistiva-indutiva apresenta valores negativos de ângulo de fase (Figura 7.44b), conforme mostrado nas Figuras 7.19 e 7.20, respectivamente.

Os circuitos elétricos equivalentes mostrados nas Figuras 7.44c e 7.44d têm sido usados para simular os resultados de impedância da Figura 7.44a [4,5,15,16], onde R_e é a resistência do

eletrólito, R_{tc} é a resistência de transferência de cargas, Q_{dc} é a pseudocapacitância da dupla camada elétrica na interface eletrodo/eletrólito, R_{ad} é a resistência de adsorção e Q_L é a pseudoindutância de adsorção.

Os valores de n da pseudocapacitância e da pseudoindutância ficam entre 0,5 e 1 e entre $-0,5$ e -1 , respectivamente (Figura 7.44b), conforme Equação 7.45. A simulação dos resultados experimentais permite determinar o circuito mais apropriado dependendo do sistema eletrodo-eletrólito.

A Figura 7.45 mostra um exemplo do efeito das espécies adsorvidas na impedância de um aço-carbono para os tempos de imersão de 20 min, 60 min e 90 min em solução de HCl 2 M à temperatura ambiente [16]. Pode-se observar que a resistência à corrosão aumenta com o tempo, pois o arco resistivo-capacitivo aumenta com o tempo de imersão por causa da adsorção crescente de espécies na superfície do eletrodo. Os valores de R_{tc} simulados com o circuito 7.44c foram de $36,9 \Omega \cdot \text{cm}^2$, $42,5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ e $51,1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para 20 min, 60 min e 90 min de imersão, respectivamente [16]. Praticamente os mesmos valores foram encontrados para a resistência de polarização (R_p), calculada com as constantes de Tafel e com a densidade de corrente de corrosão obtidas por meio das curvas de polarização (ensaios com corrente contínua) [16].

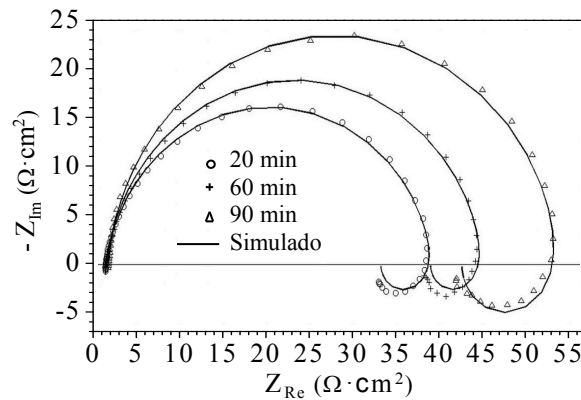


Figura 7.45. Diagrama de Nyquist da impedância de um aço-carbono em solução de HCl 2 M à temperatura ambiente para diferentes tempos de imersão [16].

Nos ensaios com corrente alternada a resistência de polarização corresponde à impedância real do sistema para baixas frequências, subtraída de R_e , quando a frequência tende a zero ($f \rightarrow 0$). Pode-se observar nas Figuras 7.43b, 7.44c e 7.44d que a resistência de polarização depende de cada sistema. Para o circuito da Figura 7.44c a resistência de polarização é igual à resistência de transferência de cargas ($R_p = R_{tc}$), pois para baixas frequências a impedância do indutor é muito baixa e a corrente é curto circuitada pelo indutor ao invés de passar pelo resistor R_{ad} .

Com a resistência de polarização do sistema e com as constantes de Tafel conhecidas (ou estimadas) pode-se determinar a densidade de corrente de corrosão por meio da Equação 5.16 e a perda de massa com a Equação 8.2 ou a taxa de corrosão com a Equação 8.17. Assim, por meio dos ensaios de impedância com o tempo também é possível determinar ou estimar a taxa de corrosão generalizada de um sistema eletrodo-eletrólito com a resistência de polarização do

sistema, exceto quando a cinética de corrosão na interface metal/eletrólito (áreas ativas) é controlada pela ativação-difusão em camada semi-infinita ou pela difusão em camada semi-infinita, pois a impedância de difusão em camada semi-infinita não apresenta um valor limite.

Os casos 2 e 3 da Figura 7.42c podem ser simulados com os circuitos modificados das Figuras 7.44c ou 7.44d. Introduzindo um pseudocapacitor em série com o resistor-indutor (RQ_L) da Figura 7.44c tem-se o **gráfico 2** da Figura 7.42c, representado pela linha tracejada mais a linha pontilhada. A Figura 7.46a mostra o circuito elétrico equivalente, onde Q_{ad} é a pseudocapacitância de adsorção, e R_L e Q_L representam a resistência e a pseudoindutância de adsorção, respectivamente. Os elementos R_L e Q_L são responsáveis pelo arco resistivo-indutivo e o pseudocapacitor de adsorção (Q_{ad}) é o responsável pela linha pontilhada vertical no diagrama de Nyquist da Figura 7.42c. A baixas frequências a corrente é curto circuitada pelo indutor (Q_L) e a impedância do sistema passa a ser igual ao de um resistor ($R_e + R_{tc}$) ligado em série com o pseudocapacitor Q_{ad} , equivalente à impedância do circuito da Figura 7.16. Para médias e altas frequências a corrente é curto circuitada pelo pseudocapacitor Q_{ad} e a impedância do sistema passa a ser equivalente àquela do circuito da Figura 7.44c.

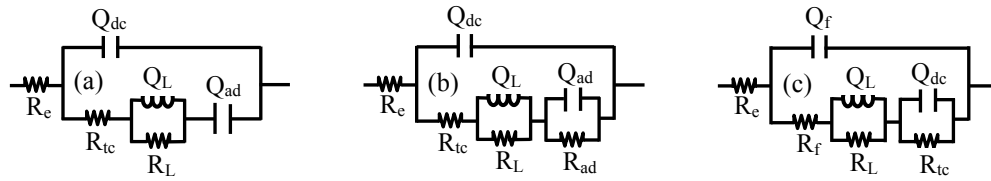


Figura 7.46. Circuito elétrico equivalente para o caso 2 (a) e 3 (b, c) da Figura 7.42c.

Para o **caso 3** da Figura 7.42c (linha tracejada mais a linha traço-ponto) o pseudocapacitor de adsorção (Q_{ad}) da Figura 7.46a é substituído por um resistor-capacitor de adsorção ($R_{ad}Q_{ad}$), onde R_{ad} é a resistência de adsorção e Q_{ad} é a pseudocapacitância de adsorção (Figura 7.46b). Neste caso, a impedância forma um arco resistivo-indutivo a médias frequências (R_LQ_L) e um arco resistivo-capacitivo mais ou menos aberto a baixas frequências ($R_{ad}Q_{ad}$) no diagrama de Nyquist. O arco resistivo-capacitivo a altas frequências ($R_{tc}Q_{dc}$) da Figura 7.42c está associado à impedância de transferência de cargas e da dupla camada elétrica na interface eletrodo/eletrólito (linha tracejada).

O **caso 3** da Figura 7.42c (linha tracejada mais a linha traço-ponto) também pode ser simulado com o circuito da Figura 7.46c. É o mesmo circuito da Figura 7.46b, mas o arco resistivo-capacitivo a altas frequências é da impedância do filme poroso, nas partes do eletrodo cobertas pelo filme (R_fQ_f), o arco resistivo-capacitivo a baixas frequências é da impedância da dupla camada elétrica e da transferência de cargas nas áreas ativas da superfície do eletrodo ($R_{tc}Q_{dc}$) e o arco resistivo-indutivo a médias frequências é da impedância das espécies adsorvidas (R_LQ_L).

Meng *et al.* [17] realizaram ensaios por espectroscopia de impedância eletroquímica convencional (EIE) e por espectroscopia de impedância eletroquímica localizada (EIEL) no aço API 5L X70 quarenta horas após a imersão em solução NS4 deaerada à temperatura ambiente

com pH próximo do neutro (veja na Tabela 12.1). O ensaio de impedância eletroquímica convencional (macroscópica) revelou a formação de um arco resistivo-capacitivo, similar ao ilustrado na Figura 7.42a, enquanto que o ensaio de impedância eletroquímica localizada revelou a formação de dois arcos resistivos-capacitivos (a baixas e altas frequências) e um arco resistivo-indutivo para frequências intermediárias no diagrama de Nyquist. A Figura 7.47 mostra os resultados experimentais e simulados da impedância eletroquímica localizada. É o caso da curva com linha tracejada mais a linha traço-ponto da Figura 7.42c (caso 3). Devido à presença de um filme poroso de produtos de corrosão à base de ferro os resultados experimentais podem ser representados pelo circuito da Figura 7.46c, onde o arco resistivo-indutivo a médias frequências foi atribuído à impedância de adsorção das espécies Fe_{ads}^+ e $\text{Fe}_{\text{ads}}^{2+}$ na superfície do eletrodo [17].

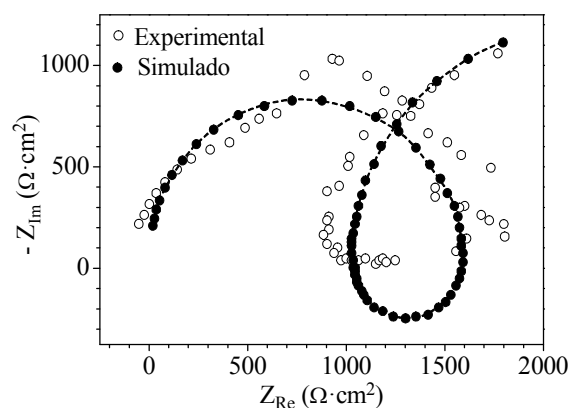


Figura 7.47. Diagrama de Nyquist obtido por ensaio de EIEL no aço API 5L X70 quarenta horas após a imersão em solução NS4 deaerada [17].

O trabalho de Meng *et al.* [17] mostra, entre outros, que a espectroscopia de impedância eletroquímica localizada pode fornecer informações complementares ou mais detalhadas dos fenômenos de polarização do sistema do que a impedância convencional. A espectroscopia de impedância eletroquímica localizada pode ser realizada em modo estático ou em modo de varredura. Em modo estático tem-se um ensaio de impedância localizada e em modo de varredura tem-se um mapeamento da impedância de uma determinada área da superfície da amostra (eletrodo de trabalho). Em modo de varredura o ensaio é realizado com uma determinada frequência da tensão de entrada.

Referências

- [1] ALEXANDER, C.K.; SADIKU, M.N.O. *Fundamentos de Circuitos Elétricos*. New York: McGraw-Hill Companies, 5ª edição, 2013, p. 345.
- [2] RANGLES, J.E.B. *Discussions of the Faraday Society*, 1, p. 11, 1947.
- [3] BRUG, G.J.; VAN DEN EEDEN, A.L.G.; SLUYTERS-REHBACH, M.; SLUYTERS, J.H. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 176, p. 275, 1984.

- [4] LASIA, A. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, em *Modern Aspects of Electrochemistry*. CONWAY, B.E.; BOCKRIS, J.; WHITE, R.E. (editores). New York: Kluwer Academic Publishers, 2002, nº 32, p. 167.
- [5] HERMAS, A.A.; MORAD, M.S. *Corrosion Science*, 50, p. 2710, 2008.
- [6] CATTARIN, S.; MUSIANI, M.; PALMIERI, V.; TONINI, D. *Electrochimica Acta*, 51, p. 1745, 2006.
- [7] ITAGAKI, M.; HATADA, Y.; SHITANDA, I.; WATANABE, K. *Electrochimica Acta*, 55, p. 6255, 2010.
- [8] PLIETH, W. *Electrochemistry of Materials Science*. Amsterdam: Elsevier, 2008, p. 153.
- [9] PALMAS, S.; DA POZZO, A.; DELOGU, F.; MASCIA, M.; VACCA, A.; GUISBIERS, G. *Journal of Power Sources*, 204, p. 265, 2012.
- [10] PAN, J.; THIERRY, D.; LEYGRAF, C. *Electrochimica Acta*, 41, p. 1143, 1996.
- [11] KARTHEGA, M.; RAMAN, V.; RAJENDRAN, N. *Acta Biomaterialia*, 3, p. 1019, 2007.
- [12] FIGUEIRA, N.; SILVA, T.M.; CARMEZIM, M.J.; FERNANDES, J.C.S. *Electrochimica Acta*, 54, p. 921, 2009.
- [13] GE, H.-H.; ZHOU, G.-D.; WU, W.-Q. *Applied Surface Science*, 211, p. 321, 2003.
- [14] CAO, C.-N. *Electrochimica Acta*, 35, p. 837, 1990.
- [15] ZHANG, G.A.; XU, L.Y.; CHENG, Y.F. *Electrochimica Acta*, 53, p. 8245, 2008.
- [16] POORQASEMI, E.; ABOOTALEBI, O.; PEIKARI, M.; HAQDAR, F. *Corrosion Science*, 51, p. 1043, 2009.
- [17] MENG, G.Z.; ZHANG, C.; CHENG, Y.F. *Corrosion Science*, 50, p. 3116, 2008.