

**Princípios físicos da impedância de uma célula eletroquímica
e sua aplicação na determinação da condutividade de
soluções de moléculas de fulerenol**

Roberto Batista Sardenberg

Março de 2011

ROBERTO BATISTA SARDENBERG

**Princípios físicos da impedância de uma célula eletroquímica
e sua aplicação na determinação da condutividade de
soluções de moléculas de fulerenol**

Dissertação apresentada à UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS,
como requisito parcial para obtenção do grau de MESTRE EM FÍSICA.

Área de concentração: Física da matéria condensada.

Orientador: Professor Dr. José Marcos Andrade Figueiredo

Departamento de Física – ICEX – UFMG

Março de 2011

Agradecimentos

Aos meus pais, meu irmão e minha namorada. Sem o apoio e a compreensão de cada uma dessas pessoas eu não conseguiria ter ao menos concluído a graduação.

Aos amigos da física, especialmente ao Cristiano, companheiro de todas as horas que sempre me apoiou.

Aos colegas de laboratório, especialmente ao Carlos e o Rafael, que me ajudaram a refletir sobre muitos dos problemas aqui apresentados, com discussões muito enriquecedoras que realmente ajudaram a clarear os problemas.

Ao meu orientador, professor José Marcos, por sua infinita paciência em ensinar, mesmo que as questões mais simples, quantas vezes fosse necessário. Pela sua amizade e por sua enorme dedicação e boa vontade.

Sumário

1 - Introdução	5
1.1 - Mecanismos de transporte	6
1.1.1 - Convecção:.....	6
1.1.2 - Difusão:.....	6
1.1.3 - Migração:	8
1.2 - Processos de transporte em uma célula eletrolítica	10
1.3 - Estudo dos mecanismos de transporte usando medidas elétricas	11
1.4 - Espectroscopia por impedância.....	12
2 - Impedância Distribuída (Teoria)	16
2.1 - Introdução	16
2.2 - Definição do problema	17
2.3 - Solução formal do problema.....	19
2.4 - Correlação entre as propriedades espectrais e as regiões espaciais	22
2.5- Regiões de integração.....	23
2.6 - Modelo de impedância	25
3 - Impedância Distribuída (Experimentos)	27
3.1 - Metodologia	27
3.2 - Resultados experimentais	28
3.3 - Análise dos resultados experimentais	31
4 - Condutividade não Linear de Moléculas de Fullerenos	37
4.1 - Introdução	37
4.2 - Metodologia	39
4.3 - Resultados	40
4.4 – Discussão.....	45
5 – Conclusões Finais e Perspectivas	48
Referências Bibliográficas	50

Resumo

Apresentamos nesse trabalho um modelo da impedância elétrica de uma célula eletrolítica, derivado a partir das equações de transporte (difusão e migração), e da equação de Poisson. Introduzimos então a definição de uma grandeza que denominamos "impedância distribuída". Como resultado, a impedância da célula eletrolítica é calculada como uma integral da impedância distribuída ao longo do comprimento da célula. Dessa forma mostramos que a impedância da célula é o resultado de uma soma de impedâncias parciais, cada uma definida em uma região específica da amostra, e refletindo as propriedades de transporte locais. A utilização do conceito da impedância distribuída mostra a existência de uma correlação entre a decomposição espectral da impedância e as propriedades locais de transporte e distribuição de carga. Isso abre a possibilidade de se obter informações sobre a estrutura da amostra usando esta técnica.

Com o objetivo de testar esse formalismo foram feitos experimentos sistemáticos de impedância em uma célula, utilizando vários tipos de soluções iônicas em várias concentrações. O modelo desenvolvido é capaz de explicar todos os espectros obtidos com razoável precisão.

Como uma aplicação da técnica, realizamos várias medidas de impedância em soluções de moléculas de fulerenos. Observamos, em alguns casos, que a condutividade da amostra não varia linearmente com a concentração de fulerenol. A fim de explicar essa dependência não linear, utilizamos a teoria de Debye-Hückel e Onsager, a qual prevê uma mobilidade iônica dependente da concentração. Em consequência alguns parâmetros de transporte para o fulerenol, tais como o raio hidrodinâmico, a mobilidade iônica, o número de passivação e a valência foram obtidos.

Abstract

This work presents an impedance model based on the transport equations (diffusion and migration), and the Poisson equation. We introduced a variable that we call “distributed impedance”. As a result the impedance of an electrolytic cell was calculated as an integral over the cell length of the distributed impedance. This way we showed that the total cell impedance is the sum of several partial impedances, each one defined in a specific region and reflecting the local transport properties. The use of the distributed impedance concept shows the existence of a correlation between the impedance spectral decomposition and the local properties and charge distribution. This opens the possibility of retrieving information concerning the structure of a sample using this technique.

Systematic impedance experiments were performed in an electrolytic cell with the aim of testing this formalism. Several kinds of ionic solutions with several concentration values were tested. The impedance model developed is capable of explain with good precision all experimental data we got.

As an application of this technique, several impedance measurements were made in aqueous solutions of fullerenol molecules. We observed in some cases a non-linear dependence of the conductivity as function of concentration. In order to explain this non-linear behavior we utilized the Debye-Hückel and Onsager theory which predicts a concentration dependent mobility. In consequence some fullerenol transport parameters as the hydrodynamic radius, the ionic mobility, the valence and the passivation number were obtained.

1 - Introdução

Considerando o grande desafio da Física em compreender o universo, gerar conhecimento e tecnologia, é de vital importância entender os mecanismos de transporte. O estudo do transporte elétrico e do transporte de matéria é essencial para a compreensão da maioria dos sistemas físicos. O movimento da poeira cósmica dentro de uma galáxia, as correntes oceânicas, o fluxo de carros em uma malha de rodovias, o fluxo de ar ao redor de uma asa, a distribuição de íons em uma célula eletrolítica, o movimento de células na corrente sanguínea, são alguns exemplos de sistemas físicos estudados sob a perspectiva das equações de transporte. Todos os processos de transporte expressam certo princípio de conservação, normalmente através de uma equação diferencial envolvendo o equilíbrio dos fenômenos que afetam a evolução de um campo termodinâmico.

A maneira usual de se quantificar os processos de transporte é através do uso do vetor densidade de corrente. Para isso, considere uma região onde existe um fluido ou uma distribuição de partículas, contendo um determinado fluxo. Imagine um tubo de seção reta infinitesimal que se estende ao longo da direção do campo de velocidade do fluido ou das partículas. A densidade de corrente \vec{J} é a razão entre a massa que atravessa a seção reta por unidade de tempo, e de área da seção reta. Além disso, \vec{J} tem a direção e o sentido da velocidade. Formalmente escreve-se $\vec{J} = \rho \vec{v}$, onde ρ é a densidade e \vec{v} é a velocidade do fluido ou das partículas.

Assumindo que não há nenhuma fonte ou sumidouro de matéria, a variação local de densidade está relacionada com a densidade de corrente da seguinte maneira:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J} = 0 \quad (1.1)$$

Essa equação (equação da continuidade) expressa a conservação local de massa ou de partículas. A densidade varia, em certo volume, quando existe um fluxo de matéria através da superfície que delimita o volume em questão.

Existem basicamente três tipos de mecanismos de transporte: convecção, difusão e migração. Esses mecanismos surgem quando existem forças externas ou gradientes termodinâmicos que excitam algum tipo de movimento. É necessário então um modelo que descreva razoavelmente bem as forças que atuam sobre o sistema, com o

objetivo de resolver as equações que descrevem cada um desses três mecanismos, e obter como resultado o movimento (campo de velocidade \vec{v}). Uma vez conhecido o campo de velocidade podemos construir o vetor densidade de corrente e avaliar as propriedades de transporte.

1.1 - Mecanismos de transporte

1.1.1 - Convecção:

Quando existe um gradiente de pressão em um fluido, surgem correntes denominadas correntes de convecção. O processo é descrito pela equação de Navier-Stokes [1], que no caso de um fluido incompressível é escrita como:

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{v}_c}{\partial t} + \vec{v}_c \cdot \nabla \vec{v}_c \right) = -\nabla p + \eta \nabla^2 \vec{v}_c \quad (1.2)$$

onde p é a pressão e η é a viscosidade. A solução dessa equação \vec{v}_c , é a velocidade de convecção. Neste caso, existe uma corrente de convecção, dada por $\vec{J}_c = \rho \vec{v}_c$. As correntes de convecção normalmente são relevantes no caso onde existem forças mecânicas externas ou gradientes térmicos, que provoquem variações locais na pressão.

1.1.2 - Difusão:

O fenômeno da difusão é bastante intuitivo. Considere uma região onde existe certa concentração de partículas, ou seja, certo número de partículas por unidade de volume. A difusão descreve o movimento térmico aleatório dessas partículas, quem tendem a se deslocar de uma região de alta concentração para uma região de baixa concentração. Isto é, descreve o transporte de massa mediado por gradientes de concentração. Uma manifestação do fenômeno da difusão é o movimento Browniano. Tradicionalmente atribuiu-se a Robert Brown a descoberta desse movimento. Ele observou sob o microscópio em 1827 que partículas diminutas ejetadas por grãos de pólen, suspensas em água, executavam movimentos de agitação. Esses movimentos são entendidos hoje como o resultado das muitas colisões aleatórias com as moléculas de água. Albert Einstein em 1905 [2] e Marian Smoluchowski em 1906 trouxeram independentemente a solução do problema, e o

apresentaram como uma maneira indireta de comprovar a existência de átomos ou moléculas.

Em um sistema de muitas partículas, cada uma tem um movimento microscópico aleatório. Como resultado desses movimentos individuais, o sistema como um todo apresenta uma corrente macroscópica denominada corrente de difusão. Ao se misturar dois fluidos, por exemplo, aparece uma corrente de difusão devido ao forte gradiente de concentração inicial. Outro exemplo de sistema físico onde a difusão fica evidente é um frasco de perfume, que, quando aberto, perfuma toda uma sala. Isso acontece porque as moléculas difundem-se por todo o volume a que estão confinadas. Podemos citar ainda como exemplo, a adição de um soluto a um determinado solvente. O movimento das moléculas do solvente tende a anular esses gradientes de concentração através de choques térmicos, homogeneizando o campo de concentração. Dessa maneira, é razoável supor então que a densidade de corrente de difusão seja proporcional ao gradiente de concentração com o sinal invertido, ou seja, a difusão tende a anular qualquer diferença na densidade do fluido (ou na concentração de partículas):

$$\vec{J}_d = -D\vec{\nabla}\rho \quad (1.3)$$

Essa equação é conhecida como a primeira lei de Fick [3], e D é o coeficiente de difusão. A difusão tem um papel muito importante na teoria de transporte. Como veremos mais adiante, a difusão tem um caráter antagônico ao da migração. A migração leva à formação de gradientes de concentração, fazendo surgir correntes de difusão. E as correntes de difusão tendem a anular esses gradientes de concentração. Normalmente os dois efeitos estão presentes e competem entre si.

No caso da difusão de um fluido em outro, é conveniente representar o campo de concentração pela densidade de massa ρ (Kg/m^3), e a corrente de difusão $\vec{J}_d = \rho\vec{v}_d$, onde \vec{v}_d é a velocidade de difusão. No caso da adição de um soluto a um solvente, como a solvatação de íons em uma solução eletrolítica, por exemplo, a maneira mais conveniente de representar o campo de concentração é pela densidade de partículas, isto é, número de partículas por unidade de volume n (m^{-3}). Neste caso a maneira mais conveniente de escrever a densidade de corrente é $\vec{J}_d = n\vec{v}_d$.

1.1.3 - Migração:

Atuando-se sobre um sistema físico com uma força externa, ligando-se um campo elétrico, por exemplo, as partículas livres que possuem carga elétrica adquirem movimento chamado de migração. Apesar do estudo da eletricidade datar da época da Grécia antiga, ele só começou a ser bem compreendido no final do século XIX. Em 1832, Michael Faraday fundou a eletroquímica, cunhando termos como eletrodo, eletrólito, catodo, anodo. Mais tarde, em 1897, J. J. Thomson descobriu o elétron. Isso gerou um grande impacto no estudo da estrutura da matéria e sugeriu um mecanismo para a condução elétrica nos metais. Três anos depois da descoberta de Thomson, Drude [4] elaborou uma teoria de condução elétrica e térmica para os metais, aplicando a teoria cinética dos gases, considerando os metais como gases de elétrons. O sucesso da teoria de Drude é considerável, e ela é usada ainda hoje para compreender qualitativamente os fenômenos e fazer estimativas de propriedades cuja precisa compreensão necessita de modelos e teorias mais sofisticadas como a da teoria quântica. Apesar de ter sido desenvolvida para metais, a teoria de Drude é um protótipo para se entender os mecanismos de condução em outros tipos de materiais, e é de fácil generalização para uma grande variedade de sistemas. Como os elétrons são partículas negativamente carregadas e o metal é eletricamente neutro, Drude considerou a existência de partículas positivamente carregadas, mas imóveis. Uma visão mais moderna considera o metal constituído de uma rede de íons e um gás de elétrons livres que os circunda. Os íons são compostos por um núcleo positivo e uma nuvem eletrônica fortemente presa a esses núcleos. O número de elétrons livres por unidade de volume é igual a $n = N_a Z \rho / A$, onde N_a é o número de Avogadro, A é a massa atômica do elemento que constitui o metal, e Z é o número de elétrons livres por átomo. Os elétrons do gás eventualmente colidem com os íons, e essas colisões são consideradas eventos instantâneos que alteram bruscamente a velocidade dos elétrons. Os detalhes do mecanismo de espalhamento nesses choques não são importantes para uma visão qualitativa, e em muitos casos quantitativa, da condução metálica. Assumindo que a probabilidade por unidade de tempo de uma colisão seja dada por $1/\tau$, a probabilidade de o elétron sofrer uma colisão em um tempo dt é dt/τ . A constante τ é chamada de tempo de relaxação, e é o tempo médio para que um elétron escolhido ao acaso colida com um íon. Em qualquer ponto no metal e em qualquer instante de tempo os elétrons estão se movendo em todas as direções e com uma variedade de energias térmicas.

A densidade de corrente de migração é então definida por $\vec{J}_m = nq\vec{v}_m = -ne\vec{v}_m$, onde \vec{v}_m é a velocidade eletrônica média (ou velocidade de migração), e $q = -e$ é de carga dos elétrons. O módulo da densidade de corrente de migração é dado pela carga elétrica por unidade área de seção reta e por unidade de tempo que atravessa uma superfície. Na ausência de um campo elétrico externo, $\vec{v}_m = 0$ e não há corrente de migração. Na presença de um campo \vec{E} , os elétrons adquirem uma velocidade média na direção e sentido contrário à do campo externo. Considere um elétron com velocidade inicial \vec{v}_o , se t é o tempo passado desde a sua última colisão, a sua velocidade média será

$$\vec{v}_m = \left\langle \vec{v}_o - \frac{e\vec{E}t}{m} \right\rangle = \frac{-e\vec{E}\tau}{m} \quad (1.4)$$

Na fórmula anterior usamos o fato de que $\langle \vec{v}_o \rangle = 0$, ou seja, o elétron emerge de uma colisão com uma velocidade aleatória. Dessa maneira, a teoria de Drude fornece um modelo para a condutividade σ de um metal.

$$\vec{J}_m = \sigma \vec{E} \Rightarrow \sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (1.5)$$

As fórmulas (1.4) e (1.5) estabelecem uma relação linear entre a velocidade média de migração, o campo elétrico aplicado e a densidade de corrente de migração. Podemos facilmente generalizar a expressão (1.5) para obter uma condutividade mais geral, supondo ainda uma relação linear entre a velocidade de migração, o campo elétrico e a densidade de corrente. Neste caso, chamamos a constante de proporcionalidade μ entre a velocidade e o campo elétrico aplicado de mobilidade.

$$\vec{v}_m = \mu \vec{E} \quad (1.6)$$

Dessa maneira a condutividade pode ser escrita de uma maneira mais geral da seguinte forma:

$$\vec{J}_m = \sigma \vec{E} = nq\vec{v}_m \Rightarrow \sigma = \mu n |q| \quad (1.7)$$

Podemos generalizar ainda mais a fórmula da condutividade para incluir o caso em que há mais de um tipo de portador de carga livre:

$$\sigma = \sum_i \mu_i |q_i| n_i \quad (1.8)$$

Onde o somatório leva em conta cada uma das espécies i , portadoras de carga presentes no meio, tendo μ_i como mobilidade e q_i como carga elétrica.

Associado a cada um dos três mecanismos, têm-se um coeficiente fenomenológico, a viscosidade η para o caso da convecção, o coeficiente de difusão D , e a mobilidade μ para a migração. Um dos principais objetivos do estudo dos mecanismos de transporte é a determinação desses coeficientes, o que permite uma caracterização do sistema sob estudo, e permite a realização de inúmeras aplicações.

1.2 - Processos de transporte em uma célula eletrolítica

Uma célula eletrolítica é composta por uma solução e alguns eletrodos. A solução é composta de um solvente e de eletrólitos dissolvidos, como por exemplo, sais iônicos dissolvidos em água. Os eletrodos são normalmente feitos de metais nobres com o objetivo de possibilitar a troca de carga entre a solução e o exterior da célula, e monitorar ou controlar qualquer possível reação química entre os átomos do eletrodo e os eletrólitos da solução. Eles normalmente são impermeáveis ao solvente e aos eletrólitos, confinando a solução em uma geometria específica. A aplicação de uma diferença de potencial nos eletrodos excita o transporte elétrico na célula.

No caso da temperatura e pressão serem constantes, não há correntes de convecção, permanecendo apenas os efeitos de migração e difusão. Neste caso a corrente total é dada por $\vec{J} = \vec{J}_d + \vec{J}_m$. Levando a equação de continuidade (1.1) às expressões para as correntes de difusão (1.3) e migração (1.5), temos:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = D \nabla^2 \rho - \mu \nabla \cdot (\rho \vec{E}) \quad (1.9)$$

Esta é a equação de Nernst-Planck [5] adaptada para o caso de a força externa ser um campo elétrico atuando sobre partículas carregadas. Claramente, o primeiro termo do lado direito representa o fenômeno da difusão e o segundo termo representa o fenômeno da migração. A resolução dessa equação juntamente com a Lei de Gauss e de condições de contorno apropriadas, deve levar à solução geral do problema, onde obtemos o campo elétrico \vec{E} e a densidade de partículas ρ .

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \rho}{\partial t} = D \nabla^2 \rho - \mu \nabla (\rho \vec{E}) \\ \frac{\partial \vec{E}}{\partial x} = \frac{\rho}{\varepsilon} \end{array} \right. \quad (1.10)$$

Uma vez obtido o campo elétrico \vec{E} e a densidade de partículas ρ , o problema fica resolvido em princípio. Como resultado pode-se calcular a corrente da amostra tendo em vista as equações (1.3) e (1.5).

1.3 - Estudo dos mecanismos de transporte usando medidas elétricas

Existem várias técnicas que permitem medir correntes de matéria e assim, estudar os fenômenos de transporte. Entre as elas estão as técnicas de medidas elétricas. Geralmente em uma técnica de medida elétrica têm-se eletrodos em contato com uma amostra, aos quais se aplica ou se mede uma diferença de potencial, ou corrente elétrica, que pode ser alternada ou contínua. As correlações entre a diferença de potencial aplicada, e a corrente medida, fornecem as informações sobre os mecanismos de transporte, e caracterizam a amostra.

Um exemplo de técnica de medida elétrica é a voltametria cíclica [6]. Em um experimento de voltametria cíclica simples utilizam-se três eletrodos, eletrodo de trabalho, contra-eletrodo e eletrodo de referência. Uma diferença de potencial é aplicada entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo. O gráfico da corrente no eletrodo de trabalho em função da diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência chama-se voltamograma. Essa diferença de potencial é normalmente variada no tempo em forma de uma rampa, ou seja, é variada linearmente com o tempo. Quando a diferença de potencial atinge certo valor, a rampa se inverte, e a diferença de potencial eventualmente atinge o valor inicial. Essa reversão de rampa de potencial pode ocorrer muitas vezes em um único experimento, formando vários ciclos. Se o sistema estudado possui espécies químicas que podem se oxidar e reduzir, observam-se picos de corrente no voltamograma desse sistema. Esses picos são observados quando a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo atinge um valor próximo do potencial necessário para certa reação de oxi-redução acontecer. Quando o eletrodo de trabalho está positivo em relação

ao contra-eletrodo, uma espécie negativa pode trocar carga com o eletrodo de trabalho, produzindo uma oxidação. No caso em que o eletrodo de trabalho estiver negativo em relação ao contra-eletrodo, ele pode trocar carga com uma espécie positiva, produzindo uma redução. As reações de oxidação e redução acontecem fazendo com que espécies troquem cargas com os eletrodos, produzindo correntes facilmente observadas como picos nos voltamogramas. Dessa maneira a técnica de voltametria cíclica é sensível à eletroquímica de células eletrolíticas, fornecendo informação dos mecanismos das reações químicas envolvidas.

Outra técnica muito importante é a espectroscopia de impedância. A impedância é definida, de uma forma geral, como sendo a resposta de um meio a uma excitação externa. No caso da impedância elétrica, a excitação é uma diferença de potencial harmônica e a resposta é a corrente alternada produzida. Essa corrente contém informações sobre a resposta dielétrica, sobre o transporte iônico e a transferência de carga no eletrodo. Essas informações podem ser extraídas se um modelo de impedância que reproduza os dados experimentais existir.

1.4 - Espectroscopia por impedância

A espectroscopia por impedância [7] é uma técnica que permite obter informação sobre a resposta dielétrica de materiais, e sobre o transporte elétrico em soluções iônicas devido à possibilidade de se acessar os fenômenos de difusão, transferência de carga, concentração e mobilidade. Ela consiste em se aplicar uma diferença de potencial alternada de amplitude V_o e frequência angular $\omega = 2\pi f$, entre dois eletrodos que delimitam a amostra:

$$V(t, \omega) = V_o e^{i\omega t} \quad (1.11)$$

A figura abaixo esquematiza uma configuração experimental simples:

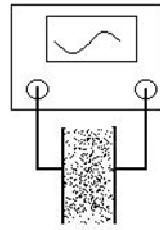


Figura 1 – Esquema experimental de uma medida de impedância.

Se a amplitude V_o for suficientemente pequena podemos assumir uma resposta linear, ou seja, surge uma corrente na amostra com frequência ω e com amplitude $I_o(\omega)$ de modo que os harmônicos de ordem superior podem ser desprezados. A corrente pode então ser escrita da seguinte forma: $I(t, \omega) = I_o(\omega)e^{i[\omega t - \phi(\omega)]}$. A corrente medida é temporalmente defasada em relação à diferença de potencial aplicada, fato este representado pela fase $\phi(\omega)$. A impedância $Z(\omega)$ é definida então pela razão entre a diferença de potencial aplicada e a corrente medida:

$$Z(\omega) = \frac{V(t, \omega)}{I(t, \omega)} = \frac{V_o}{I_o(\omega)} e^{i\phi(\omega)} \quad (1.12)$$

Apesar da diferença de potencial aplicada e da corrente medida serem funções do tempo, a razão entre elas não é função do tempo e sim da frequência. Uma maneira comum de se apresentar dados de impedância é mostrar gráficos com o módulo $|Z(\omega)| = V_o / I_o(\omega)$ e o ângulo de fase $\phi(\omega)$ em função da frequência.

Embora uma amostra típica para a técnica de espectroscopia por impedância seja um único dispositivo, este normalmente apresenta um espectro rico, exibindo diferentes fenômenos com diferentes dependências espectrais em diferentes regiões de frequência. Uma aproximação possível na análise de tais espectros é o uso de um modelo de impedância na forma de circuito de elementos discretos. De fato, Randles [8] mostrou que a solução das equações de transporte poderia fornecer um modelo de impedância baseado em elementos de circuito discreto. Existem três elementos básicos de circuito discreto que descrevem o comportamento de circuitos elétricos convencionais, eles são o resistor, o capacitor e o indutor. Para explicar alguns espectros, é necessário ainda um quarto elemento de impedância generalizada. Ele é chamado de impedância de Warburg [9], e está

ligado a efeitos de difusão. Para caracterizar-se uma amostra com a técnica de espectroscopia por impedância, é usual montar-se um circuito teórico equivalente, que usa uma combinação desses quatro tipos de elementos de circuito discreto, e compará-lo aos dados experimentais. Dessa maneira é possível inferir, com certa precisão, os processos físicos, entre eles os mecanismos de transporte, excitados em uma amostra. Aparecem ainda na literatura, impedâncias gerais e mais complexas, utilizadas para descrever alguns espectros, principalmente no caso de sistemas que utilizam filmes finos, eletrodos irregulares, eletrodos porosos e nano-estruturados [10]. Um exemplo de elemento de impedância generalizada é a CPE (*constant phase element*) [11], elemento esse que possui uma dependência espectral em forma de lei de potência. Embora muito difundida na literatura, não existe uma lei fundamental da qual possa se derivar a impedância CPE, sendo um elemento puramente empírico.

As equações diferenciais que relacionam as diferenças de potenciais nos elementos de um circuito discreto definem as propriedades de resistência, capacitância e indutância eventualmente presentes no mesmo. Com essas equações pode-se calcular a impedância Z_R de um resistor, a impedância Z_C de um capacitor, e a impedância Z_L de um indutor.

Para o resistor, a lei de ohm estabelece uma densidade de corrente diretamente proporcional ao campo elétrico na amostra. Dessa maneira, a diferença de potencial aplicada é proporcional a corrente medida, e a constante de proporcionalidade é a resistência $V_R(t, \omega) = R I_R(t, \omega)$. Tendo em vista a fórmula (1.12), o módulo da impedância de um resistor é simplesmente o valor da resistência elétrica R , e o ângulo de fase é igual a zero:

$$Z_R = R \quad (1.13)$$

A impedância de um capacitor pode ser calculada tomando-se a derivada temporal da definição de capacitância $C = Q/V$; assim somos levados à seguinte equação diferencial:

$$\frac{dV_C(t, \omega)}{dt} = \frac{1}{C} I_C(t, \omega) \Rightarrow I_C(t, \omega) = i\omega C V_o e^{i\omega t}$$

A impedância do capacitor $Z_C = V_o e^{i\omega t} / I_C$ é então:

$$Z_C = \frac{1}{i\omega C} \quad (1.14)$$

A equação diferencial que relaciona a diferença de potencial em um indutor e a corrente é dada por:

$$V_L(t, \omega) = -L \frac{dI_L(t, \omega)}{dt} \Rightarrow I_L(t, \omega) = -\frac{V_o}{i\omega L_o} e^{i\omega t}$$

A impedância do indutor e então escrita como:

$$Z_L = i\omega L \quad (1.15)$$

Já a impedância de Warburg Z_W não é tão óbvia e será deduzida mais adiante.

Em resumo, as impedâncias básicas são:

$$Z_R = R \quad ; \quad Z_C = \frac{1}{i\omega C} \quad ; \quad Z_L = i\omega L \quad ; \quad Z_W = \frac{1}{W\sqrt{i\omega}}$$

Onde os parâmetros R, C, e L são propriedades físicas que descrevem o comportamento da amostra em estudo, e são chamadas de resistência, capacitância e indutância respectivamente. Já o parâmetro W é chamado de coeficiente de Warburg e também está relacionado com as propriedades físicas da amostra. Das equações acima nota-se que quando passamos uma corrente em um resistor, a impedância tem um módulo constante, (independente da frequência e igual ao valor da resistência) e o ângulo de fase é igual a zero. Nos casos do capacitor e da impedância de Warburg, o módulo de impedância decresce com o aumento da frequência. O ângulo de fase do capacitor é igual a -90 graus, e o ângulo de fase da impedância de Warburg é de -45 graus. O indutor tem módulo crescente de impedância e ângulo de fase igual a +90 graus.

Quando se associa em série dois elementos de circuito discreto, a impedância total é a soma das impedâncias individuais $Z = Z_1 + Z_2$. Já a associação em paralelo desses dois elementos gera uma impedância total igual a $Z = [Z_1^{-1} + Z_2^{-1}]^{-1}$. Dessa forma podemos construir qualquer combinação desses quatro tipos de elementos, obtendo um circuito que terá o ângulo de fase variando entre -90 e +90 graus.

2 - Impedância Distribuída (Teoria)

Neste capítulo apresentamos um dos resultados principais deste trabalho, um modelo de impedância já publicado em 2010 no periódico *Electrochimica Acta* [12]. Este modelo explica com razoável precisão os dados experimentais obtidos, e mostrados nos dois capítulos seguintes.

Não há ainda na literatura um modelo padrão de impedância que se aplique a uma grande variedade de sistemas numa grande faixa de valores de frequência. Esperamos então, que o modelo aqui desenvolvido se torne uma referência no entendimento de uma ampla classe de sistemas, e gere uma maior compreensão dos processos físicos de transporte que ocorrem em uma célula eletroquímica.

2.1 - Introdução

Ao aplicar-se uma diferença de potencial em uma célula eletrolítica, estabelece-se um campo elétrico que excita os portadores de carga móveis (íons), fazendo-os migrar, gerando um perfil de concentrações, o que por sua vez aciona a difusão. A dinâmica desses campos termodinâmicos é intrinsecamente não linear e mesmo as soluções linearizadas são complexas e difíceis de implementar em procedimentos de ajuste de curvas teóricas à dados experimentais [13].

Na tentativa de fornecer um modelo de impedância válido para uma célula eletrolítica, Macdonald [14] e Macdonald e Franceschetti [15] consideraram o problema de uma forma muito geral, forneceram formulas de impedância que estão diretamente relacionadas com os parâmetros microscópicos e que geram modelos passíveis de implementação em procedimentos de ajuste em dados de impedância complexa. O cálculo de impedância é baseado na razão entre a diferença de potencial aplicado e o valor médio da densidade de corrente ao longo do comprimento da célula. Resultados similares, mas menos gerais, foram obtidos por Freire *et al* [16] usando uma análise numérica não linear das equações de transporte. Embora esses formalismos capturem a essência dos processos em uma célula eletrolítica, nenhum modelo válido para uma larga faixa de frequências foi encontrado.

Neste trabalho um modelo alternativo de impedância é apresentado [12]. Como desenvolvido anteriormente em trabalhos de Macdonald e colaboradores, as equações básicas de transporte são usadas em sua forma linearizada. O limite de validade para os modelos lineares foi estabelecido por Barbero et al [17].

A grande diferença entre este trabalho e os formalismos já existentes é o uso de uma “densidade de impedância”, um campo local definido pela razão entre o campo elétrico e a densidade de corrente, ambas dependentes da posição dentro da amostra. Deste modo, a expressão para a impedância da célula evita a necessidade de se fazer uma média espacial da densidade de corrente. Ao invés disso, ela leva em conta uma visão mais realística considerando mudanças locais nesses campos, e a impedância é então obtida com uma integração da densidade de impedância no volume da célula.

O modelo aqui apresentado, sem perda de generalidade, considera apenas dois tipos de portadores de carga, um positivo e outro negativo, com o módulo da carga igual à carga fundamental, e com coeficientes de transporte (mobilidade e difusão) iguais. Essas simplificações não são essenciais, apenas tornam os cálculos mais simples, e a generalização para um número arbitrário de portadores de carga, com coeficientes de transporte arbitrários é possível.

Em conseqüência, o modelo aqui descrito mostra a existência de uma correlação entre as propriedades locais da célula e sua resposta espectral. Ele ainda explica como a abordagem de circuitos discretos surge das equações de transporte introduzindo um formalismo perturbativo de séries capaz de gerar elementos de circuito não triviais apresentando uma dependência espectral rica.

2.2 - Definição do problema

Considerando uma célula eletroquímica de geometria plano-paralela com suas placas no plano yz, a diferença de potencial em um elemento de volume da célula, tendo uma espessura dx é:

$$dx \frac{\partial Z(x,t)}{\partial x} \parallel \vec{J}(x,t) \parallel A = -dV(x,t) = -dx \frac{\partial V(x,t)}{\partial x} \quad (2.1)$$

Onde A é a área dos eletrodos, Z é a impedância distribuída, e o símbolo duplo de módulo indica o módulo espacial, isto é, a magnitude do vetor densidade de corrente neste caso. O módulo simples foi reservado para indicar a magnitude de um número complexo. Essa equação pode ser escrita em termos da componente x do campo elétrico, da seguinte forma

$$\frac{\partial Z(x,t)}{\partial x} = \frac{E_x(x,t)}{J_x(x,t)A} \quad (2.2)$$

Assumindo uma dependência temporal harmônica para a corrente e o campo elétrico, $E_x(x,t) = E_o(x,\omega)e^{-i\omega t}$; $J_x(x,t) = j_o(x,\omega)e^{-i\omega t}$, essa equação é simplificada ainda mais, e resulta em uma impedância diferencial independente do tempo:

$$\frac{\partial Z(x,\omega)}{\partial x} = \frac{E_o(x,\omega)}{j_o(x,\omega)A} \quad (2.3)$$

Aplicando-se a equação de continuidade à densidade de corrente, e usando a lei de Gauss na forma diferencial:

$$\frac{\partial J_x}{\partial x} = -\frac{\partial \rho}{\partial t} \Rightarrow \frac{\partial j_o}{\partial x} = i\omega\rho(x,\omega) = i\omega\varepsilon \frac{\partial E_o}{\partial x} \quad (2.4)$$

Onde a densidade de partículas também assume a dependência temporal harmônica $\rho(x,t) = \rho(x,\omega)e^{-i\omega t}$. Integrando a equação acima, têm-se uma amplitude de corrente dada por:

$$j_o(x,\omega) = i\omega\varepsilon E_o(x,\omega) + j_h(\omega) \quad (2.5)$$

Onde $j_h(\omega)$ é uma densidade de corrente homogênea e ε é a constante dielétrica do meio. Esta densidade de corrente homogênea é compatível com a existência de processos de transferência de carga nos eletrodos.

Levando a equação (2.5) à equação (2.3), podemos escrever a densidade de impedância da seguinte forma:

$$\frac{\partial Z(x,\omega)}{\partial x} = \frac{1}{\left[i\omega\varepsilon + \frac{j_h(\omega)}{E_o(x,\omega)} \right] A} \quad (2.6)$$

O problema então se resume em determinar o campo elétrico resultante na célula ao se aplicar uma diferença de potencial, colocá-lo na equação (2.6), e integrar a densidade de impedância para se obter a impedância distribuída.

O campo elétrico na amostra é determinado pela diferença de potencial aplicada e pela dinâmica dos íons na célula. Precisamos então determinar a densidade de cargas na amostra que é uma função do campo de concentração dos portadores de carga. O campo de concentração das partículas é dado por um termo homogêneo somado a um termo de perturbação: $C_{\pm}(x, \omega) = c_o + \chi_{\pm}(x, \omega)$. Os índices (+) e (-) dizem respeito aos dois portadores de carga monovalentes, um positivo e um negativo. Dessa forma, a densidade de cargas na amostra é dada por

$$\rho = e(C_+ - C_-) = e(\chi_+ - \chi_-) \quad (2.7)$$

A equação de Nernst-Planck (1.9) e a lei de Gauss para estes campos de concentrações formam um sistema de equações diferenciais que, depois de linearizadas, podem ser resolvidas para obter-se o campo elétrico

$$\begin{cases} \frac{\partial \chi_+}{\partial t} = D_+ \frac{\partial^2 \chi_+}{\partial x^2} - \mu_+ c_o \frac{\partial E_o}{\partial x} \\ \frac{\partial \chi_-}{\partial t} = D_- \frac{\partial^2 \chi_-}{\partial x^2} + \mu_- c_o \frac{\partial E_o}{\partial x} \\ \frac{\partial E_o}{\partial x} = \frac{e}{\varepsilon} (\chi_+ - \chi_-) \end{cases} \quad (2.8)$$

Onde os harmônicos superiores (termos não lineares, proporcionais a $e^{-2i\omega t}$) foram desprezados.

Colocando-se as placas nas posições $x = \pm L/2$, a impedância da amostra é então calculada integrando-se a equação (2.6):

$$Z(\omega) = \int_{-L/2}^{+L/2} \frac{\partial Z(x, \omega)}{\partial x} dx = \int_{-L/2}^{+L/2} \left[i\omega \varepsilon + \frac{j_h(\omega)}{E_o(x, \omega)} \right]^{-1} A^{-1} dx \quad (2.9)$$

Para obter a impedância da amostra é necessário então obtermos o campo elétrico do sistema de equações (2.8).

2.3 - Solução formal do problema

Considerando-se o sistema de equações diferenciais definido acima, pode-se eliminar o campo elétrico, sobrando apenas duas equações para os campos χ_{\pm}

$$\frac{\partial \chi_{\pm}}{\partial t} = D_{\pm} \frac{\partial^2 \chi_{\pm}}{\partial x^2} \mp \frac{\mu_{\pm} c_0 e}{\varepsilon} (\chi_{+} - \chi_{-}) \quad (2.10)$$

Segundo Randles [8], tenta-se uma solução da forma $\chi_{\pm} \sim e^{\pm kx - i\omega t}$, dessa forma os campos de perturbação seguem a dependência temporal harmônica estabelecida pela diferença de potencial aplicada. Ao assumir uma exponencial positiva para os portadores de carga positivos, estabelece-se a condição inicial de potencial positivo na placa em $x = -L/2$ em relação à placa em $x = +L/2$. Os campos χ_{\pm} são esquematizados na figura 2:

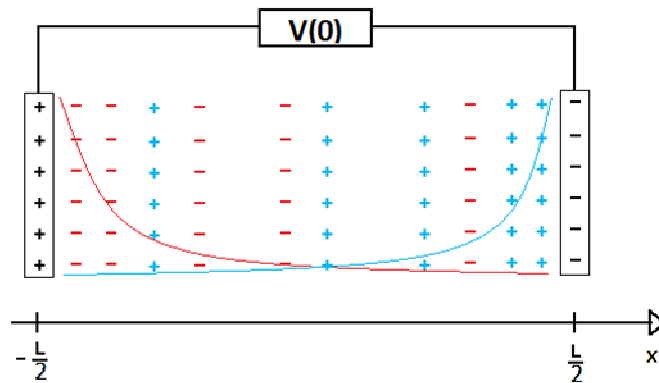


Figura 2 - Esquema do perfil de concentração dos portadores de carga. Portadores positivos em azul, e negativos em vermelho.

Das equações (2.10) e da solução proposta para os campos χ_{\pm} podemos determinar a relação de dispersão (k):

$$i\omega \chi_{\pm} = D_{\pm} k^2 \chi_{\pm} \mp \frac{\mu_{\pm} c_0 e}{\varepsilon} (\chi_{+} - \chi_{-}) \quad (2.11)$$

Para simplificar a apresentação do modelo, considera-se apenas o caso de coeficientes de transporte simétricos, ou seja, $\mu_{+} = \mu_{-} \equiv \mu$; $D_{+} = D_{-} \equiv D$. Além disso, Einstein [2] mostrou que a razão entre a mobilidade e o coeficiente de difusão é uma constante, temos então:

$$\frac{\mu_{+}}{D_{+}} = \frac{\mu_{-}}{D_{-}} = \frac{e}{k_B T} \quad (2.12)$$

Onde k_B é o número de Boltzmann e T a temperatura. Definimos a constante:

$$\frac{\mu_{\pm} c_0 q}{\varepsilon D_{\pm}} = \frac{c_0 e^2}{\varepsilon k_B T} \equiv k_s^2 \quad (2.13)$$

As equações (2.11), juntamente com a equação (2.12) e a definição (2.13) geram duas relações de dispersão:

$$k_o = \sqrt{\frac{i\omega}{D} + 2k_s^2} \quad ; \quad k_1 = \sqrt{\frac{i\omega}{D}} \quad (2.14)$$

Dessa maneira, a solução geral para os campos de perturbação é

$$\chi_{\pm} = A_{\pm} e^{(\pm k_o x - i\omega t)} + B_{\pm} e^{(\pm k_1 x - i\omega t)} \quad (2.15)$$

Esta solução está ainda sujeita a alguns vínculos que expressam a conservação de carga e massa, e a condição de fronteira para o potencial.

$$\left\{ \begin{array}{l} \int_{-L/2}^{+L/2} \rho(x, \omega) dx = 0 \\ \int_{-L/2}^{+L/2} \chi_{\pm} dx = 0 \\ \int_{-L/2}^{+L/2} E_o(x, \omega) dx = V_o \end{array} \right. \quad (2.16)$$

A primeira das equações (2.16) leva a conservação de carga:

$$\int_{-L/2}^{+L/2} (\chi_+ - \chi_-) dx = 0 \Rightarrow \frac{A_+ - A_-}{k_o} \sinh\left(\frac{k_o L}{2}\right) + \frac{B_+ - B_-}{k_1} \sinh\left(\frac{k_1 L}{2}\right) = 0 \quad (2.17)$$

Como essa equação deve ser verdadeira para uma relação de dispersão arbitrária, é necessário que $A_+ = A_- \equiv A$ e que $B_+ = B_- \equiv B$.

A segunda das equações (2.16) leva à conservação de massa:

$$\int_{-L/2}^{+L/2} \chi_{\pm} dx = 0 \Rightarrow \frac{A}{k_o} \sinh\left(\frac{k_o L}{2}\right) + \frac{B}{k_1} \sinh\left(\frac{k_1 L}{2}\right) = 0 \quad (2.18)$$

Gerando uma equação para as variáveis A e B .

A terceira das equações (2.16) leva à condição de fronteira para o potencial. Para aplicá-la devemos primeiro conhecer o campo elétrico, dado pela lei de Gauss:

$$\frac{\partial E_o}{\partial x} = \frac{e}{\varepsilon} (\chi_+ - \chi_-) \Rightarrow E_o(x, \omega) = \frac{e}{\varepsilon} \int_{-L/2}^{+L/2} (\chi_+ - \chi_-) dx = E_d(x, \omega) + E_h(\omega)$$

$$E_d(x, \omega) = \frac{2e}{\varepsilon} \left(\frac{A}{k_o} \cosh(k_o x) + \frac{B}{k_1} \cosh(k_1 x) \right)$$

Integrando o campo elétrico, temos uma segunda equação para as variáveis A e B .

$$\int_{-L/2}^{+L/2} E_o(x, \omega) dx = V_o \Rightarrow \frac{A}{k_o^2} \sinh\left(\frac{k_o L}{2}\right) + \frac{B}{k_1^2} \sinh\left(\frac{k_1 L}{2}\right) = \frac{V_o \varepsilon}{4e} \quad (2.19)$$

Onde $V_\Omega = V_o - E_h L$.

Resolvendo as duas equações obtidas para A e B (2.18 e 2.19) temos:

$$A = \frac{V_\Omega \varepsilon}{4e} \left(\frac{\sinh(k_o L/2)}{k_o^2} - \frac{\sinh(k_o L/2)}{k_o k_1} \right)^{-1} ; B = \frac{V_\Omega \varepsilon}{4e} \left(\frac{\sinh(k_1 L/2)}{k_1^2} - \frac{\sinh(k_1 L/2)}{k_o k_1} \right)^{-1}$$

Com esse resultado, podemos escrever o campo elétrico:

$$E_o(x, \omega) = \frac{V_\Omega k_o k_1}{2(k_1 - k_o)} \left[\frac{\cosh(k_o x)}{\sinh(k_o L/2)} - \frac{\cosh(k_1 x)}{\sinh(k_1 L/2)} \right] + E_h(\omega) \quad (2.20)$$

E, com isso, obter uma quadratura para a impedância distribuída:

$$A \frac{\partial Z(x, \omega)}{\partial x} = \frac{1}{i\omega \varepsilon + \sigma(\omega) \left[1 + \frac{V_\Omega k_o k_1}{2E_h(k_1 - k_o)} \left[\frac{\cosh(k_o x)}{\sinh(k_o L/2)} - \frac{\cosh(k_1 x)}{\sinh(k_1 L/2)} \right] \right]^{-1}} \quad (2.21)$$

Onde $\sigma(\omega) \equiv j_h(\omega) / E_h(\omega)$.

A equação (2.21) claramente relaciona a decomposição espectral da impedância distribuída, à sua dependência espacial. A integração dessa equação no comprimento da amostra leva à impedância total (função apenas da frequência). Para resolver essa integral, a dividimos em várias regiões de integração, gerando uma soma de impedâncias parciais, cada uma representando fenômenos relevantes em um determinado domínio espectral específico.

2.4 - Correlação entre as propriedades espectrais e as regiões espaciais

Três escalas espaciais aparecem naturalmente, o comprimento da amostra L , e dois comprimentos intrínsecos determinados pelas relações de dispersão $|k_o|^{-1}$ e $|k_1|^{-1}$.

Considere primeiro o regime quase estático, definido por $|k_1| \ll L^{-1} \ll |k_o| \sim \lambda_D^{-1}$. Neste caso, o campo de difusão é quase uniforme ao longo da amostra e os efeitos de migração não são relevantes para os campos perturbados a menos em uma região muito perto dos eletrodos, em uma distância menor que λ_D . Em conseqüência o campo elétrico

dado pela equação (2.20) no limite em que $|k_1| \rightarrow 0$, ou seja, no limite de uma corrente contínua, apresenta um perfil quase constante igual a $E_h - V_\Omega / L \approx E_h$ (V_Ω é praticamente anulado pela queda ôhmica de potencial). A impedância da célula é então dada por

$$Z(\omega) = \int_{-L/2}^{+L/2} \frac{\partial Z(x, \omega)}{\partial x} dx \cong \int_{-L/2}^{+L/2} \frac{1}{(i\omega\varepsilon + \sigma)A} = \frac{L}{(i\omega\varepsilon + \sigma)A} \quad (2.22)$$

E é definida pela capacitância e resistência e volume.

Para frequências de excitação no intervalo $|k_1| \ll L^{-1} \ll |k_o| \sim \lambda_D^{-1}$, as linhas do campo de difusão são importantes e cabem dentro do comprimento da amostra. Escrevendo $x = -L/2 + y$ e notando que, neste caso, $\coth(k_o L/2) \cong \coth(k_1 L/2) \cong 1$, a equação (2.21) se reduz à:

$$A \frac{\partial Z(y, \omega)}{\partial y} \cong \frac{1}{i\omega\varepsilon + \sigma \left[1 - \beta(\omega) \left[e^{-k_1 y} - e^{-k_o y} \right] \right]^{-1}} \quad (2.23)$$

Onde $\beta(\omega) \equiv V_\Omega k_1 / 2E_h$.

2.5- Regiões de integração

A impedância total da amostra é então uma soma de impedâncias parciais (associação em série), cada uma resultando de uma integração da impedância distribuída sobre uma região selecionada na amostra. A integração da equação (2.23) pode ser realizada expandindo-se a fração no denominador em ordens de β , limitando-se a uma ordem máxima. Como mostrado mais adiante, esta expansão corresponde a uma associação em paralelo de impedâncias discretas com uma dependência generalizada na frequência.

O perfil do campo elétrico determina as regiões de integração. Perto dos eletrodos a uma distância máxima de um comprimento de Debye, para o qual $|y| \leq \lambda_D$, o termo $e^{-k_1 y}$ é próximo de um. Expandindo a fração no denominador em primeira ordem em β e integrando, a impedância resultante nessa região pode ser calculada usando o teorema do valor médio, e resulta em

$$Z_H(\omega) \cong A^{-1} \int_0^{\lambda_D} \frac{dy}{i\omega\varepsilon + \sigma \left[1 + \beta(1 - e^{-k_o y}) \right]} = \frac{A^{-1}}{(i\omega\varepsilon + \sigma)\lambda_D^{-1} + Z_{we}^{-1}} \quad (2.24)$$

Onde

$$Z_{W_e} = \left[W_e \sqrt{i\omega} \right]^{-1} ; \quad W_e = \frac{\sigma V_\Omega (1 - e^{-k_o \hat{y}})}{2 E_h \sqrt{D}} \quad (2.25)$$

e \hat{y} é algum valor apropriado de y . A expansão em ordens maiores para β leva ao aparecimento de impedâncias generalizadas com uma dependência espectral rica. Reconhece-se imediatamente que $Z_H(\omega)$ é uma associação em paralelo de impedâncias. Essa associação é constituída por um capacitor, um resistor e um termo denominado Z_{W_e} . Embora a equação para W_e (2.25) envolva vários fatores fortemente dependentes da frequência como V_Ω , E_h , σ e k_o , assumiremos que W_e como um todo dependa fracamente da frequência. Desse modo, o termo Z_{W_e} da equação (2.24) pode ser associado a uma impedância de Warburg. Essa consideração poderia ser uma aproximação muito forte, mas é bem justificada devido ao bom acordo do modelo aos resultados experimentais apresentados no próximo capítulo.

Na próxima região $\lambda_D < y \leq \lambda_{dif} \leq |k_1|^{-1}$ expande-se novamente a fração no denominador da equação (2.23) em primeira ordem em β , e usa-se novamente o teorema do valor médio, resultando então na impedância:

$$\begin{aligned} Z_{dif}(\omega) &\cong A^{-1} \int_{\lambda_D}^{\lambda_{dif}} \frac{dy}{i\omega\varepsilon + \sigma \left[1 + \beta \left(e^{-k_1 y} - e^{-k_o y} \right) \right]} = \frac{(\lambda_{dif} - \lambda_D) A^{-1}}{i\omega\varepsilon + \sigma \left[1 + \beta \left(e^{-k_1 \hat{y}} - e^{-k_o \hat{y}} \right) \right]} \\ &= \frac{1}{(i\omega\varepsilon + \sigma) A (\lambda_{dif} - \lambda_D)^{-1} + Z_W^{-1}} \end{aligned} \quad (2.26)$$

Onde

$$Z_{W_d} = \left[W_d \sqrt{i\omega} \right]^{-1} ; \quad W_d = \frac{A \sigma V_\Omega}{2 (\lambda_{dif} - \lambda_D) E_h \sqrt{D}} (e^{-k_1 \hat{y}} - e^{-k_o \hat{y}}) \quad (2.27)$$

e \hat{y} é outro valor apropriado para y . A estrutura dessa associação em paralelo é novamente composta por um resistor, um capacitor e uma impedância Z_W definidos nessa região. Muitos fatores na fórmula para W são dependentes tanto da frequência como da concentração, mas a expressão inteira é, como anteriormente, assumida independente da frequência.

Avançando no comprimento da amostra, para $y \gg |k_1|^{-1}$, ambas as exponenciais na equação (2.23) são pequenas e podem ser desprezadas. Dessa forma o termo em β na equação (2.23) se anula e o campo elétrico é dado pelo seu valor homogêneo E_h sobre uma distância da ordem de $L - 2|k_1|^{-1} \sim L$, e a impedância é dada por:

$$Z(\omega) = \int_{|k_1|^{-1}}^{L-|k_1|^{-1}} \frac{dy}{(i\omega\varepsilon + \sigma)A} \cong \frac{L}{(i\omega\varepsilon + \sigma)A} \quad (2.28)$$

Sendo então determinada pela resistência e capacitância de volume (resposta dielétrica em paralelo com a condutividade).

2.6 - Modelo de impedância

A impedância total de uma célula eletroquímica é então uma combinação em série (soma) das impedâncias parciais encontradas:

$$Z_{cel}(\omega) = 2(Z_H + Z_{dif}) + Z_{\Omega} \quad (2.29)$$

Devido à maneira como foram definidas as regiões de integração na seção 2.5, deve-se somar as impedâncias Z_H e Z_{dif} duas vezes, uma vez que o problema é simétrico com relação ao centro da célula. Assim, o numero 2 na equação (2.29) expressa o fato de existirem dois eletrodos em uma célula eletrolítica. Dessa maneira, surge um modelo geral de impedância, baseado em elementos de circuito discreto, representado a seguir pela equação (2.30) e pela figura 3:

$$Z_{cel}(\omega) = \frac{1}{i\omega C_e + W_e \sqrt{i\omega} + R_e^{-1}} + \frac{1}{i\omega C_d + W_d \sqrt{i\omega} + R_d^{-1}} + \frac{1}{R_b^{-1} + i\omega C_b} \quad (2.30)$$

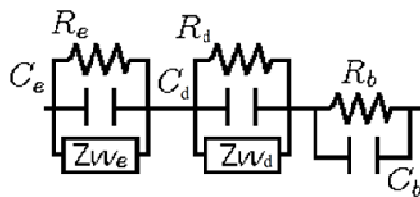


Figura 3 - Diagrama de elementos de circuito discreto representando o modelo geral de impedância.

Onde as seguintes definições foram utilizadas:

$$C_e \equiv \frac{\varepsilon A}{2\lambda_D} ; R_e \equiv \frac{2\lambda_D}{\sigma A} ; W_e \equiv \frac{\sigma V_\Omega (1 - e^{-k_o \hat{y}})}{2E_h \sqrt{D}}$$

$$C_d \equiv \frac{\varepsilon A}{2(\lambda_{dif} - \lambda_D)} ; R_d \equiv \frac{2(\lambda_{dif} - \lambda_D)}{\sigma A} ; W_d \equiv \frac{A\sigma V_\Omega}{2(\lambda_{dif} - \lambda_D)E_h \sqrt{D}} (e^{-k_i \hat{y}} - e^{-k_o \hat{y}})$$

$$C_b \equiv \frac{\varepsilon A}{L} ; R_b \equiv \frac{L}{\sigma A}$$

Identificando-se o parâmetro λ_D como sendo o comprimento de Debye, a capacitância C_e é imediatamente reconhecida como a capacitância de dupla camada iônica [18], R_e como uma resistência de eletrodo (compatível com transferências de carga na interface eletrodo-solução), W_e como um coeficiente de Warburg definido nessa região (compatível com a existência de difusão nessa região). Os parâmetros C_d , R_d e W_d representam uma capacitância, uma resistência e uma impedância de Warburg definidos em uma região de difusão, que se estende desde $x = \lambda_D$ (comprimento de Debye) até $x = \lambda_{dif}$ (comprimento de difusão). Já os parâmetros C_b e R_b são a capacitância e a resistência de volume respectivamente.

Em resumo, esta análise mostra como as propriedades espectrais da impedância distribuída de uma célula eletroquímica geram informação espacial através do volume da célula. Em conseqüência a impedância total da célula é descrita como uma soma associada a propriedades relacionadas a processos elétricos e termodinâmicos naquela região. Apesar da condição mais simples considerada, de coeficientes de transporte iguais e das simplificações utilizadas nos cálculos, uma generalização para sistemas mais complexos seria facilmente obtida a partir de uma análise numérica.

Uma vez que os fenômenos de transporte são considerados e o campo elétrico na célula é obtido, o conceito de impedância distribuída poderia ser útil em descrever modelos de impedância genéricos, não importando a complexidade da célula eletrolítica estudada. Neste sentido, a teoria aqui apresentada permite, em princípio, um tratamento completo da impedância de uma célula. Isso é conseguido calculando-se o campo elétrico e então integrando numericamente a equação (2.9). A decomposição espectral da impedância pode então ser comparada diretamente aos dados experimentais a fim de se obter as propriedades da célula.

3 - Impedância Distribuída (Experimentos)

Para testar o formalismo aqui descrito, foram realizadas medidas sistemáticas e precisas de impedância em uma célula eletrolítica usando diferentes soluções salinas clássicas, em várias concentrações, e uma geometria padrão. Essas condições experimentais devem ser suficientes para testar o modelo de impedância aqui apresentado.

3.1 - Metodologia

Os sais utilizados foram LiCl, KCl, NaCl, KI, CaCl₂, e BaCl₂, nas concentrações de 0,1, 1, 10, e 100mM. Todas as medidas foram feitas na geometria plano-paralela, com eletrodos de aço inoxidável recobertos por ouro. A área das placas é de 1316mm² e a distância entre elas, de 3,5mm.

A condutividade da água deionizada usada na preparação das amostras foi medida antes de cada preparação, obtendo-se um valor não superior a 200μS/m. Dessa maneira, a condutividade do solvente é pelo menos três ordens de grandeza menor do que a condutividade da solução de menor concentração utilizada. Com isso espera-se que a toda a corrente medida seja de fato devido à presença dos portadores de carga introduzidos na solução preparada e não a possíveis impurezas e contaminações.

A impedância foi medida na região espectral de 0,1 Hz a 13 MHz, utilizando-se baixas amplitudes para o potencial (≤ 100 mV). A escolha da amplitude de potencial aplicada foi feita para cada medida, levando-se em conta que o seu valor deve ser o mais baixo possível a fim de não se excitar harmônicos e obter assim um regime linear. Ao mesmo tempo o valor da amplitude de potencial deve ser alto o suficiente para que a corrente resultante seja mensurável. Foram utilizados três equipamentos para as medições de impedância, HP-4192A LF Impedance Analyzer, Alpha-A High Performance Frequency Analyzer Novocontrol Technologies e Autolab PGSTAT20.

3.2 - Resultados experimentais

A figura 4 mostra um resultado típico da medida de impedância em uma célula eletrolítica. O sistema em questão é uma solução de 0,1mM de cloreto de bário (BaCl_2). É também mostrado nessa figura um ajuste usando um caso particular do modelo geral de impedância descrito no capítulo anterior.

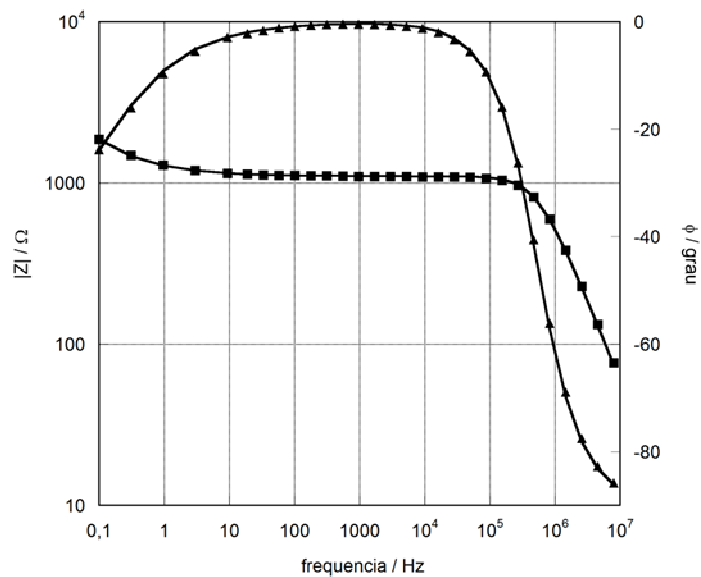


Figura 4 – Espectro de impedância para uma solução de 0,1mM de BaCl_2 . Os símbolos são os dados experimentais e a linha representa o modelo de impedância ajustado. Os quadrados representam o módulo da impedância e os triângulos representam o ângulo de fase.

No domínio de baixas frequências (0,1Hz-10Hz) o módulo da impedância é decrescente, e o ângulo de fase é negativo e aumenta com o aumento da frequência. Isso que sugere que efeitos capacitivos e difusivos sejam os processos dominantes nesta região espectral. Em frequências mais altas (10Hz- 10^5 Hz), o módulo da impedância é praticamente constante e o ângulo de fase tende a valores próximos de zero, sugerindo assim um comportamento resistivo, ou seja, os efeitos de migração são os processos de transporte dominantes nessa região espectral. Já no domínio de altas frequências (10^5 Hz- 10^7 Hz), tanto o módulo da impedância quanto o ângulo de fase são decrescentes, e o ângulo de fase tende a valores próximos de -90 graus. Essas características evidenciam outra região espectral com caráter capacitivo. A equação (3.1) e a figura 5 descrevem o modelo utilizado no ajuste teórico aos dados experimentais da figura 4.

$$Z(\omega) = \frac{1}{i\omega C_e + W_e \sqrt{i\omega}} + \frac{1}{W_d \sqrt{i\omega}} + \frac{1}{R_b^{-1} + i\omega C_b} \quad (3.1)$$

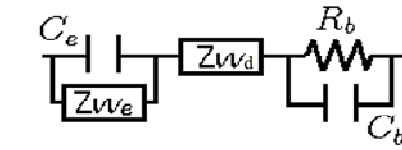


Figura 5 - Diagrama do circuito.

Este modelo ajusta muito bem os dados experimentais mostrados na figura 4 e é um caso particular do modelo geral de impedância derivado no capítulo 2, apresentado na equação (2.30) e na figura 3. Neste caso particular alguns parâmetros (R_e , C_d e R_d) não se fizeram necessário. Isso nos leva a concluir que a resistência de eletrodo é muito grande ($R_e \rightarrow \infty$), e que na região de difusão, a capacitância é muito pequena e a resistência muito grande ($C_d \rightarrow 0$ e $R_d \rightarrow \infty$).

A figura 6 mostra outro resultado típico. O sistema consiste de uma solução de 100mM de Cloreto de Potássio (KCl).

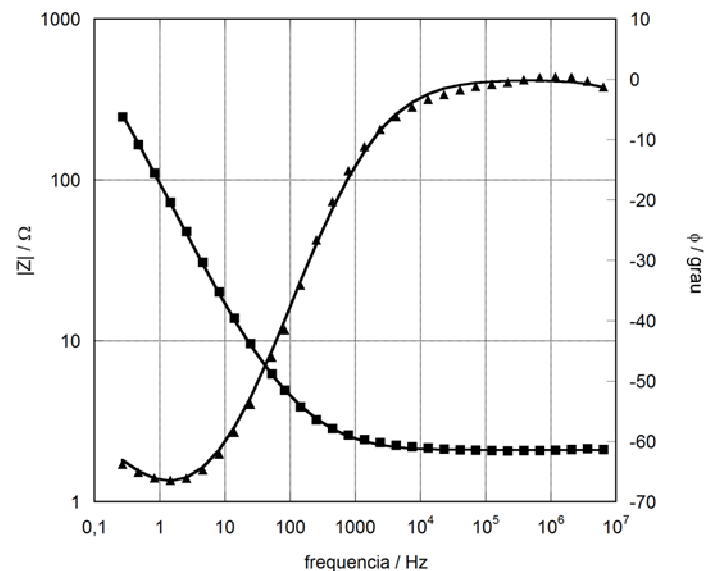


Figura 6 – Espectro de impedância para uma solução de 100mM de KCl. Os símbolos são os dados experimentais e a linha representa o modelo de impedância ajustado. Os quadrados representam o módulo da impedância e os triângulos representam o ângulo de fase.

No domínio de baixas frequências (0,1Hz-10Hz), o módulo de impedância é decrescente e o ângulo de fase é negativo, o que sugere um comportamento capacitivo. Em frequências mais altas (10Hz-10⁴Hz), a inclinação do módulo diminui e o ângulo de fase assume valores em torno de -45 graus, o que sugere que efeitos difusivos são dominantes nessa região. Em frequências mais altas (10⁴Hz-10⁷Hz), o módulo da impedância é praticamente constante e o ângulo de fase tende a valores próximos de zero, indicando assim um comportamento resistivo. A equação (3.2) e a figura 7 descrevem o modelo utilizado no ajuste teórico aos dados experimentais da figura 6.

$$Z(\omega) = \frac{1}{i\omega C_e + W_e \sqrt{i\omega}} + \frac{1}{i\omega C_d + W_d \sqrt{i\omega}} + \frac{1}{R_b^{-1} + i\omega C_b} \quad (3.2)$$

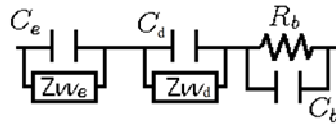


Figura 7 - Diagrama do circuito.

Neste caso as resistências de eletrodo e da região de difusão são muito grandes e não foram observadas nesse experimento ($R_e \rightarrow \infty$ e $R_d \rightarrow \infty$).

As tabelas abaixo resumem os valores de ajuste encontrados para os parâmetros utilizados nos ajustes das duas soluções iônicas exemplificados nas figuras 4 e 6. Os parâmetros foram obtidos com um erro máximo de 6%.

BaCl₂

Concentração / mM	C _e / F	W _e / s ^{1/2} Ω ⁻¹	W _d / s ^{1/2} Ω ⁻¹	C _d / F	R _b / Ω	C _b / F
0,1	1,8x10 ⁻³	2,5x10 ⁻³	2,0x10 ⁻³	0	1100	2,6x10 ⁻¹⁰
1	1,5x10 ⁻³	2,5x10 ⁻³	3,4x10 ⁻³	0	105	2,6x10 ⁻¹⁰
10	1,5x10 ⁻³	1,2x10 ⁻³	1,0x10 ⁻²	8x10 ⁻⁵	5,70	2,6x10 ⁻¹⁰
100	1,5x10 ⁻³	1,1x10 ⁻³	1,7x10 ⁻²	8x10 ⁻⁵	1,44	2,6x10 ⁻¹⁰

KCl

Concentração / mM	C _e / F	W _e / s ^{1/2} Ω ⁻¹	W _d / s ^{1/2} Ω ⁻¹	C _d / F	R _b / Ω	C _b / F
0,1	9,0x10 ⁻⁴	1,3x10 ⁻³	2,0x10 ⁻³	0	2500	2,7x10 ⁻¹⁰
1	1,2x10 ⁻³	1,9x10 ⁻³	4,0x10 ⁻³	0	286	2,7x10 ⁻¹⁰
10	1,5x10 ⁻³	2,5x10 ⁻³	9,0x10 ⁻³	2x10 ⁻⁴	27,5	2,7x10 ⁻¹⁰
100	1,7x10 ⁻³	1,8x10 ⁻³	2,1x10 ⁻²	2x10 ⁻⁴	2,0	2,7x10 ⁻¹⁰

Os resultados experimentais e ajustes teóricos obtidos para o caso dos sais Cloreto de Lítio (LiCl) e Iodeto de Potássio (KI) são mostrados nas figuras 8 e 9 respectivamente. Elas mostram a dependência do espectro de impedância com a concentração para esses sais.

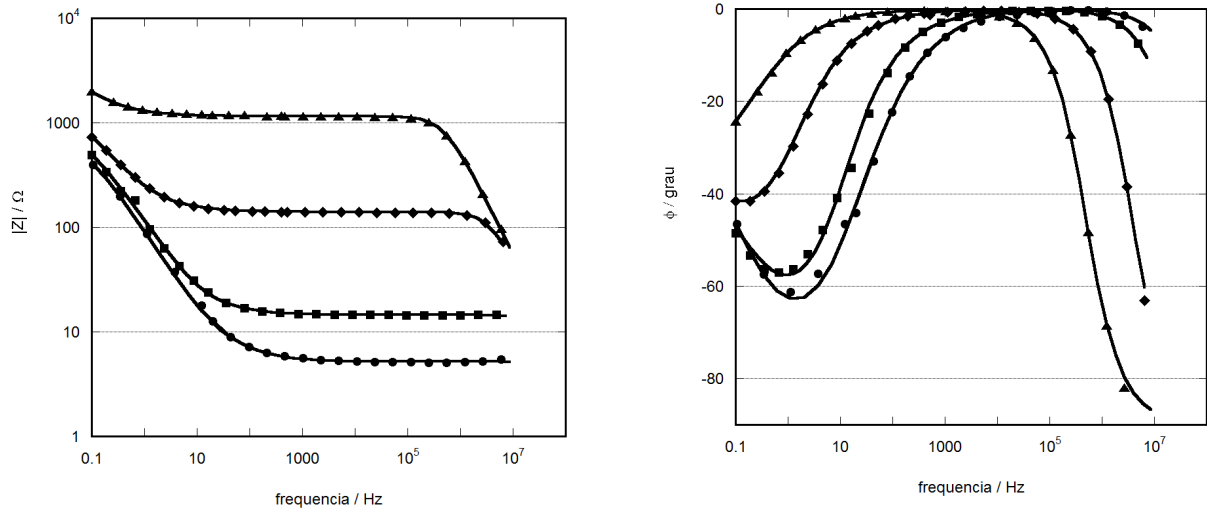


Figura 8 – Módulo da impedância e ângulo de fase para soluções de LiCl, nas concentrações de 100mM (círculos), 10mM (quadrados), 1mM (losangos), 0,1mM (triângulos).

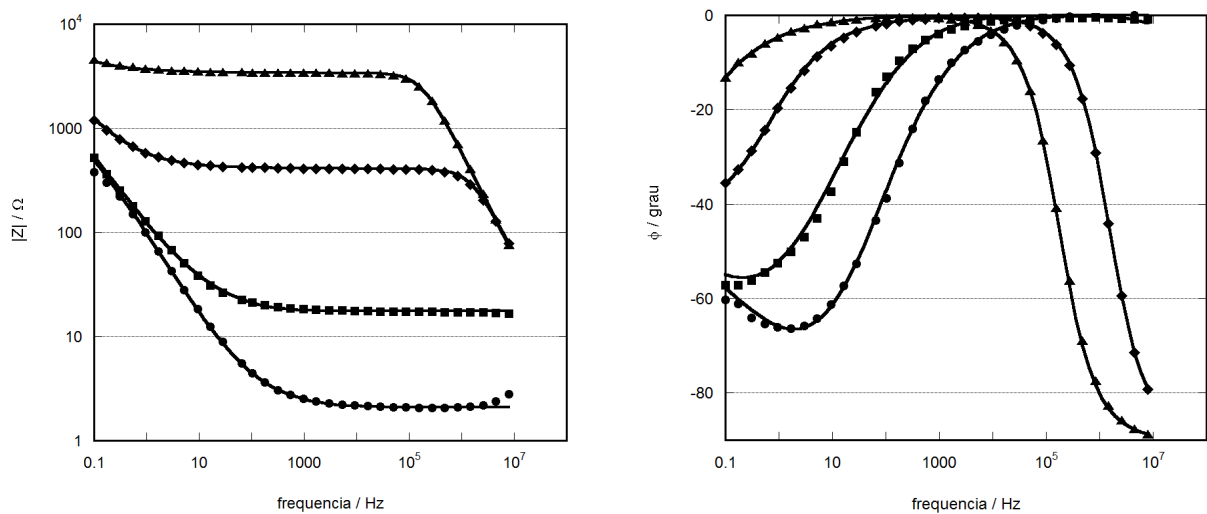


Figura 9 – Módulo da impedância e ângulo de fase para soluções de KI, nas concentrações de 100mM (círculos), 10mM (quadrados), 1mM (losangos), 0,1mM (triângulos).

A figura 10 esquematiza o circuito modelo, e as tabelas a seguir resumem os valores encontrados para os parâmetros de ajuste para esses dois sais:

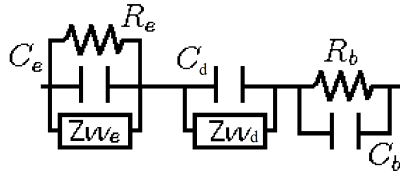


Figura 10 – Modelo de circuito elétrico utilizado como ajuste nos dados obtidos para os sais LiCl e KI.

LiCl

Conc./ mM	C_e / F	R_e / Ω	$W_e / s^{1/2} \Omega^{-1}$	$W_d / s^{1/2} \Omega^{-1}$	C_d / F	R_b / Ω	C_b / F
0,1	$7,0 \times 10^{-4}$	-	$1,6 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-3}$	0	1150	$2,8 \times 10^{-10}$
1	$1,2 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^3$	2×10^{-3}	$5,5 \times 10^{-3}$	$8,0 \times 10^{-5}$	140,5	$2,8 \times 10^{-10}$
10	$1,2 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^3$	2×10^{-3}	$1,4 \times 10^{-2}$	$8,0 \times 10^{-5}$	14,5	$2,8 \times 10^{-10}$
100	$1,7 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^3$	2×10^{-3}	$1,6 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-4}$	5,2	$2,8 \times 10^{-10}$

KI

Conc./ mM	C_e / F	R_e / Ω	$W_e / s^{1/2} \Omega^{-1}$	$W_d / s^{1/2} \Omega^{-1}$	C_d / F	R_b / Ω	C_b / F
0,1	$1,5 \times 10^{-2}$	-	0	$1,0 \times 10^{-3}$	0	3400	$2,8 \times 10^{-10}$
1	$1,3 \times 10^{-3}$	$7,0 \times 10^3$	$2,0 \times 10^{-3}$	$2,5 \times 10^{-3}$	0	410	$2,7 \times 10^{-10}$
10	$2,5 \times 10^{-3}$	-	$2,5 \times 10^{-3}$	$5,5 \times 10^{-3}$	$8,0 \times 10^{-5}$	17,5	$2,8 \times 10^{-10}$
100	$1,4 \times 10^{-3}$	-	$2,1 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-2}$	$7,0 \times 10^{-5}$	2,1	$2,8 \times 10^{-10}$

3.3 - Análise dos resultados experimentais

Os valores encontrados para o parâmetro $R_b \equiv L/(\sigma A)$ (apresentados nas tabelas da seção anterior) são consistentes com a resistência de volume da amostra. Uma vez conhecida a geometria da célula, pode-se extrair a condutividade σ da solução. Os valores de condutividade são mostrados em função da concentração na figura 11:

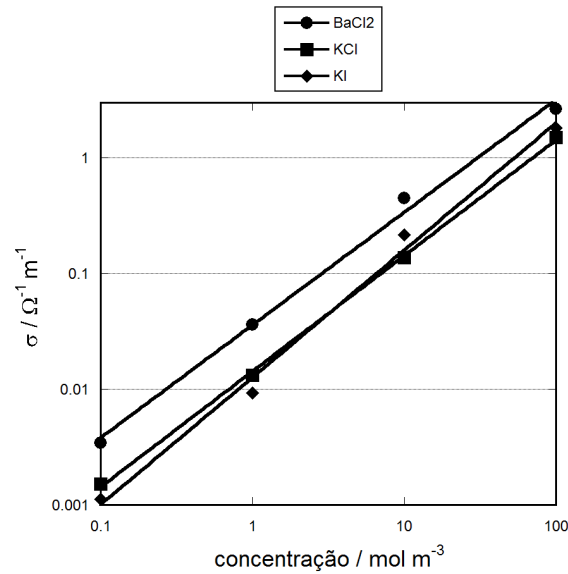
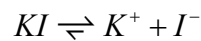
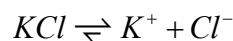
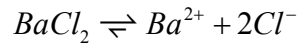


Figura 11 – Condutividades das soluções (extraídas do parâmetro R_b), em função da concentração salina. Os símbolos representam os dados experimentais e a linha representa um ajuste linear. Os círculos representam a solução de $BaCl_2$, os quadrados representam a solução de KCl e os losangos representam a solução de KI .

Uma vez conhecida a condutividade da solução, obtêm-se facilmente a mobilidade iônica da solução (definida aqui como a soma das mobilidades de cada um dos tipos de portadores de carga). Considerando-se as seguintes reações de dissociação:



A fórmula (1.8) nos dá uma condutividade que pode ser escrita, para os casos aqui ilustrados, da seguinte forma:

$$\sigma_{BaCl_2} = \mu_{Ba} |q_{Ba}| n_{Ba} + \mu_{Cl} |q_{Cl}| n_{Cl} = (\mu_{Ba} + \mu_{Cl}) 2en = \mu_{BaCl_2} en$$

$$\sigma_{KCl} = \mu_K |q_K| n_K + \mu_{Cl} |q_{Cl}| n_{Cl} = (\mu_K + \mu_{Cl}) en = \mu_{KCl} en$$

$$\sigma_{KI} = \mu_K |q_K| n_K + \mu_I |q_I| n_I = (\mu_K + \mu_I) en = \mu_{KI} en$$

Onde $\mu_{BaCl_2} \equiv 2(\mu_{Ba} + \mu_{Cl})$, $\mu_{KCl} \equiv \mu_K + \mu_{Cl}$ e $\mu_{KI} \equiv \mu_K + \mu_I$ são as mobilidades das soluções de Cloreto de Bário, Cloreto de Potássio e Iodeto de Potássio respectivamente. Com o ajuste linear mostrado na figura 11 determinamos as constantes $\mu_{BaCl_2} = (3,7 \pm 0,1) \times 10^{-7} m^2 s^{-1} V^{-1}$, $\mu_{KCl} = (1,5 \pm 0,1) \times 10^{-7} m^2 s^{-1} V^{-1}$ e $\mu_{KI} = (1,3 \pm 0,1) \times 10^{-7} m^2 s^{-1} V^{-1}$.

Os valores encontrados estão de acordo com o esperado, e diferem de 3% dos valores relatados na literatura [19] no caso do sal Cloreto de Potássio ($\mu_{KCl}^{\circ} = 1,55 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$), de 6% no caso do sal Iodeto de potássio ($\mu_{KI}^{\circ} = 1,39 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$) e de 11% para o caso do sal Cloreto de Bário ($\mu_{BaCl_2}^{\circ} = 2,91 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$).

A condutividade do sal Cloreto de Lítio é apresentada separadamente na figura 12:

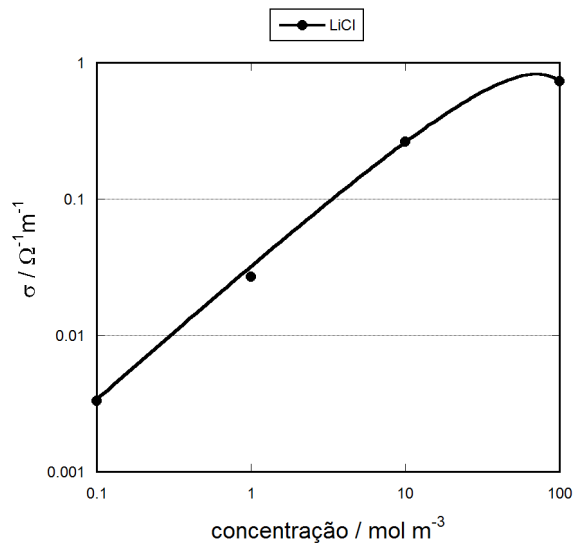


Figura 12 – Condutividade não linear da solução de Cloreto de Lítio.

Esta condutividade não pode ser entendida com uma simples generalização do modelo de Drude por não apresentar uma dependência linear com a concentração. A figura 12 mostra este resultado e um ajuste puramente empírico na forma $\sigma = ac - bc^{3/2}$. A razão para a forma desse ajuste empírico será explicada no capítulo seguinte. Os parâmetros obtidos são $a = (3,5 \pm 0,5) \times 10^{-2} \text{ m}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$ e $b = (2,7 \pm 0,5) \times 10^{-3} \text{ m}^{7/2} \Omega^{-1} \text{ mol}^{3/2}$. No limite de baixas concentrações, a condutividade das soluções de LiCl é aproximadamente uma reta, apresentando uma correção não linear na região de altas concentrações. Neste caso podemos estimar o valor da mobilidade iônica da solução (proporcional ao parâmetro “a” do ajuste) desprezando o termo não linear. Dessa forma o resultado encontrado é $\mu_{LiCl} = 3,6 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$, valor esse bem acima do esperado ($\mu_{LiCl}^{\circ} = 1,19 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$). Não temos, atualmente um entendimento que possa explicar essa discrepância.

O valor encontrado para a capacitância de volume $C_b \equiv \varepsilon A/L$ é, como esperado, independente da concentração e consistente com a geometria da célula e uma constante dielétrica de 80 (constante dielétrica da água), para todas as medidas realizadas.

O parâmetro $C_e \equiv \varepsilon A/2\lambda_D$ apresenta valores compatíveis com um capacitor tendo água como dielétrico, com a área da amostra utilizada e com placas separadas por alguns nanômetros. O que é consistente com a capacitância de dupla camada iônica [18].

Os parâmetros W_e e W_d apresentam uma dependência complexa com a concentração. Os valores de W_d são mostrados na figura 13 e ajustados com uma lei de potência:

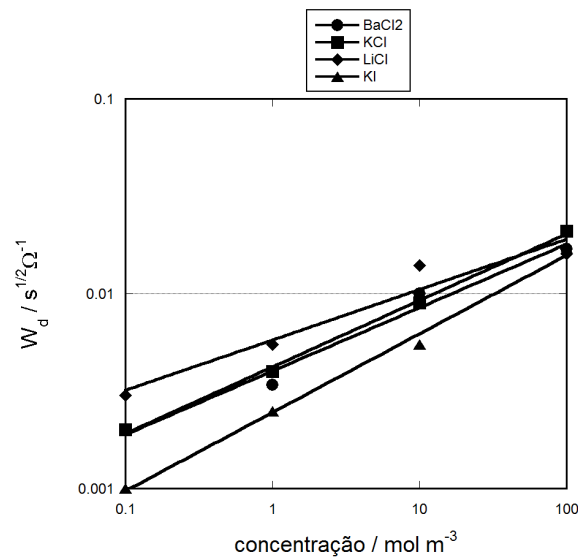


Figura 13 – Parâmetro W_d em função da concentração. Círculos representam o as soluções de $BaCl_2$, quadrados representam as soluções de KCl , losangos representam a solução de $LiCl$ e triângulos representam a solução de KI .

Os resultados do ajuste usando uma lei de potência ($W_d = \alpha c^\beta$) são:

	$BaCl_2$	KCl	$LiCl$	KI
α	0,0040	0,0042	0,0058	0,0025
β	0,33	0,34	0,26	0,40

O parâmetro $C_d \equiv \varepsilon A/2(\lambda_{dif} - \lambda_D)$, necessário no ajuste dos dados em altas concentrações, indica um comprimento de difusão $\lambda_{dif} \sim 10nm$ assumindo a constante dielétrica da água.

Em resumo, os resultados experimentais mostram que, apesar da condição mais simples de coeficientes de transporte iguais usados nos cálculos, o conceito de impedância distribuída é capaz de descrever corretamente as principais características dos sistemas estudados. Apesar disso, o valor exato para os parâmetros obtidos e sua dependência na concentração de portadores de carga, demanda uma integração numérica da equação (2.21), ao invés da análise simples e quase empírica apresentada aqui. Neste sentido uma comparação direta com os modelos de Macdonald [20] seria importante e serão apresentadas em trabalhos futuros.

4 - Condutividade não Linear de Moléculas de Fulerenos

Como uma aplicação do modelo de impedância desenvolvido no capítulo 2, estudamos a condutividade de soluções de fulerenos. Os fulerenos, e mais recentemente os fulerenos, têm sido objeto de estudo em muitas áreas do conhecimento, com um potencial para diversas aplicações em biomedicina, como capturador de radicais livres, antioxidantes e foto-sintetizadores. Apesar disso, suas características de transporte que são importantes na determinação das aplicabilidades em muitas áreas ainda não foram bem estudadas. Foram medidos os espectros de impedância de soluções aquosas de dois tipos de fulerenos $C_{60}(OH)_{22-26}$ e $C_{60}(OH)_{18-22}(OK)_4$. Para um dos dois tipos de fulerenos foi observada uma condutividade que não varia linearmente com a concentração. Uma mobilidade dependente da concentração que leva em conta efeitos de relaxação eletrostática e efeitos eletroforéticos foi usada para explicar os dados experimentais. Como resultado do ajuste não-linear alguns parâmetros físicos de transporte como o raio hidrodinâmico, a mobilidade iônica e a valência foram obtidos para esse tipo de fulerenol.

4.1 - Introdução

Os fulerenos são moléculas em forma de gaiola com dezenas de carbonos com hibridização sp^2 , arranjados nos vértices de hexágonos e pentágonos. Essas moléculas têm atraído a atenção de pesquisadores em todo o mundo desde a descoberta das suas formas mais abundantes (C_{60} e C_{70}) em 1985 por Kroto *et al* [21], e da sua produção em quantidades macroscópicas em 1991 por Krätschmer *et al* [22]. O seu potencial de aplicação varia desde células foto-voltaicas [23], eletrônica molecular [24], e spintrônica [25] a aplicações em biomedicina. No último caso, por exemplo, o fulerenos podem ser usados como carregadores de drogas, drogas antivirais, como contraste para raios-X e ressonância magnética, drogas antioxidantes e para terapia foto-dinâmica (PDT)[26].

Apesar disso, a baixíssima solubilidade do fulerenos em água faz surgir um grande problema para a aplicação dessas moléculas na biomedicina. Várias estratégias têm sido propostas para resolver esse problema sem fazer os fulerenos perderem suas propriedades de interesse, como por exemplo, sua estrutura em forma de gaiola, seu grande

número de ligações insaturadas, e suas propriedades óticas. Algumas dessas estratégias [27] são baseadas na funcionalização dos carbonos hexaédricos com grupos polares como hidroxilas e carboxilas, ou com grandes moléculas como ciclodextrinas e polímeros. Dentre os vários métodos para obter-se fulerenos funcionalizados e solúveis em água, o mais simples é a ligação de vários grupos –OH resultando em moléculas conhecidas como fulerenóis ou poli-hidroxi-fulerenos ($C_{60}(OH)_x$), onde x representa o número de hidroxilas ligadas ao fulereno. Ou ainda a formação de sais de fulerenos ($[C_{60}(OH)_xO_y]^- [K,Na^+]_y$) [28-31]. Para isso, o método mais comum é baseado na transferência de fulerenos de uma solução orgânica (benzeno ou tolueno como solvente), para uma solução aquosa alcalina (KOH ou NaOH), onde as hidroxilas se ligam ao fulereno formando moléculas conhecidas como fulerenóis. A transferência de fase dos fulerenos normalmente ocorre na presença de um catalisador (hidróxido de tetrabutyl-amônio (TBAH) e poli-etileno-glicol (PEG)) [32]. Dependendo das condições de reação pode-se obter fulerenóis com o número de hidroxilas ligadas variando de 16 a 32 [28-33]. O interesse na síntese e na estrutura dos fulerenóis é justificado não apenas por suas propriedades fundamentais, mas também pela sua recentemente verificada capacidade de capturar radicais livres [34-36]. Essas propriedades fazem do fulerenol um excelente antioxidante, tornando-o uma droga em potencial no tratamento de muitas doenças que estão de algum modo, relacionadas a radicais livres como, por exemplo, isquemias [37] e doenças induzidas por radioterapia contra câncer [38-40], entre outras.

Por outro lado, muito pouco é conhecido sobre as propriedades eletroquímicas de fulerenóis em água, como por exemplo, a condutividade das soluções como função da concentração, sua dissociação, o equilíbrio com os contra-íons, e o raio hidrodinâmico da molécula. Essas propriedades são fundamentais na investigação e desenho de fármacos baseado em fulerenóis.

Neste capítulo, o principal objetivo é obter a condutividade de soluções contendo dois tipos de fulerenóis comerciais, e buscar entender a sua dependência com a concentração. As fórmulas dos fulerenóis são $C_{60}(OH)_{22-26}$ e $C_{60}(OH)_{18-22}(OK)_4$, e os chamaremos de F1 e F2 respectivamente.

4.2 - Metodologia

Dois tipos de fulerenos comerciais de alta pureza (>98%), de fórmulas moleculares $C_{60}(OH)_{22-26}$ e $C_{60}(OH)_{18-22}(OK)_4$, foram utilizados. O fabricante dos fulerenos é a empresa Materials Technologies Research [41]. As amostras de fulerenos consistiam de um pó que foi dissolvido em água deionizada em valores de concentrações precisamente determinados. Cada experimento consistiu de uma série de medidas variando de alta concentração para baixa. Para se obter melhor homogeneização, todas as amostras foram submetidas à pelo menos 15 minutos em banho de ultra-som com uma potência de 40VA. Depois do procedimento de homogeneização uma célula eletrolítica aberta foi introduzida dentro do volume de 1ml de cada uma das soluções de alta concentração. Dessa maneira, o volume da solução preencheu completamente a célula e o seu redor. Esse procedimento nos permitiu mudar o valor de concentração facilmente, simplesmente adicionando água deionizada no volume da solução. A configuração de célula aberta possui a vantagem do melhor controle dos valores de concentração usando procedimentos de diluição seqüencial. Certificamos, usando soluções iônicas calibradas, que a célula apresenta uma resposta linear na condutividade em função da concentração salina. Esta célula aberta foi construída na geometria plano-paralela usando eletrodos de aço inoxidável. A área do eletrodo utilizado é de 35 mm^2 , e a separação entre eles é de 1mm. A geometria da célula utilizada para esse experimento resulta em um fator geométrico não muito grande (35mm), que é definido como a razão área/separação. Isso levanta a questão sobre a homogeneidade do campo elétrico na célula. Uma solução possível seria o uso de um anel de guarda, um condutor aterrado que circunda a célula e cancela componentes não longitudinais do campo elétrico. Uma vez que o meio condutor (solução) circunda o exterior da célula, o uso de um anel de guarda foi evitado, pois ele pode introduzir não-homogeneidades no campo elétrico. Para se levar em conta a falta de um anel de guarda, uma calibração precisa usando soluções de NaCl e uma outra célula também aberta e sem o anel de guarda, e de fator geométrico bem maior (941mm), foi feita. Ela resultou em valores de mobilidade muito próximos dos valores padrões aceitos na literatura com erros não maiores que 2.5%. Em seqüência fizemos medidas simultâneas usando ambas as células em uma mesma solução calibrada. Uma comparação entre os valores de mobilidade medidos levou a um valor efetivo para a área da célula usada nos experimentos de 44 mm^2 . Este valor foi mantido como o valor efetivo de

área usado nas análises dos dados experimentais. Antes de cada experimento, a condutividade da água deionizada utilizada para preparar as soluções de fulerenos foram medidas. Nós garantimos que essa condutividade era inferior a $150\mu\text{S/m}$. Essa condutividade é pelo menos dez vezes menor que a condutividade da solução de menor concentração de fulerenol. A concentração de fulerenol utilizada variou no intervalo $0,1$ a $1,5 \text{ Kg/m}^3$ para o fulerenol tipo F1, e $0,1$ a $4,5 \text{ Kg/m}^3$ para o fulerenol tipo F2. Os valores de concentração do fulerenol tipo F1 foram limitados por sua solubilidade em água à temperatura ambiente, ou seja, foi possível dissolver no máximo $1,5 \text{ Kg/m}^3$. No caso do fulerenol tipo F2 foi possível dissolver até $4,5 \text{ Kg/m}^3$ por causa da sua maior solubilidade. Duas amostras de cada tipo e em cada valor de concentração foram preparadas.

4.3 - Resultados

Após a preparação da célula foi medido, para cada solução, o espectro de impedância cobrindo a faixa de 10KHz a 13MHz . Um resultado típico é mostrado na figura 14, onde o módulo da impedância e o ângulo de fase são mostrados. Nós fomos capazes de ajustar os dados com o modelo semi-empírico apresentado no capítulo 2, e aqui mostrado na equação (4.1):

$$Z(\omega) = \frac{1}{i\omega C_e + \sqrt{i\omega W_e} + R_e^{-1}} + \frac{1}{\sqrt{i\omega W_d} + R_d^{-1}} + \frac{1}{i\omega C_b + \sqrt{i\omega W_b} + R_b^{-1}} \quad (4.1)$$

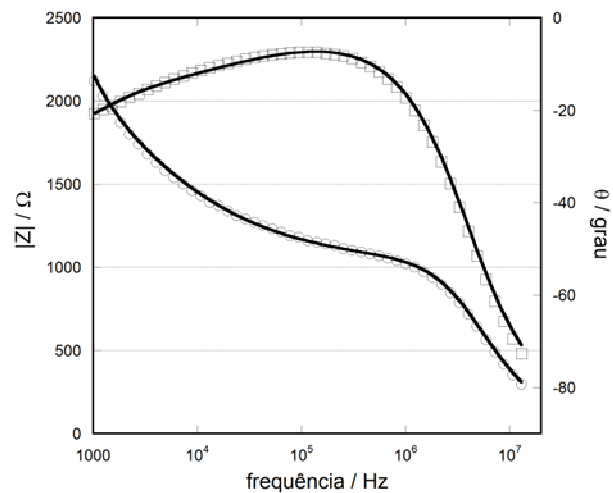


Figura 14 – Espectro de impedância de uma solução de 1.2Kg/m^3 do fulerenol tipo F1. Os símbolos representam os dados experimentais e a linha representa o ajuste com o modelo de impedância. Círculos representam o módulo da impedância e quadrados representam o ângulo de fase.

Neste modelo os dois primeiros termos da associação em série são relevantes na região de baixa frequência. O primeiro termo descreve uma associação em paralelo de uma capacitância de dupla camada (C_e), uma impedância de Warburg (W_e), e a uma resistência de eletrodo (R_e). Em seguida, o segundo termo apresenta outra impedância de Warburg (W_d) em paralelo com uma resistência (R_d). Os valores ajustados para essa resistência (R_d) são dependentes da concentração, mas não são consistentes com a resistência esperada para o volume da amostra. Ele é propriamente associado a uma resistência definida na região de difusão [42]. Dessa maneira, no domínio de baixas frequências os efeitos de eletrodo e de difusão são dominantes e são aqui representados pelos dois primeiros termos respectivamente na equação (4.1).

O último termo da associação em série da fórmula (4.1), é relevante para ajustar o espectro em valores de frequências mais altos. Nessa região, a impedância é caracterizada por um *plateau*, ao passo que o ângulo de fase assume valores que se aproximam de zero. O valor de impedância nessa região, quase dada por sua parte real, é bem representado por uma resistência de volume (R_b), definida pela geometria da amostra e pela sua condutividade [12]. Em valores de frequências ainda mais altos, podemos ver facilmente uma região onde o módulo de impedância é decrescente e o ângulo de fase se aproxima de -90 graus. O valor da impedância associado com essa região espectral é consistente com uma

capacitância de volume (C_b) definida pela geometria da amostra e pela constante dielétrica da água. Para se obter uma melhor qualidade de ajuste, outra impedância de Warburg (W_b) foi necessária nessa região. Como mostrado na figura 14, a qualidade de ajuste da impedância medida, para ambos os conjuntos de dados, módulo e ângulo, sobre toda a região espectral medida é boa. Essa qualidade de ajuste foi conseguida em todos os experimentos feitos. A reprodutibilidade das mediadas é boa, gerando diferenças não maiores do que 3%.

Tendo os valores da resistência de volume R_b em mãos, a condutividade em função da concentração de fulerenol é facilmente obtida a partir do conhecimento da geometria da célula. Para o fulerenol tipo F1 os dados de condutividade apresentam uma dependência linear, enquanto que uma dependência fortemente não linear foi claramente observada para amostras contendo o fulerenol tipo F2. Esses dados são apresentados na figura 15. Em ambos os casos o primeiro ponto experimental na curva é a condutividade da água, isto é, a concentração de fulerenol é zero. As linhas sólidas no gráfico são as curvas teóricas ajustadas utilizando o modelo descrito abaixo.

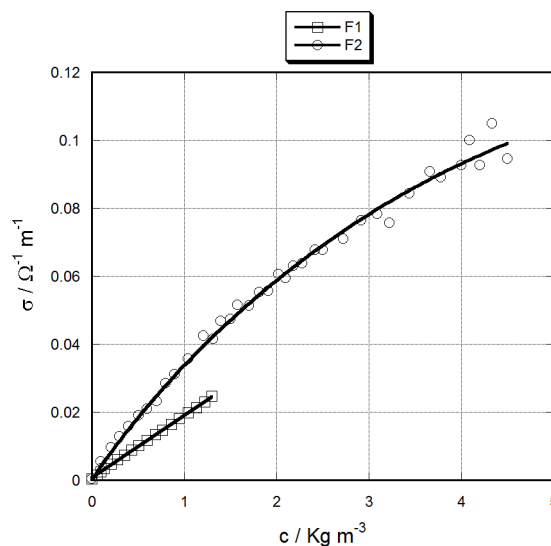


Figura 15 – Condutividade das amostras de fulerenol como função da concentração. Símbolos representam os dados experimentais e as linhas representam os modelos teóricos de condutividade. Quadrados representam o fulerenol tipo F1 e círculos representam o fulerenol tipo F2.

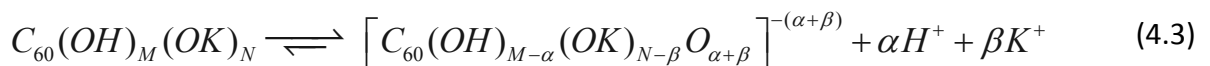
Como descrito em sua fórmula molecular, o fulerenol tipo F1 não apresenta contra-íon além do hidrogênio. É esperado que prótons que dissociam da molécula e o ânion

de fulerenol sejam as únicas espécies presentes nessas soluções. Essa dissociação de prótons foi confirmada por experimentos de ressonância magnética por Husebo et al. [31]. Para entender a condutividade dessas amostras, nós assumimos que a mobilidade dos ânions de fulerenol é muito menor do que a mobilidade do próton. Então, os prótons são os portadores de carga majoritários que dominam a resposta de impedância e formam a corrente iônica medida. Dessa maneira a condutividade da amostra pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\sigma = \left[\frac{N_{av} 10^3}{PM} \right] \mu_H \alpha e c \quad (4.2)$$

Onde μ_H é a mobilidade do próton e utilizamos o valor padrão [43] $\mu_H = \mu_H^o = 3,63 \cdot 10^{-7} m^2 s^{-1} V^{-1}$, e é a carga fundamental, N_{av} o número de Avogadro, PM o peso molecular do fulerenol dado por sua fórmula molecular, e c a concentração nominal de fulerenol c (Kg/m³). O parâmetro α dá o número médio de prótons que dissocia de uma molécula de fulerenol (o módulo da valência média). Ele está relacionado com a concentração de prótons livres como $c_H = \alpha c$. O valor esperado para o peso molecular do fulerenol tipo F1 é 1128g/mol dado a contribuição de 60 átomos de carbono mais um número médio de 24 hidroxilas ligadas à molécula. Usando esse valor, o parâmetro α obtido no procedimento de ajuste (mostrado na figura 11) é 0,6.

O fulerenol tipo F2 apresenta o potássio como seu contra-íon além do hidrogênio, e sua condutividade apresenta um perfil não-linear. Isso indica que a mobilidade dos ânions de fulerenol pode ser relevante nos processos de transporte. A sua reação de dissociação é dada por:



A condutividade, dependente dos três tipos de íons, o ânion fulerenol, hidrogênio e potássio, é dada por:

$$\sigma = \left[\frac{e N_{av} 10^3}{PM} \right] (\mu_H z_H c_H + \mu_K z_K c_K + \mu_F z_F c_F) \quad (4.4)$$

Com os índices F, K e H designando fulerenol, potássio e hidrogênio respectivamente. Existem alguns vínculos impostos pela reação de dissociação e pela condição de eletro-

neutralidade da solução, aos quais a equação (4.4) precisa obedecer. Eles são: $c_H = \alpha c$, $c_K = \beta c$ e $c_F = c$. Com os módulos das valências dados por $z_H = 1$, $z_K = 1$ e $z_F = \alpha + \beta$. A equação (4.4) então fica:

$$\sigma = \left[\frac{eN_{av}10^3}{PM} \right] [\mu_H \alpha + \mu_K \beta + \mu_F (\alpha + \beta)] c \quad (4.5)$$

O efeito não linear poderia ser associado a uma mobilidade dependente da concentração. Uma expressão empírica que leva em conta essa possibilidade foi proposta primeiramente por Kohlrausch [43] na forma $\mu_i = \mu_i^o - \lambda \sqrt{c}$. Em um trabalho posterior Debye e Hückel [44] mostraram que essa fórmula poderia ser entendida em termos de interações Coulombianas entre os íons. Alguns cálculos foram feitos por Onsager [45-46], válidos para eletrólitos simples, em um refinamento da teoria de Debye e Hückel. Em um trabalho muito mais extensivo, Onsager e Fuoss [47] obtiveram uma expressão válida para um número arbitrário de espécies iônicas. Eles mostraram que o desvio da linearidade poderia ser entendido como correções devido a dois mecanismos. Um deles, chamado de efeito eletroforético, surge da dragagem eletrostática que um ânion com velocidade em um sentido causa em um cátion com velocidade no sentido oposto. O segundo efeito é conhecido como efeito de relaxação e é devido ao deslocamento espacial entre um íon em movimento e a atmosfera iônica que o acompanha.

A constante λ fornecida por Onsager e Fuoss [47] e adaptada para o caso da molécula de fulerenol é escrita da seguinte forma

$$\lambda = \left[\frac{e}{6\pi\eta} + \left(\frac{h_1}{1+\sqrt{h_1}} + \frac{h_2}{1+\sqrt{h_2}} \right) \frac{eF\mu_F^o}{12\pi RT\varepsilon} \right] \sqrt{\frac{eFN_{av}10^3(\alpha+\beta)^4 [\alpha+\beta+(\alpha+\beta)^2]}{RT\varepsilon[720+n+17\alpha+55\beta]}} \quad (4.6)$$

onde $h_1 \equiv \frac{(\alpha+\beta)(\mu_K + \mu_F^o)}{(\alpha+\beta+1)[(\alpha+\beta)\mu_K + \mu_F^o]}$; $h_2 \equiv \frac{(\alpha+\beta)(\mu_H + \mu_F^o)}{(\alpha+\beta+1)[(\alpha+\beta)\mu_H + \mu_F^o]}$

E as seguintes definições foram utilizadas: η é a viscosidade do solvente, ε a constante dielétrica, T a temperatura, F a constante de Faraday, e R a constante universal dos gases. Além disso, escrevemos o peso molecular da seguinte maneira $PM = 720 + n + 17\alpha + 55\beta$, isto é, a massa de 60 átomos de carbonos mais um número n que leva em conta a massa dos grupos (OH e OK) não solvatados presentes na molécula,

mais a contribuição 17α dos α grupos (O^-H^+), e de 55β dos β grupos (O^-K^+) que estão solvatados.

O primeiro termo em λ representa os efeitos eletroforéticos, o segundo e terceiro termos (proporcionais a h_1 e h_2) descrevem a relaxação devido ao deslocamento espacial entre as nuvens de hidrogênio e potássio e os ânions de fulerenol. A condutividade de soluções de cloreto de potássio (KCl) são bastante conhecidas e foi mostrado recentemente [12] que elas apresentam uma dependência linear com a concentração em uma larga faixa de concentrações. Neste sentido nós assumimos que os íons de potássio se comportam idealmente, em toda a faixa de concentrações utilizadas nesse experimento, apresentando uma mobilidade padrão de $\mu_K = \mu_K^o = 7,62 \cdot 10^{-8} m^2 s^{-1} V^{-1}$. Para a mobilidade do hidrogênio nós também assumimos o valor padrão como fizemos no caso linear do fulerenol tipo F1. A mobilidade do fulerenol é escrita na forma:

$$\mu_F = \mu_F^o - \lambda\sqrt{c} \quad (4.7)$$

Usando as equações (4.5), (4.6) e (4.7), a condutividade em função da concentração usada pra ajustar os dados do fulerenol tipo F2 na figura 11 é escrita como:

$$\sigma = \left[\frac{eN_{av}10^3}{720 + n + 17\alpha + 55\beta} \right] \left[\mu_H\alpha + \mu_K\beta + (\mu_F^o - \lambda\sqrt{c})(\alpha + \beta) \right] c \quad (4.8)$$

Essa equação apresenta quatro constantes a serem determinadas através do procedimento de ajuste. Elas são a mobilidade padrão do ânion fulerenol μ_F^o , as constantes de dissociação α e β , e a massa de grupos que não solvatam n . O resultado do ajuste, mostrado na figura 15, apresenta um fator de correlação maior do que 0,99 e retorna os seguintes valores de parâmetros $\mu_F^o = (2,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-8} m^2 s^{-1} V^{-1}$, $\alpha = (0,3 \pm 0,1)$, $\beta = (5,0 \pm 0,2)$, e $n = (3,9 \pm 0,7) \cdot 10^2$ em unidades de massa atômica.

4.4 – Discussão

A condutividade do fulerenol tipo F1 apresentou um perfil linear. A condutividade da amostra é determinada por uma mobilidade iônica próxima da mobilidade do próton. Baseado nisso assumimos um modelo simples, no qual prótons dissociados da amostra são os portadores de cargas dominantes. Neste caso obtemos um número médio de

prótons dissociados por molécula de fulerenol igual a 0,6. Devido à alta mobilidade do próton, ele domina toda a resposta de impedância, não sendo possível obter informação a respeito da mobilidade do fulerenol para este caso.

As amostras contendo o fulerenol tipo F2 apresentaram um perfil não-linear. Para explicar esse comportamento, assumimos que a mobilidade total da amostra tem contribuições da mobilidade do potássio, do hidrogênio e do ânion fulerenol, a última sendo dependente da concentração, com correções dadas pela teoria de Debye e Hückel e Onsager. Dessa maneira, obtivemos um modelo com quatro parâmetros a serem determinados através do ajuste aos dados de condutividade. Esses parâmetros são a mobilidade do fulerenol, as constantes de dissociação do potássio e do hidrogênio, e o peso molecular. Usando a relação de Stokes-Einstein, a mobilidade obtida para o fulerenol e a valência média $z_F = \alpha + \beta = (5,3 \pm 0,3)$, um raio hidrodinâmico para a molécula de fulerenol foi obtido $r_F = (2,0 \pm 0,4)nm$. Este raio é consistente com o tamanho de um fulereno rodeado por uma capa de grupos moleculares, e também é consistente com a existência de interações com contra-íons. O valor de $\beta = 5$ encontrado para o número de dissociação para o potássio é maior do que o valor esperado da sua fórmula molecular, igual a quatro. Em consequência encontramos um valor de peso molecular de $PM = (1390 \pm 50)g/mol$, o que é consistente com o valor calculado, obtido usando sua fórmula molecular ($\beta = 4$), igual a 1280 g/mol.

As propriedades de dissociação da molécula de fulerenol levam a um aumento na concentração de prótons na solução. Dessa maneira, uma mudança no pH é esperada e pode ser calculada usando a relação

$$pH = -\log\left(10^{-7} + \frac{\alpha c}{PM}\right) \quad (4.9)$$

Esses valores de pH são mostrados na figura 16, para ambos os tipos de fulerenóis. Essas mudanças podem ser úteis em preparar soluções de fulerenóis para o uso em bioquímica e aplicações farmacológicas. Para concentrações de cerca de 0,1mM, a dissociação de fulerenol leva a uma variação de pH de cerca de 0,1, enquanto que para 2mM essa variação é cerca de 1, o que resulta em um pH de 6. Um efeito similar é esperado para a dissociação de potássio no segundo tipo de fulerenol.

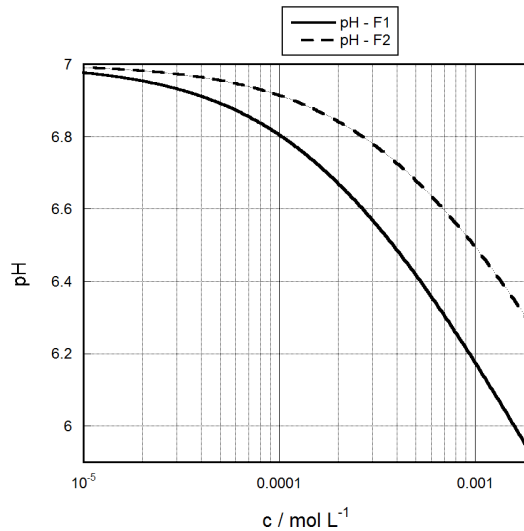


Figura 16 – Valores calculados de pH para ambos os tipos de fulerenol. A linha cheia corresponde ao fulerenol tipo F1 e a linha pontilhada corresponde ao fulerenol tipo F2.

A técnica de espectroscopia por impedância é útil em investigar propriedades de transporte de soluções contendo moléculas de fulerenol. Para um dos dois tipos de fulerenos estudados, altos valores de condutividade foram observados e explicados em termos da dissociação de hidrogênio. Para o outro tipo de fulerenol efeitos não lineares na condutividade foram explicados com base na teoria de Debye e Hückel, e Onsager. Neste caso a interação com contra-íons leva a uma mobilidade dependente da concentração. Os valores encontrados para os parâmetros do fulerenol são aproximadamente consistentes com os especificados pelo fabricante e aqueles encontrados na literatura, validando o modelo apresentado aqui. Em ambos os casos nosso modelo de condutividade prediz que o fulerenol se comporta como um ácido fraco e então, sua dissociação de hidrogênio é capaz de mudar o pH de soluções aquosas.

5 – Conclusões Finais e Perspectivas

Como resultado desse trabalho, podemos resumir as seguintes conclusões:

- Foi derivado um modelo de impedância baseado em elementos de circuito discretos, a partir das equações básicas de transporte adequadas ao problema.
- Usando a equação de Nernst-Planck (migração-difusão), a equação de Poisson e condições de contorno apropriadas, foi possível obter a dinâmica dos portadores de carga, calcular o campo elétrico dentro de uma célula eletrolítica e finalmente obter a impedância como uma integral de uma densidade de impedância definida dentro da célula. Essa densidade de impedância a que chamamos "impedância distribuída" é capaz de capturar os fenômenos físicos de transporte que ocorrem dentro da célula, fornecendo um modelo de impedância que explica com boa precisão todos os dados experimentais que obtivemos, apesar do modelo mais simples que assumimos de coeficientes de transporte iguais.
- Foram testados vários tipos de soluções iônicas, contendo uma variedade de sais comuns e ainda soluções de moléculas de fulerenos, em uma larga faixa de concentrações. O modelo apresentado explica todos esses experimentos em uma larga faixa de frequências.
- Foi possível mostrar que existe uma correlação entre decomposição espectral e as propriedades espaciais em uma célula eletrolítica, abrindo a possibilidade de se obter informações sobre a estrutura da amostra usando esta técnica.
- A impedância da amostra é obtida como uma soma de impedâncias parciais definidas em regiões específicas na célula, cada uma associada aos processos elétricos e termodinâmicos naquela região.

- Estudamos a condutividade de soluções aquosas de moléculas de fulerenos e observamos efeitos não lineares em função da concentração.
- O efeito não linear foi explicado com sendo uma mobilidade iônica dependente da concentração para a molécula de felerenol. Utilizamos a teoria de Debye-Hückel e Onsager para obtenção de um modelo para a mobilidade.
- Em função do uso desse modelo obtivemos alguns parâmetros físicos da molécula de fulerenol, a saber, sua mobilidade iônica padrão, seu raio hidrodinâmico , a valência e a passivação dessa molécula.
- Como já discutido na literatura, foi possível confirmar a liberação de hidrogênio, mostrando que o fulerenol comporta-se como um ácido fraco. Calculamos ainda o pH das soluções de fulerenol a partir do grau de ionização de hidrogênio obtido pelos valores de condutividade.

Embora o modelo de impedância explique com razoável precisão todos os dados experimentais, nem todos os parâmetros obtidos no ajuste foram analisados profundamente. Não obtemos, por exemplo, uma forma para a dependência com a concentração de todos os parâmetros. Tal resultado requer um estudo mais profundo do que a análise semi-empírica apresentada aqui. Em perspectiva de trabalhos futuros, pretendemos principalmente:

- Realizar uma análise numérica da impedância distribuída e assim extrair uma dependência exata dos parâmetros com a concentração, assim como testar os limites de validade do modelo.
- Realizar mais medidas em outros tipos de fulerenos, sintetizados com outros contra-íons e avaliar a dependência do tipo de contra-íon com a forma da condutividade não-linear, visando possíveis aplicações biológicas.

Referências Bibliográficas

- [1] P.G. Drazin, Introduction to hydrodynamic stability. Cambridge University Press, 2002.
- [2] A. Einstein, Über die von der molecularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Ann. Physik*, **17**, 549-560, (1905).
- [3] A. Fick, On liquid diffusion. *Philos. Mag. J. Sci.*, **10**, 31–39, (1855).
- [4] N.W. Ashcroft e N.D. Mermin, Solid State Physics. Harcourt College Publishers, 1976.
- [5] A.J. Bard e L.R. Faulkner, Electrochemical Methods Fundamentals and Applications 2nd Ed. John Wiley & Sons, Inc. 2000.
- [6] R.G. Compton e C.E. Banks, Understanding voltammetry. Singapore: Hackensack, N.J.: World Scientific Publishing, 2007.
- [7] J.R. Macdonald, Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems. Wiley/Interscience, New York, 1987.
- [8] J. E. B. Randles, Kinetics of rapid electrode reactions. *Discuss. Faraday Soc.* **1**, 11–19, (1947).
- [9] E. Warburg, Ueber das Verhalten sogenannter unpolarisbarer Elektroden gegen Wechselstrom. *Annalen der Physik und Chemie* **67**, 493–499, (1899).
- [10] R. Levine, On porous electrodes in Electrolyte solutions: I capacitance effects. *Electrochem. Acta* **8**, 751-780, (1963).
- [11] T. Pajkossy, L. Nyikos, Scaling-law analysis to describe the impedance behavior of fractal electrodes. *Phys. Rev. B.* **42**, 709-719, (1990).
- [12] R. Sardenberg e J.M.A. Figueiredo, Relationship between spatial and spectral properties of ionic solutions: The distributed impedance of an electrolytic cell. *Electrochimica Acta* **55**, 4722-4727, (2010).
- [13] D.E. Smith, Alternating Current Polarography of Electrode Processes with Coupled Homogeneous Chemical Reactions. I. Theory for Systems with First-Order Preceding, Following, and Catalytic Chemical Reactions. *Anal. Chem.* **35**, 602-609, (1963).
- [14] J.R. MacDonald, The impedance of a galvanic cell with two plane-parallel electrodes at a short distance. *J. Electroanal. Chem. and Int. Electrochem.* **32**, 317-328, (1971).
- [15] J.R. Macdonald e D.R. Franceschetti, Theory of small-signal ac response of solids and liquids with recombining mobile charge). *J. Chem. Phys.* **68**, 1614-1637 (1978).

- [16] F.C.M. Freire, G. Barbero, M. Scalerandi, Electrical impedance for an electrolytic cell. *Phys. Rev. E* **73**, 1-9, (2006).
- [17] G. Barbero, A.L. Alexe-Ionescu, I. Lelidis, Significance of small voltage in impedance spectroscopy measurements on electrolytic cells. *J. Appl. Phys.* **98**, 113703-113703-5, (2005).
- [18] P. Delahay e G.G Susbielles, Double-Layer Impedance of Electrodes with Charge-Transfer Reaction. *J. Phys. Chem.* **70**, 3150-3157, (1966).
- [19] Handbook of Chem. and Phy., D.R. Lide (Editor-in-Chief), 84th ed. CRC Press, 2003.
- [20] J.R. Macdonald, Theory of ac Space-Charge Polarization Effects in Photoconductors, Semiconductors, and Electrolytes. *Phys. Rev.* **92**, 4-17, (1953).
- [21] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, C₆₀:Buckminsterfullerene. *Nature* **318**, 162-163, (1985).
- [22] W. Krätschmer, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman, The infrared and ultraviolet absorption spectra of laboratory-produced carbon dust: evidence for the presence of the C₆₀ molecule. *Chem. Phys. Lett.* **170**, 167-170, (1990).
- [23] M. Reyes-Reyes, K. Kim, D.L. Carroll, High-efficiency photovoltaic devices based on annealed poly(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1-phenyl-(6,6)C₆₁ blends. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 1-3, (2005).
- [24] J.W. Park, A.N. Pasupathy, J.I Goldsmith, A.V Soldatov, C. Chang, Y. Yaish, J.P. Sethna, H.D. Abruna, D.C Ralph, P.L. McEuen, Wiring up single molecules. *Thin Solid Films* **438**, 457-461, (2003).
- [25] W. Harneit, Fullerene-based electron-spin quantum computer. *Phys. Rev. A* **65**, 1-6, (2002).
- [26] S. Bosi, T. Da Ros, G. Spalluto, M. Prato, Fullerene derivatives: an attractive tool for biological applications. *Eur. J. Med. Chem.* **38**, 913-923, (2003).
- [27] E. Nakamura, H. Isobe, Functionalized Fullerenes in Water. The First 10 Years of Their Chemistry, Biology, and Nanoscience. *Accounts Chem. Res.* **36**, 807-815, (2003).
- [28] J. Li, A. Takeuchi, M. Ozawa, X. Li, K. Saigo, K. Kitazawa, C₆₀ fullerol formation catalysed by quaternary ammonium hydroxides. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **23**, 1784-1785, (1993).
- [29] T. Li, X. Li, K. Huang, H. Jiang, J. Li, Synthesis and Characterization of Hydroxylated Fullerene Epoxide - An Intermediate for Forming Fullerol. *J. Cent. South Univ. Technol. (Engl. Ed.)* **6**, 35-36, (1999).

- [30] K.A. Gonzalez, L.J. Wilson, W. Wu, G.H. Nancollas, Synthesis and In vitro characterization of a tissue-Selective fullerene: vectoring $C_{60}(OH)_{16}$ AMBP to mineralized bone. *Bioorg. Med.Chem.* **10**, 1991-1997, (2002).
- [31] L.O. Husebo, B. Sitharaman, K. Furukawa, T. Kato, L.J. Wilson, Fullerenols Revisited as Stable Radical Anions. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 12055-12064, (2004).
- [32] J-M. Zhang, W. Yang, P. He, S-Z. Zhu, Efficient and convenient preparation of water-soluble fulleranol. *Chin. J. Chem.* **22**, 1008-1011, (2004).
- [33] G.C. Alves, L.O. Ladeira, A. Righi, K. Krambrock, H.D. Calado, R. Gil, M.V.B Pinheiro, Synthesis of $C_{60}(OH)_{18-20}$ in aqueous alkaline solution under O_2 -atmosphere. *J. Braz. Chem. Soc.* **17**, 1186-1190, (2006).
- [34] S.M. Mirkov, A.N. Djordjevic, N.L. Andric, S.A. Andric, T.S. Kostic, G.M. Bogdanovic, M.B. Vojinovic-Miloradov, R.Z. Kovacevic, Nitric oxide-scavenging activity of polyhydroxylated fulleranol, $C_{60}(OH)_{24}$. *Nitric Oxide* **11**, 201-207, (2004).
- [35] A. Djordjevic, J. Canadanovic-Brunet, M. Vojinovic-Miloradov, G. Bogdanovic, T. Cebovic, ESR study of antioxidative mechanism of fullerol. *Free Radical Research* **37**, 63-63, Suppl. 1., (2003).
- [36] J-J. Yin, F. Lao, P.P. Fu, W.G. Wamer, Y.L. Zhao, P.C. Wang, Y. Qiu, B.Y. Sun, G.M. Xing, J.Q. Dong, *et al.* The scavenging of reactive oxygen species and the potential for cell protection by functionalized fullerene materials. *Biomaterials* **30**, 611-621, (2009).
- [37] L.L. Dugan, J.K. Gabrielsen, S.P. Yu, T-S. Lin, D.W. Choi, Buckminsterfullerenol Free Radical Scavengers Reduce Excitotoxic and Apoptotic Death of Cultured Cortical Neurons. *Neurobiology of Disease* **3**, 129-135, (1996).
- [38] H.S. Lai, Y. Chen, W.J. Chen, K.J. Chang, L.Y. Chiang, Free radical scavenging activity of fulleranol on grafts after small bowel transplantation in dogs. *Transplantaion Proceedings* **32**, 1272-1274, (2000).
- [39] V. Dragojevic-Simic, V. Jacevic, S. Dobric, A. Djordjevic, V. Djordjevic-Milic, S. Trajkovic, I. Milosavljevic, Protective effects of fulleranol $C_{60}(OH)_{24}$ against doxorubicin and whole-body radiation-induced toxicity in rats. *Toxicology Letters* **180**, S221-S221, Suppl. 1., (2008).
- [40] V. Bogdanovic, K. Stankov, I. Icevic, D. Zikic, A. Nikolic, S. Solajic, A. Djordjevic, G. Bogdanovic, Fulleranol $C_{60}(OH)_{24}$ Effects on Antioxidative Enzymes Activity in Irradiated Human Erythroleukemia Cell Line. *Journal of Radiation Research* **49**, 321-327, (2008).
- [41] Materials Technologies Research Ltd. - http://www.mtr-ltd.com/Bio_Medicine.htm
- [42] J. Jamnik e J. Maier, Generalised equivalent circuits for mass and charge transport: chemical capacitance and its implications. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 1668-1678, (2001).

[43] K.B. Oldham , J.C. Myland, Fundamentals of Electrochemical Science, Academic Inpress: Inc; 1994.

[44] P. Debye e E. Hückel, The theory of electrolytes. I. Lowering of freezing point and related phenomena. *Physikalische Zeitschrift* **24**, 185-206, (1923).

[45] L. Onsager, Zur Theorie der Elektrolyte. I. *Physik. Z.* **27**, 388-392, (1926).

[46] L. Onsager, Zur Theorie der Elektrolyte. II. *Physik. Z.* **28**, 277-298, (1927).

[47] L. Onsager, e R.M. Fuoss, Irreversible Processes in Electrolytes. Diffusion, Conductance and Viscous Flow in Arbitrary Mixtures of Strong Electrolytes. *J. Phys. Chem.* **36**, 2689-2778, (1932).