



**Universidade do Estado do Rio de Janeiro**

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto Politécnico

Marco André Abud Kappel

**Emprego de técnicas computacionais estocásticas para simulação de  
diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica**

Nova Friburgo

2016

Marco André Abud Kappel

**Emprego de técnicas computacionais estocásticas para simulação de diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica**



Tese apresentada, como requisito para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Modelagem Computacional, do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Matemática Aplicada e Computação Científica.

Orientadores: Prof. Ivan Napoleão Bastos, D.Sc.  
Prof. Roberto Pinheiro Domingos, D.Sc.

Nova Friburgo

2016

CATALOGAÇÃO NA FONTE  
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/E

K17 Kappel, Marco André Abud.  
Emprego de técnicas computacionais estocásticas para  
simulação de diagramas de espectroscopia de impedância  
eletroquímica / Marco André Abud Kappel. - 2016.  
168 f.: il.

Orientadores: Ivan Napoleão Bastos e Roberto Pinheiro  
Domingos.  
Tese (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de  
Janeiro, Instituto Politécnico.

1. Impedância (Eletricidade) – Teses. 2. Espectroscopia  
de impedância eletroquímica – Teses. 3. Corrosão – Teses.  
4. Eletroquímica – Teses. I. Bastos, Ivan Napoleão. II.  
Domingos, Roberto Pinheiro. III. Universidade do Estado do  
Rio de Janeiro. Instituto Politécnico. IV. Título.

CDU 537.311.6:519.6

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta  
tese, desde que citada a fonte.

---

Assinatura

---

Data

Marco André Abud Kappel

**Emprego de técnicas computacionais estocásticas para simulação de diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica**

Tese apresentada como requisito para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Modelagem Computacional do Instituto Politécnico, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Matemática Aplicada e Computação Científica.

Aprovada em 08 de abril de 2016.

Banca examinadora:

---

Prof. Ivan Napoleão Bastos, D.Sc. (Orientador)  
Instituto Politécnico - UERJ

---

Prof. Roberto Pinheiro Domingos, D.Sc. (Orientador)  
Instituto Politécnico - UERJ

---

Prof<sup>a</sup>. Nadia Nedjah, Ph.D.  
Universidade do Estado do Rio de Janeiro

---

Prof<sup>a</sup>. Luiza de Macedo Mourelle, Ph.D.  
Faculdade de Engenharia - UERJ

---

Prof<sup>a</sup>. Eliane D'Elia, D.Sc.  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

---

Prof. Cláudio Márcio do Nascimento Abreu Pereira, D.Sc.  
Comissão Nacional de Energia Nuclear

Nova Friburgo

2016

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus orientadores, Ivan e Roberto, por cumprirem seu papeis com extrema boa vontade, sempre dispostos a motivar e incentivar este projeto e minha formação acadêmica. A todos aqueles que foram parceiros neste trabalho e que de alguma forma colaboraram para os resultados alcançados. À minha família, por me ajudar a manter o foco em meus objetivos mesmo isso significando perder momentos importantes. À Patricia, meu incentivo.

A tarefa não é tanto ver o que ninguém viu ainda, mas pensar o que ninguém pensou sobre algo que todos veem.

*Arthur Schopenhauer*

## RESUMO

KAPPEL, Marco André Abud. Emprego de técnicas computacionais estocásticas para simulação de diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica. 2016. 169 f. Tese (Doutorado em Modelagem Computacional) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2016.

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica amplamente utilizada na caracterização de sistemas eletroquímicos. Além de possuir aplicações em diversas áreas, a técnica tem grande utilidade no estudo da corrosão, pois é sensível às variações transientes que ocorrem na interface metálica. Os resultados provenientes da técnica podem ser expressos e interpretados de diversas formas, possibilitando diferentes metodologias de modelagem e análise, como o uso de modelos cinéticos ou circuitos elétricos equivalentes. Em corrosão, a técnica é aplicada, normalmente, em poucos potenciais específicos, como o de corrosão, o de maior importância. Com a motivação de aprimorar o procedimento de modelagem e análise de dados de impedância, levando em consideração que os fenômenos eletroquímicos estão fortemente ligados ao potencial, este trabalho introduz a possibilidade de expressar os dados de impedância em uma ampla faixa de potencial, e utilizá-los para ajuste de circuitos equivalentes. Assim, os diferentes fenômenos podem ser modelados, adequadamente, por circuitos elétricos equivalentes correspondentes a diferentes potenciais. Com esta finalidade, o problema inverso associado é resolvido para cada potencial, por meio de um processo de otimização complexa não-linear. Além dos dados transientes obtidos pela espectroscopia, dados estacionários são utilizados na otimização de forma original, como uma regularização do problema, ajudando a garantir a obtenção de uma solução coerente com os fenômenos físicos envolvidos, desde a frequência máxima do ensaio até a frequência nula. Um software de análise, modelagem e simulação foi desenvolvido, com as seguintes funcionalidades: 1) validação dos dados experimentais, por meio das relações de Kramers-Kronig; 2) visualização simultânea dos dados de impedância para ampla faixa de potencial; 3) ajuste de diferentes circuitos equivalentes para diferentes faixas, utilizando dados experimentais transientes e estacionários, em conjunto com métodos determinísticos ou estocásticos; 4) geração de regiões de confiança para os parâmetros ajustados, tornando-os estatisticamente significativos; 5) simulações utilizando os circuitos equivalentes ajustados em cluster de computador; 6) apresentação de análise de sensibilidade dos parâmetros de acordo com o potencial aplicado, revelando características físicas importantes envolvidas nos processos eletroquímicos. Por fim, resultados experimentais dos ajustes e das simulações correspondentes são mostrados e discutidos. Os resultados obtidos mostram que a utilização de um método de otimização estocástico populacional não apenas aumenta as probabilidades de se encontrar uma solução melhor, como também possibilita a geração das regiões de confiança em torno dos valores encontrados. Além disso, apenas o circuito ajustado com a nova função objetivo possui equivalência tanto com os dados transientes quanto com os dados estacionários, para toda a faixa de potencial envolvida.

Palavras-chave: Espectroscopia de impedância eletroquímica. Corrosão. Otimização complexa não-linear. Circuito elétrico equivalente. Técnicas estocásticas.

## ABSTRACT

KAPPEL, Marco André Abud. Stochastic computational techniques applied to the simulation of electrochemical impedance spectroscopy diagrams. 2016. 169 f. Tese (Doutorado em Modelagem Computacional) – Instituto Politécnico, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Nova Friburgo, 2016.

Electrochemical impedance spectroscopy is a widely used technique in electrochemical systems characterization. With applications in several areas, the technique is very useful in the study of corrosion because it is sensitive to transient changes that occur in the metal interface. The results from the technique can be expressed and interpreted in different ways, allowing different modeling and analysis methods, such as the use of kinetic models or equivalent circuits. In corrosion, the technique is usually applied only in a few specific potentials, such as the corrosion potential, the most important. With the motivation of improving the impedance modeling and analysis process, taking into consideration that the electrochemical phenomena are strongly linked to the potential, this work introduces the possibility to express the impedance data in a wide potential range, and use them to equivalent circuits fitting. Thus, different phenomena can be modeled adequately by equivalent circuits corresponding to different potentials. For this purpose, the related inverse problem is solved for each potential through a complex nonlinear optimization process. In addition to the transient data obtained by the spectroscopy, stationary data are also used in the optimization as a regularization factor, supporting a consistent solution to the physical phenomena involved, from the maximum experimental frequency to theoretical zero frequency. An analysis, modeling and simulation software was developed with the following features: 1) validation of experimental data, through the Kramers-Kronig relations; 2) simultaneous visualization of impedance results for a wide potential range; 3) fitting different equivalent circuits for different ranges using transient and stationary experimental data, in conjunction with deterministic or stochastic methods; 4) generation of confidence regions for the estimated parameters, making them statistically significant; 5) simulations using the fitted equivalent circuits in computer cluster; 6) parameter sensitivity analysis according to the applied potential, revealing important physical characteristics involved in the electrochemical processes. Finally, experimental fitting results and the corresponding simulations are shown and discussed. Results show that the use of a population-based stochastic optimization method not only increases the odds of finding the global optimum, but also enables the generation of confidence regions around the found values. Furthermore, only the circuit fitted with the new objective function has equivalence with both transient data and stationary data for the entire potential range involved.

Keywords: Electrochemical impedance spectroscopy. Corrosion. Complex nonlinear optimization. Equivalent electrical circuit. Stochastic methods.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Exemplo de curva de polarização .....	17
Figura 2 -	Fluxograma do processo de estudo de sistemas eletroquímicos .....	19
Figura 3 -	Histórico de publicações relacionadas à impedância eletroquímica. ....	24
Figura 4 -	Circuito de Randles .....	26
Figura 5 -	Esquema representativo da ideia principal da EIS .....	29
Figura 6 -	Amplitude de perturbação suficientemente pequena garante a linearidade aproximada do sistema. ....	31
Figura 7 -	Origem da figura de Lissajous. ....	32
Figura 8 -	Diagrama de Nyquist para dados de impedância simulados por um circuito de Randles simplificado com $R_e = 10 \Omega cm^2$ , $R = 100 \Omega cm^2$ e $C = 20 \mu F / cm^2$ . ....	34
Figura 9 -	Circuito de Randles simplificado .....	35
Figura 10 -	Diagrama de Bode para dados de impedância simulados por um circuito de Randles simplificado com $R_e = 10 \Omega cm^2$ , $R = 100 \Omega cm^2$ e $C = 20 \mu F / cm^2$ . ....	36
Figura 11 -	Relação corrente-potencial, exemplificando contribuição das reações catódicas e anódicas. ....	37
Figura 12 -	Corrosão por pites. ....	38
Figura 13 -	Esquema representativo da reação de dissolução de um metal .....	42
Figura 14 -	Circuito equivalente usado para a transformada de Kramers-Kronig...	47
Figura 15 -	Circuitos equivalentes à cobertura parcial de um eletrodo por uma camada de óxido (a), por uma camada porosa (b), e por duas camadas porosas superpostas (c). ....	52
Figura 16 -	Circuito com dois conjuntos RC. ....	54

Figura 17 - Diagrama de Nyquist para o circuito com dois blocos RC. A curva em azul representa a impedância global do circuito, enquanto a curva vermelha tracejada mostra a presença das duas constantes de tempo. .	
Figura 18 - Fase da impedância para o circuito com dois blocos RC.....	55
Figura 19 - Relação entre um CPE e blocos RC em um sistema com distribuição 2D da constante de tempo. ....	55
Figura 20 - Relação entre um CPE e blocos RC em um sistema com distribuição 3D da constante de tempo. ....	56
Figura 21 - Diagrama de Nyquist do circuito de Randles simplificado com um CPE no lugar do capacitor. ....	57
Figura 22 - Parte imaginária da impedância pela frequência, no circuito de Randles simplificado, com um CPE no lugar do capacitor. ....	58
Figura 23 - Esquematização de um problema direto. ....	60
Figura 24 - Esquematização de um problema inverso.....	60
Figura 25 - Região de confiança elíptica (linha pontilhada) e região de verossimilhança (pontos) para dois parâmetros de um modelo. ....	68
Figura 26 - Região de confiança elíptica (linha pontilhada) e região de verossimilhança (pontos) para dois parâmetros de um modelo. ....	68
Figura 27 - Região de verossimilhança desconexa para dois parâmetros de um modelo.....	69
Figura 28 - Circuito de Randles com CPE.....	70
Figura 29 - Dados experimentais sintéticos e ajuste do EEC. ....	71
Figura 30 - Análise de sensibilidade: (a) Parte real (b) Parte imaginária (c) Módulo (d) Fase. Cada parâmetro $X_i$ , com $i = 1, \dots, 4$ , é representado por uma cor. ....	72
Figura 31 - Função objetivo com diversos mínimos locais e apenas um mínimo global.....	74
Figura 32 - Fluxograma do Simplex de Nelder-Mead.....	76

Figura 33 - Operações realizadas no Simplex pelo algoritmo de Nelder-Mead: (a) reflexão, (b) expansão, (c) contração externa, (d) contração interna, (e) encolhimento.....	77
Figura 34 - Fluxograma da Evolução Diferencial. ....	79
Figura 35 - Exemplo de controle do potencial aplicado às amostras.....	82
Figura 36 - Modelo de circuito elétrico equivalente para a faixa de baixo potencial (catódico, potencial de corrosão e passivação). ....	83
Figura 37 - Modelo de circuito elétrico equivalente proposto para a faixa de potencial acima do potencial de pite. ....	84
Figura 38 - Tela principal do sistema desenvolvido para o presente trabalho.....	91
Figura 39 - Fluxograma do funcionamento da implementação sequencial. ....	93
Figura 40 - Fluxograma do funcionamento da implementação paralela. ....	96
Figura 41 - a) Ângulo de fase e b) Módulo, na forma de superfícies 3D. ....	100
Figura 42 - a) Ângulo de fase e b) Módulo, superpostos à curva de polarização....	101
Figura 43 - Transformadas de Kramers-Kronig para diferentes potenciais. (a) $E = -0,34 \text{ V}$ (b) $E = -0,14 \text{ V}$ (c) $E = 0,04 \text{ V}$ vs. ECS.....	103
Figura 44 - Parte (a) real e (b) imaginária do erro relativo de Kramers-Kronig.....	104
Figura 45 - Esquema do procedimento de ajuste em ampla faixa de potencial: obtenção dos diagramas experimentais a potencial fixo, visualização do diagrama e ajuste do EEC. ....	106
Figura 46 - Convergência de 10 execuções do método Evolução Diferencial no potencial $-0,4 \text{ V}$ x ECS. ....	107
Figura 47 - Variação dos valores estimados para o parâmetro $R\Omega$ em função do potencial aplicado. ....	108
Figura 48 - Variação dos valores estimados para o parâmetro $R1$ em função do potencial aplicado. ....	109
Figura 49 - Variação dos valores estimados para o parâmetro $R2$ em função do potencial aplicado. ....	109

Figura 50 - Variação dos valores estimados para o parâmetro $Q1$ em função do potencial aplicado. ....	110
Figura 51 - Variação dos valores estimados para o parâmetro $Q2$ em função do potencial aplicado. ....	110
Figura 52 - Variação dos valores estimados para o parâmetro $\alpha1$ em função do potencial aplicado. ....	111
Figura 53 - Variação dos valores estimados para o parâmetro $\alpha2$ em função do potencial aplicado. ....	111
Figura 54 - Região de 95% de confiança entre os parâmetros $R\Omega$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ] e $Q2$ [ $F \cdot \text{cm} - 2s\alpha$ ]. ....	113
Figura 55 - Região de 95% de confiança entre os parâmetros $R1$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ] e $Q2$ [ $F \cdot \text{cm} - 2s\alpha$ ]. ....	114
Figura 56 - Região de 95% de confiança entre os parâmetros $R2$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ] e $Q2$ [ $F \cdot \text{cm} - 2s\alpha$ ] ....	114
Figura 57 - Região de 95% de confiança entre os parâmetros $R\Omega$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ] e $\alpha2$ ..	116
Figura 58 - Região de 95% de confiança entre os parâmetros $R1$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ] e $\alpha2$ ...	116
Figura 59 - Região de 95% de confiança entre os parâmetros $R2$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ] e $\alpha2$ ..	117
Figura 60 - Região de 95% de confiança entre os parâmetros $R2$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ] e $Q2$ [ $F \cdot \text{cm} - 2s\alpha$ ], no potencial -0,36 V x ECS. ....	117
Figura 61 - Regiões de 95% de confiança entre os parâmetros $Q1$ [ $F \cdot \text{cm} - 2s\alpha$ ] e $\alpha1$ , (a) no potencial -0,20 V x ECS e (b) páreas de valores para toda faixa de potencial. ....	118
Figura 62 - Relação dos parâmetros $Q$ e $\alpha$ do CPE obtida em [128]. ....	119
Figura 63 - Mapas 3D de impedância: (a) fase experimental, (b) simulação da fase pelo circuito equivalente, (c) módulo experimental, (d) simulação do módulo pelo circuito equivalente. ....	121
Figura 64 - Mapas 2D de impedância simulada com superposição dos dados DC: (a) fase e (c) módulo com ajuste feito usando a nova função objetivo;	

	(b) fase e (d) módulo com ajuste feito usando a função objetivo tradicional. ....	122
Figura 65 -	Resposta estacionária simulada pelo circuito equivalente, com parâmetros ajustados pelas duas metodologias, e os valores experimentais. ....	123
Figura 66 -	Comportamento das funções objetivo das equações (77) e (49), com e sem o uso de dados estacionários, respectivamente, utilizando os parâmetros encontrados pela Evolução Diferencial e pelo Simplex.....	125
Figura 67 -	Mapa de fase 2D de impedância simulada com superposição dos dados DC calculados com ajuste feito usando o Simplex com a nova função objetivo. ....	126
Figura 68 -	Evolução da parte real, imaginária e estacionária da função objetivo proposta, com o decorrer das iterações do método Evolução Diferencial, no potencial - 0,4 V x ECS. ....	127
Figura 69 -	Evolução da parte real, imaginária e estacionária da função objetivo proposta, com o decorrer das iterações do método Simplex, no potencial - 0,4 V x ECS. ....	128
Figura 70 -	Análise de sensibilidade no potencial de corrosão.....	130
Figura 71 -	Execução da implementação sequencial com relação ao tempo de processamento. Cada cor representa o processo de otimização em um potencial.....	131
Figura 72 -	Execução da implementação paralela com relação ao tempo de processamento. Cada cor representa o processo de otimização em um potencial.....	132
Figura 73 -	a) Ângulo de fase e b) Módulo da impedância experimental, sobrepostos pela curva de polarização. ....	134
Figura 74 -	Diagrama de Nyquist em três potenciais: na região catódica (- 0,3 V x ECS), potencial de corrosão (-0,12 V x ECS), região de passivação (0,07 V x ECS) e após o pite (0,29 V x ECS). ....	135

Figura 75 - Parte (a) real e (b) imaginária do erro relativo de Kramers-Kronig.....	137
Figura 76 - Transformadas de Kramers-Kronig para diferentes potenciais. (a) $E = -0,40 \text{ V}$ (b) $E = 0,00 \text{ V}$ (c) $E = 0,25 \text{ V x ECS}$ .....	138
Figura 77 - Evolução dos valores estimados para o parâmetro $Q1$ em função do potencial aplicado. ....	140
Figura 78 - Evolução dos valores estimados para o parâmetro $\alpha1$ em função do potencial aplicado.....	140
Figura 79 - Evolução dos valores estimados para o parâmetro $C_{pit}$ em função do potencial aplicado após o pite. ....	141
Figura 80 - Evolução dos valores estimados para o parâmetro $R_{pit}$ em função do potencial aplicado após o pite. ....	141
Figura 81 - Fração da superfície ocupada por pites. ....	143
Figura 82 - Mapas 3D de impedância: (a) fase experimental, (b) simulação da fase pelos circuitos equivalentes, (c) módulo experimental, (d) simulação do módulo pelo circuitos equivalentes.....	144
Figura 83 - Módulo da impedância simulada em frequência nula, e na menor frequência experimentalmente disponível. ....	145
Figura 84 - Curvas corrente-potencial: experimental, calculados na menor frequência disponível experimentalmente, simulados pelos circuitos equivalentes em frequência nula. ....	146
Figura 85 - Curva de polarização com reversão de potencial no potencial $0,3 \text{ V x ECS}$ . ....	147
Figura 86 - a) Ângulo de fase e b) Módulo da impedância experimental, para o potencial aumentando de $-0,4 \text{ V x ECS}$ até $0,3 \text{ V x ECS}$ , e reduzindo novamente a $-0,2 \text{ V x ECS}$ .....	148
Figura 87 - a) Ângulo de fase e b) Módulo da impedância experimental, superpostos à curva de polarização, para o potencial aumentando de $-0,4 \text{ V x ECS}$ até $0,3 \text{ V x ECS}$ , e reduzindo novamente a $-0,2 \text{ V x ECS}$ . ....	149

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Impedâncias de alguns elementos passivos comuns, no domínio de Laplace e de Fourier.....	25
Tabela 2 – Relação tensão - corrente de elementos passivos.....	50
Tabela 3 – Associação em série e em paralelo de componentes elétricos .....	51
Tabela 4 – Parâmetros usados no circuito mostrado na Figura 18.....	54
Tabela 5 – Símbolo e impedância do CPE.....	56
Tabela 6 – Parâmetros de configuração utilizados na Evolução Diferencial.....	106
Tabela 7 – Parâmetros calculados por Evolução Diferencial e Simplex para o potencial de corrosão.....	124

## SUMÁRIO

	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	17
1	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	24
1.1	<b>Espectroscopia de impedância eletroquímica</b> .....	24
1.1.1	<u>Histórico</u> .....	25
1.1.2	<u>Fundamentos da técnica</u> .....	28
1.1.3	<u>Representação gráfica da impedância</u> .....	34
1.2	<b>Efeito do potencial eletroquímico</b> .....	37
1.3	<b>Modelos cinéticos</b> .....	39
2	<b>TÉCNICAS E MODELOS UTILIZADOS</b> .....	45
2.1	<b>Relações de Kramers-Kronig</b> .....	45
2.2	<b>Circuitos elétricos equivalentes aplicados à corrosão</b> .....	49
2.2.1	<u>Modelagem matemática</u> .....	49
2.2.2	<u>Elemento de fase constante</u> .....	53
2.3	<b>Otimização complexa não-linear</b> .....	59
2.3.1	<u>Análise estatística</u> .....	59
2.3.2	<u>Análise de sensibilidade</u> .....	70
2.3.3	<u>Métodos de otimização</u> .....	73
2.3.3.1	Simplex .....	74
2.3.3.2	Evolução diferencial .....	78
3	<b>MÉTODOS PROPOSTOS PARA O AJUSTE DE DIAGRAMAS DE IMPEDÂNCIA</b> .....	80
3.1	<b>Mapas de impedância</b> .....	81
3.2	<b>Múltiplos circuitos</b> .....	82
3.3	<b>Simulação de corrente estacionária usando EEC</b> .....	86
3.4	<b>Regularização usando dados estacionários</b> .....	87

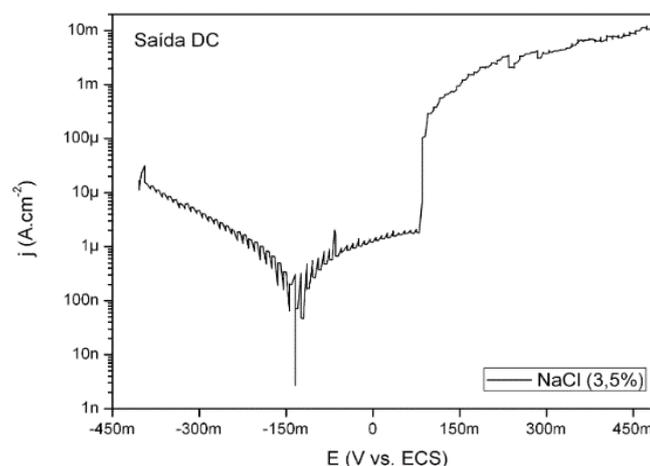
4	<b>DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO</b> .....	90
4.1	<b>Software de visualização e ajuste</b> .....	90
4.2	<b>Implementação sequencial</b> .....	92
4.3	<b>Implementação paralelizada</b> .....	94
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	98
5.1	<b>Sistema com processos uniformes</b> .....	98
5.1.1	<u>Mapas de impedância</u> .....	99
5.1.2	<u>Validação dos dados experimentais</u> .....	102
5.1.3	<u>Problema inverso – Ajuste de circuito elétrico equivalente</u> .....	105
5.1.4	<u>Problema direto – Simulações</u> .....	120
5.1.5	<u>Análise de sensibilidade</u> .....	128
5.1.6	<u>Paralelização</u> .....	130
5.2	<b>Ajuste com transição de circuitos equivalentes</b> .....	133
5.2.1	<u>Mapas de impedância</u> .....	133
5.2.2	<u>Validação dos dados experimentais</u> .....	136
5.2.3	<u>Problema inverso – Ajuste de múltiplos circuitos elétricos equivalentes</u> .....	139
5.2.4	<u>Problema direto – Simulações</u> .....	143
5.3	<b>Reversão de potencial</b> .....	147
	<b>CONCLUSÕES</b> .....	151
	<b>TRABALHOS REALIZADOS NO DOUTORADO</b> .....	156
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	158

## INTRODUÇÃO

O desenvolvimento científico e tecnológico requer o uso de técnicas computacionais nos diversos campos de estudo. Um exemplo é o caso da corrosão metálica, que acarreta custos elevados, sendo estimados em 3,1% do produto interno bruto dos Estados Unidos [1]. Quanto mais complexos são o procedimento industrial e o tipo de material empregado, maior é a exigência por conhecimento e controle do processo de corrosão, de forma a possibilitar a amenização de seus efeitos e a tomada de decisões correta a respeito das formas de evitar ou mitigar o dano.

A maior parte dos estudos no campo de corrosão utiliza as curvas de polarização em suas investigações. De acordo com a taxa de varredura utilizada, este tipo de curva pode mostrar a resposta estacionária global de uma dada interface, revelando diversos fenômenos que ocorrem dentro de uma faixa de potencial. A curva de polarização da Figura 1, por exemplo, mostra a corrente estacionária de resposta a cada potencial aplicado no sistema. Como os fenômenos eletroquímicos são fortemente dependentes do potencial, a curva de polarização é muito útil para detectar fenômenos de corrosão eletroquímica. Nela, é possível perceber, por exemplo, um aumento súbito da corrente a partir do potencial de 0,14 V x ECS (eletrodo de calomelano saturado), caracterizando, para esta condição, a presença de um fenômeno de corrosão localizada, na forma de pite. Por outro lado, esta técnica não é capaz de coletar com precisão informações referentes aos eventos transientes no sistema, ou seja, aqueles variantes no tempo ou na frequência. Para isso, a aplicação de técnicas não-estacionárias se mostra necessária.

Figura 1 – Exemplo de curva de polarização



Fonte: O autor, 2016.

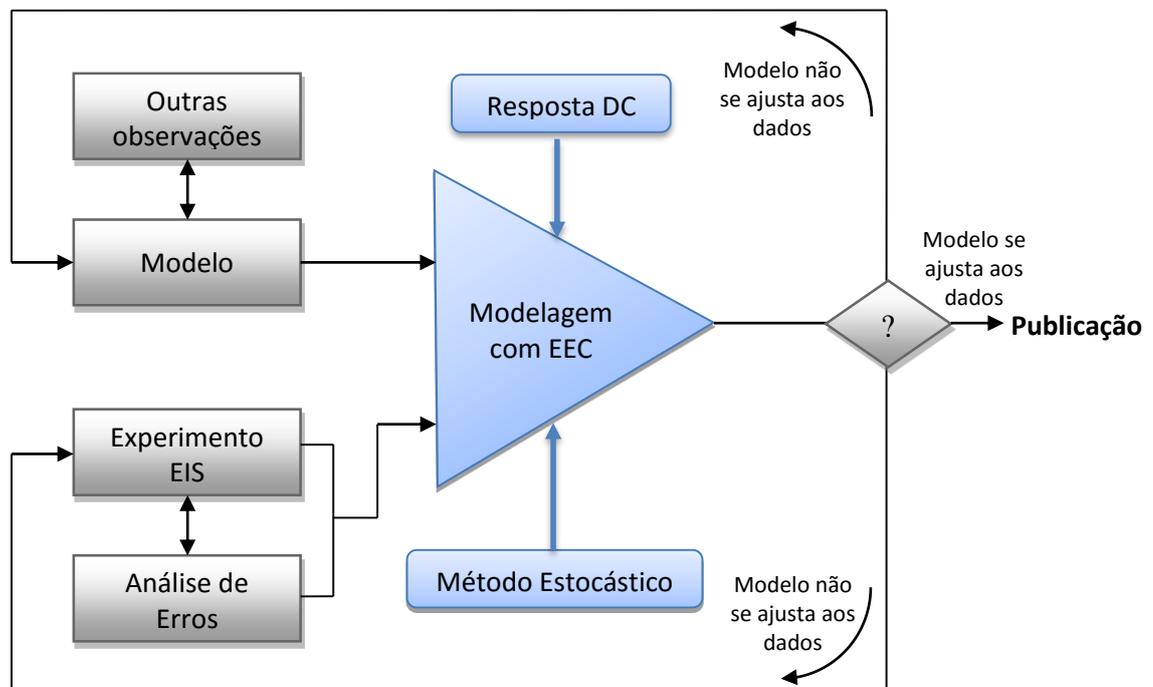
A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - EIS (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*) é uma técnica amplamente utilizada na caracterização de sistemas eletroquímicos e seus mecanismos [2]. Sua base fundamental é a aplicação de uma pequena perturbação ao sistema em estudo, por exemplo, na forma de uma onda senoidal de potencial (ou corrente) dentro de uma faixa limitada de frequências, e a leitura da resposta de corrente (ou potencial) do sistema. Este modo de obtenção não é o único, mas é o mais comum. Com estes valores registrados, a impedância pode ser calculada e, teoricamente, a função de transferência do sistema pode ser determinada. A impedância é uma grandeza bem abrangente para se descrever um sistema eletroquímico, visto que, se medida em uma faixa suficientemente ampla de frequências, contém a informação necessária para se determinar as características transientes do sistema. A EIS, portanto, possibilita a obtenção da resposta transiente da interface eletroquímica. Características importantes do sistema podem ser extraídas desses resultados, como, por exemplo, constantes de tempo, frequências características, capacitância de dupla camada, resistência de polarização, resistência do eletrólito, entre outras.

A análise de curvas de polarização (comportamento estacionário) e as aplicações da EIS (comportamento transiente) são técnicas importantes e complementares. Usualmente, em estudos de corrosão, os potenciais escolhidos para a aplicação da EIS são aqueles com algum significado específico, sendo o potencial de corrosão, certamente, o mais relevante. Assim, os aspectos das curvas de polarização não são geralmente correlacionados com os diagramas de impedância obtidos pela espectroscopia. Somente em poucos trabalhos, especialmente aqueles que estudam algum mecanismo eletroquímico específico, são feitas medições da impedância em vários potenciais [3, 4]. Assim, o primeiro avanço de aspecto inovador que o presente trabalho propõe é a obtenção da resposta transiente do sistema eletroquímico para uma ampla faixa de potencial, de modo quase contínuo com respeito ao potencial aplicado. Esta abordagem torna possível, por exemplo, uma análise direta da relação entre a curva de polarização e os diagramas de impedância, por meio de circuitos elétricos equivalentes adaptados para esta abordagem. Se um circuito é realmente equivalente aos fenômenos físicos, ele deve ser capaz de simular tanto os dados transientes quanto os dados estacionários, em ampla faixa de potencial.

Uma abordagem integrada de EIS de um dado sistema eletroquímico envolve, usualmente, diversas etapas. No desenvolvimento deste trabalho, propõe-se o fluxograma de trabalho mostrado na Figura 2, que é uma variação daquele sugerido por Orazem e Tribollet em [5]. A metodologia descrita por eles, adotada em grande parte deste trabalho, utiliza a integração

entre observação experimental, desenvolvimento dos modelos e análise do erro. Segundo eles, o primeiro passo no estudo de uma interface eletroquímica sempre deve ser a medição da curva de polarização. Contudo, eles sugerem que apenas alguns pontos da curva de polarização sejam escolhidos para a aplicação da EIS. No caso do presente trabalho, essa medição será feita para toda a faixa de potencial que envolve a curva de polarização (aplicando-se potenciais DC com pequenos degraus). No fluxograma da Figura 2, a regressão da modelagem está restrita ao ajuste do circuito elétrico equivalente (*EEC – Equivalent Electric Circuit*) e não considera os modelos de mecanismos de processos eletroquímicos. Além disso, o uso de dados DC no ajuste e a aplicação de um método de otimização estocástico, caracterizam mudanças no fluxograma original. Elas são mostradas, em azul, na Figura 2.

Figura 2 – Fluxograma do processo de estudo de sistemas eletroquímicos



Fonte: Orazem e Tribollet [5], (com modificações em azul).

Simultaneamente à obtenção dos dados experimentais de impedância a partir da aplicação da EIS, uma análise de erros deve ser feita. Diversos tipos de erros podem ocorrer na espectroscopia, prejudicando a posterior análise e regressão dos dados. Dentre as principais causas destes problemas, podem ser destacadas: a presença de ruído estocástico, erros sistemáticos, seleção incorreta de faixas de frequências, amplitude incorreta da perturbação etc. Um método usualmente utilizado para validação dos dados, também aplicado neste trabalho, é a verificação de linearidade, estabilidade e causalidade dos dados experimentais por meio das

relações de Kramers-Kronig - KK [6]. Espectros em frequência que respeitam estas características, necessariamente, obedecem às relações KK, porém, mesmo nesse caso, não há garantia completa de que os dados estejam corretos, pois existem artefatos que também obedecem às relações KK. De todo modo, essa análise serve para aferir se os dados experimentais respeitam as condições previstas nesta transformada.

A partir dos dados obtidos e outras observações sobre o sistema, que precisam ser feitas de forma independente à EIS, um modelo que representa os fenômenos envolvidos precisa ser escolhido. Esta escolha depende de um conhecimento aprofundado das relações eletroquímicas envolvidas no processo. Basicamente, existem duas formas principais de modelagem de impedância eletroquímica. A primeira é o desenvolvimento de modelos matemáticos de alta complexidade, baseados na cinética eletroquímica das reações envolvidas, para caracterizar os mecanismos do sistema eletroquímico. A segunda é a criação de um circuito elétrico fisicamente equivalente ao sistema, baseando-se no pressuposto que cada fenômeno da interface eletrodo/eletrólito seja representado por componentes elétricos, como resistências, capacitores e indutores. Desta forma, um sistema eletroquímico pode ser identificado pelo seu circuito elétrico equivalente. Essa analogia permite que os dados provenientes da EIS sejam usados em simulações e previsões com respeito à corrosão [7]. O circuito não é literalmente equivalente, mas é um modelo que se comporta de forma bastante semelhante ao sistema físico em estudo.

A grande dificuldade na identificação dos circuitos equivalentes é a necessidade de se encontrar a correlação física que eles devem possuir com os sistemas eletroquímicos. Além de exigir um conhecimento especializado em eletroquímica, o número de variáveis e de combinações possíveis de componentes elétricos para se formar o circuito equivalente é muito grande. Assim, o circuito proposto deve apresentar consistência no aspecto físico. A identificação dos circuitos elétricos equivalentes é uma tarefa complexa, pois a simples adequação da resposta em frequência não garante a concordância entre a resposta da impedância e os fenômenos físicos que se pretende simular. Neste trabalho, a identificação dos circuitos elétricos foi feita, essencialmente, por pesquisa na literatura. Entretanto, existem técnicas que podem ser utilizadas com este objetivo, como a Programação Genética [8] e o Ajuste Vetorial [9], mas sua aplicação deve ser feita de forma cautelosa pois, em geral, o ajuste não considera a correspondência com os fenômenos físicos.

Como os fenômenos eletroquímicos dependem fortemente do potencial, alterando a natureza dos processos, diferentes circuitos precisam ser adotados para diferentes faixas de

potencial. Neste trabalho, é introduzida a ideia de alternar suavemente os circuitos elétricos utilizados como modelos para a impedância, de acordo com a faixa de potencial e seus fenômenos associados. Como exemplo, a faixa de potencial em que ocorre o fenômeno de corrosão localizada na forma de pites é facilmente observada na curva de polarização. Assim, identificando-se esse potencial, o modelo é alterado suavemente de acordo com o potencial, e é proposto um fator que indica a porcentagem de área ocupada pelo pite para cada potencial.

Após as etapas de realização dos experimentos e análise dos erros, em paralelo com a identificação correta do modelo, utilizando observações sobre os fenômenos envolvidos, inicia-se a estimação dos parâmetros do modelo. Esta etapa envolve a resolução de um problema inverso, em que a regressão complexa não-linear precisa ser resolvida. Um problema inverso é caracterizado na situação em que dados experimentais estão disponíveis e os parâmetros de um modelo precisam ser estimados. Tipicamente, o ajuste de circuitos equivalentes é feito por softwares proprietários, que utilizam os dados de impedância referentes a um único potencial para minimizar a soma dos quadrados de seus resíduos. Além disso, nos softwares comerciais mais usuais, esse procedimento de otimização é realizado apenas por métodos determinísticos [10]. Apenas um artigo que trata da regressão de impedância eletroquímica de um aço revestido com pintura orgânica empregando métodos estocásticos [11] foi encontrado. No referido trabalho, foi aplicada a Evolução Diferencial no ajuste, mas apenas no potencial de corrosão. Os autores mostraram a grande adequação da técnica em comparação com os métodos determinísticos tradicionais, corroborando os argumentos desta tese.

A otimização do modelo matemático referente à impedância eletroquímica equivalente do circuito elétrico não é de simples resolução. Os dados de impedância podem ser ajustados com sucesso a diferentes circuitos e diferentes parâmetros com a mesma eficácia, causando uma possível ambiguidade na sua interpretação [12]. Este fato caracteriza o problema como mal-posto, uma vez que possui diversas soluções, muitas delas constituindo apenas soluções locais, com pouca relação com os fenômenos físicos reais.

O objetivo principal desta tese é contribuir cientificamente com o avanço e aprimoramento das técnicas existentes neste ponto do estudo de sistemas eletroquímicos. A modelagem correta da espectroscopia de impedância eletroquímica é de grande importância, visto que os parâmetros estimados podem ser utilizados para cálculo de taxas de corrosão, previsão de fenômenos, além de aplicações em inúmeras outras áreas. Porém, apesar de circuitos elétricos equivalentes serem muito utilizados, ainda são poucos os trabalhos que exploram profundamente o problema de otimização que envolve o ajuste. Este trabalho propõe

dois procedimentos originais para cumprir esse objetivo: o uso de um algoritmo estocástico, a Evolução Diferencial, não apenas como forma de aumentar a probabilidade de se encontrar o mínimo global da função objetivo sem a necessidade de se estabelecer uma condição inicial (como em [11]), mas também para a obtenção de regiões de confiança em torno dos parâmetros estimados, conferindo-lhes significado estatístico; e a utilização dos valores contínuos do potencial experimental, referentes à resposta estacionária de um eletrodo, no processo de regressão. A utilização dos valores contínuos restringe as soluções possíveis e é obtida pela alteração da função objetivo, funcionando como uma regularização do problema [13]. Com isso, é possível ajustar com mais confiança os circuitos equivalentes, considerando que um circuito realmente análogo aos fenômenos físicos deve ser capaz de simular tanto os dados transientes, quanto estacionários, para uma ampla faixa de potencial. De acordo com o potencial, os valores encontrados para os parâmetros do circuito devem evoluir com a intensidade das reações, e, de acordo com os fenômenos de cada faixa, existe a necessidade de alteração da própria topologia do circuito. Assim, a analogia física aos fenômenos de corrosão é correspondida em todas as faixas de frequência, de zero à frequência máxima medida experimentalmente.

Por fim, os modelos ajustados são utilizados para fazer simulações do sistema eletroquímico. Caso os dados simulados não estejam de acordo com os experimentais, a modelagem não foi bem sucedida, sendo necessário, então, o retorno às etapas anteriores de identificação do modelo e ensaios experimentais. Se o ajuste foi correto, a evolução dos parâmetros do modelo de acordo com o potencial aplicado pode ser estudada para o entendimento dos fenômenos em questão. Além disso, uma análise estatística integrada ao método de otimização do ajuste pode ser feita, de forma a aumentar a confiabilidade dos parâmetros obtidos. Assim, o ciclo de estudo previsto na Figura 2 pode ser considerado finalizado, e as conclusões físicas obtidas em todo o processo podem servir de orientação para a tomada de decisões a respeito do caso estudado.

A aplicação da espectroscopia de impedância eletroquímica não se restringe a sistemas eletroquímicos de processos corrosivos. É usada em uma variedade de campos tecnológicos, como por exemplo, os relacionados aos seguintes processos: funcionamento nanoestrutural de membranas osmóticas [14], avaliação da qualidade de carne [15], identificação de tumores cerebrais [16], entre outros. Além disso, as propriedades extraordinárias obtidas por metamateriais também podem ser medidas por meio da impedância [17]. Circuitos elétricos equivalentes são úteis, ainda, para explicar as frequências de ressonância destes materiais [18]. Assim, o ajuste correto de circuitos equivalentes é de

primordial importância em diversos campos, seja em eletricidade, eletroquímica (incluindo a corrosão), mecânica ou quaisquer outras aplicações físicas em que esta equivalência apresente vantagens adicionais à investigação de interesse. Para todas estas investigações, ajustar corretamente o circuito elétrico equivalente é fundamental para se compreender os fenômenos relacionados que são, normalmente, muito complexos.

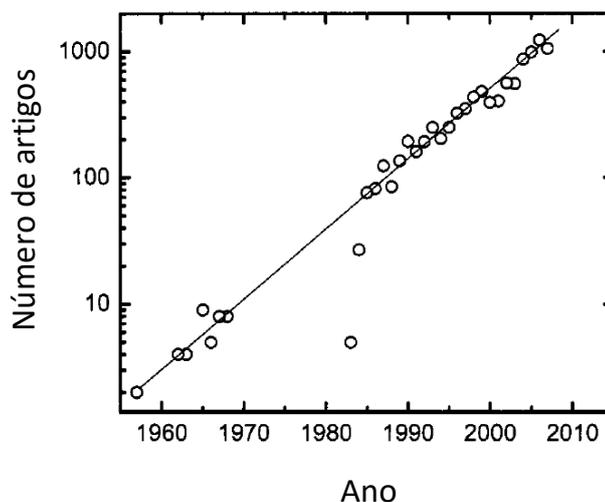
## 1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, assim como a modelagem dos dados provenientes dela, foi aprimorada e empregada em uma vasta gama de aplicações. Este capítulo apresenta uma revisão geral dos principais avanços desta técnica. Após um breve histórico, a técnica de EIS é detalhada, de modo a proporcionar a compreensão sobre o processo de obtenção dos dados experimentais. Em seguida, a importância do potencial eletroquímico é explicada, com destaque do efeito do potencial nas reações eletroquímicas. Por fim, um breve resumo dos modelos cinéticos que descrevem os mecanismos das reações eletroquímicas é apresentado.

### 1.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A relevância da EIS aumenta a cada dia, gerando um número crescente de publicações com resultados obtidos por essa técnica, como mostrado na Figura 3. O número de artigos que citam essa técnica praticamente dobra a cada quatro ou cinco anos. Nesta seção, um histórico das publicações mais importantes é apresentado, e o procedimento de obtenção da impedância é detalhado.

Figura 3 – Histórico de publicações relacionadas à impedância eletroquímica.



Fonte:[2]

### 1.1.1 Histórico

Os fundamentos da espectroscopia da impedância foram desenvolvidos, em 1872, por Oliver Heaviside, que aplicou as transformadas de Laplace para descrever as respostas transientes de circuitos elétricos [19, 20]. Dessa forma, pela primeira vez, as respostas de circuitos RC simples, com seus respectivos tempos de relaxação, foram expressas no domínio da frequência de Laplace (representada usualmente pela letra “s”), eliminando a necessidade da resolução de complicadas equações integro-diferenciais no domínio do tempo. Conceitos como indutância, admitância e impedância foram introduzidos no tratamento de circuitos elétricos, fazendo com que Heaviside seja muitas vezes visto como o pioneiro da espectroscopia da impedância [21]. Apesar da representação no espaço de Laplace ser matematicamente mais simples que no espaço de Fourier, e conceitualmente tão forte quanto [22], a chamada impedância operacional de Heaviside nunca se tornou popular em eletroquímica e em corrosão. Isto se deve ao fato de que, apesar da aplicação matemática da transformada de Fourier ser um procedimento mais complicado, obter instrumentalmente a impedância de forma direta no domínio de Fourier é uma metodologia eficiente [21]. A Tabela 1 mostra a impedância de alguns elementos passivos comuns, no domínio de Laplace e no domínio de Fourier, que se tornou usual em EIS.

Tabela 1 – Impedâncias de alguns elementos passivos comuns, no domínio de Laplace e de Fourier.

Elemento	Impedância Operacional	Impedância de Fourier
Resistor	$R$	$R$
Capacitor	$1/sC$	$1/j\omega C$
Indutor	$sL$	$j\omega L$

Fonte: [20]

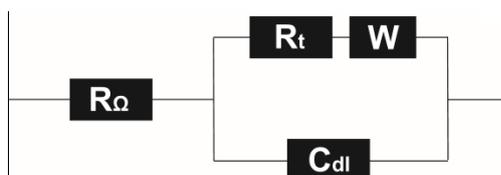
Porém, apesar dos avanços de Heaviside, os primeiros passos da aplicação da espectroscopia de impedância em sistemas físicos foram dados por Nernst [23]. Em 1894, Nernst usou ponte de Wheatstone [24] para medir a constante dielétrica de soluções aquosas. Esta abordagem foi empregada por muitos para realizar medições de várias propriedades dielétricas [25, 26], e a resistência de células galvânicas [27]. Nas primeiras aplicações, a espectroscopia da impedância era utilizada basicamente para caracterizar as propriedades dielétricas de fluidos e óxidos metálicos.

Em 1901, as leis de difusão estabelecidas por Fick [28] foram associadas à impedância com as expressões desenvolvidas por Warburg [29, 30]. Além disso, Warburg introduziu a ideia de se utilizar um elemento de circuito análogo à difusão infinita em sistemas eletroquímicos em que a capacitância e a resistência eram funções da frequência. Este conceito de impedância da difusão começou a ser aplicado, então, à caracterização da resposta capacitiva de diversos sistemas eletroquímicos, tornando-se um importante elemento usado em circuitos equivalentes.

A partir da década de 1920, os campos de aplicação da impedância foram ampliados. Sistemas biológicos como células de vegetais [31], sangue [32 - 34], fibras musculares [35], dentre outras membranas biológicas [36], começaram a ter suas características elétricas estudadas a partir da impedância. Por exemplo, em 1928, foi descoberto que a capacitância de membranas celulares é função da frequência [37]. Até os dias de hoje, a espectroscopia de impedância é importante para pesquisas referentes à avaliação da qualidade de carne [15] e, até mesmo, para áreas críticas como detecção de tumores cerebrais [16].

Em 1932, Fricke relacionou o expoente da frequência da impedância com o ângulo de fase constante [38]. Isto significou um avanço importante na modelagem da impedância, pois possibilitou o surgimento do conceito relativo ao elemento de fase constante (CPE – *Constant Phase Element*), definido pelos irmãos Cole e Cole, em 1941 [39]. Antes disso, em 1940, Randles propôs o uso do circuito equivalente mostrado na Figura 4 para modelar a impedância de uma célula eletroquímica [40]. O circuito de Randles é, até os dias de hoje, um dos modelos mais simples e mais usados. Ele inclui uma resistência do eletrólito  $R_{\Omega}$ , um capacitor de dupla camada  $C_{dl}$  (ou um CPE) e uma resistência de transferência de carga  $R_t$ , em série com um elemento de difusão de Warburg. Ainda na década de 1940, o uso de circuitos elétricos equivalentes possibilitou o estudo das características de estruturas de dupla camada em eletrodos de mercúrio, por meio da impedância, fornecendo importantes avanços na compreensão deste sistema [41 a 43].

Figura 4 – Circuito de Randles



Fonte: [2]

A partir da década de 1950, a impedância começou a ser aplicada em sistemas mais complicados, que tornaram necessário o uso de novas interpretações e modelos. Dentre os avanços mais importantes, é possível destacar os pesquisadores Epelboin e Loric, que atribuíram os arcos indutivos em baixas frequências como consequências de reações intermediárias, como espécies adsorvidas no eletrodo [44]. Além disso, de Levie desenvolveu modelos de linha de transmissão para simular eletrodos porosos e trincados (por exemplo, relacionados à corrosão sob tensão e pites) [45]. Os modelos cinéticos também começaram a ser desenvolvidos mais profundamente nesta época, principalmente com as publicações de Armstrong et al. [46] e Epelboin et al. [47].

Em 1970, trabalhos como o de Sheppard [48, 49] proporcionaram um avanço significativo no desenvolvimento de técnicas de regressão complexa não-linear, ainda sem o objetivo específico de aplicação em dados de impedância eletroquímica. Nos anos seguintes e no início da década de 1980, Macdonald [50, 51] e Boukamp [52] aplicaram estas técnicas no estudo de sistemas eletroquímicos, utilizando a regressão complexa não-linear para ajustar dados da EIS a circuitos elétricos equivalentes. A partir daí, o uso deste tipo de modelo se tornou o método predominante para estimação de parâmetros de impedância.

Em 1985, Macdonald utilizou as relações de Kramers-Kronig na validação de dados experimentais de impedância eletroquímica [53]. Neste período, a aplicação das transformadas de Kramers-Kronig se consagrava como uma ferramenta de verificação de estabilidade, linearidade e causalidade de um sistema eletroquímico. Antes disso, essas relações não tinham sido amplamente aplicadas para este tipo de análise. Estabelecidas na década de 1920, as relações de Kramers-Kronig surgiram como propriedades puramente matemáticas de sistemas lineares, estáveis e causais [54, 55]. Seja um número complexo a saída de um sistema linear, estável e causal com relação à sua entrada. Completamente independentes do significado físico do sistema, as relações de Kramers-Kronig, basicamente, tornam possível o cálculo da parte imaginária do número complexo a partir apenas da informação contida em sua parte real, e vice-versa. No final da década de 1980 e início da de 1990, o fenômeno de corrosão localizada foi estudado com o emprego da técnica de impedância. Circuitos equivalentes foram sugeridos por Keddan [56] e Mansfeld [57, 58] com a proposta de representar o pite.

Nas últimas décadas, com a técnica experimental da EIS mais consolidada, os principais avanços se deram na análise e na simulação computacional dos dados de impedância. O avanço tecnológico e a facilidade de acesso a computadores de alto desempenho possibilitou o uso de modelos mais complexos e novos métodos de otimização. Procedimentos que antes

demandavam muito tempo de processamento, tornaram-se de execução rápida. Dessa forma, o problema de regressão complexa não-linear dos dados de impedância pôde ser aplicado a circuitos mais complexos. Por exemplo, meta-heurísticas adaptativas evolucionárias como a Programação Genética [59] foram aplicadas na identificação, não só dos parâmetros, como também das próprias topologias dos circuitos equivalentes, em trabalhos como o de Ramos e Janeiro [8].

Apesar de todo o avanço na área computacional, ainda hoje a maioria dos programas comerciais que realizam o ajuste de circuitos equivalentes utilizam apenas métodos de otimização determinísticos locais, que não garantem a obtenção da solução global do problema. Ainda que os métodos estocásticos sejam muito bem estabelecidos e amplamente utilizados em outras áreas, poucos trabalhos os utilizam para ajuste de EIS [11, 60].

### 1.1.2 Fundamentos da técnica

Assim como a resistência, a impedância é uma medida da habilidade de um material em resistir à passagem de corrente elétrica. Porém, enquanto a resistência possui um valor fixo, independente da frequência, a impedância, geralmente, é função da frequência. O objetivo da EIS é explorar essa característica e obter o espectro da impedância de um sistema eletroquímico, ou seja, seus valores no domínio da frequência. Para isso, várias metodologias podem ser aplicadas, tanto analógicas, quanto digitais, como descrito em [61]. Para converter a resposta transiente de impedância para o domínio da frequência, é necessária a aplicação de técnicas de conversão tempo-frequência, como as transformadas de Laplace ou Fourier [62, 63].

A técnica mais aplicada em equipamentos comerciais, e utilizada no presente trabalho, é a análise de Fourier de frequência única. Oriunda do processamento digital de sinais, esta técnica utiliza a transformada de Fourier, mostrada à seguir, para a avaliação da impedância:

$$S(\omega) = \mathcal{F}[s(t)] = \int_{-\infty}^{\infty} s(t)e^{-j\omega t} dt \quad (1)$$

onde  $s(t)$  é um sinal de entrada no domínio do tempo,  $\omega$  é a frequência angular ( $\omega = 2\pi f$ ), e  $S(\omega)$  é o sinal representado no domínio da frequência. A técnica experimental consiste em

aplicar uma perturbação de potencial de pequena amplitude e frequência fixa à célula eletroquímica em estudo, e medir a corrente alternada de saída, conforme o esquema mostrado na Figura 5. O mesmo procedimento poderia ser feito pela aplicação de um sinal de corrente e medição do potencial de resposta, haja vista que, neste modo, admite-se a linearidade entre a perturbação e a resposta.

Figura 5 – Esquema representativo da ideia principal da EIS.



Fonte: O autor, 2016.

Antes que qualquer medição seja feita, o sistema precisa estar no estado estacionário, ou seja, precisa que o potencial e a corrente estacionários,  $\bar{V}$  e  $\bar{I}$ , sejam invariantes no tempo. Durante todo o processo da EIS, o sistema precisa ser mantido em torno desses pontos, para que não ocorram erros nas medidas. As curvas de polarização podem corresponder aos conjuntos desses pares de valores estacionários, revelando diversos fenômenos estacionários que ocorrem dentro de uma faixa de valores considerados. Das curvas de polarização, podem ser retiradas informações relevantes como densidades de troca de corrente, coeficientes de Tafel e coeficientes de difusão. Por outro lado, medidas de estado estacionário não fornecem informações sobre eventos transientes, como as constantes de tempo do processo eletroquímico [2].

Por meio de uma inspeção na curva de polarização, um potencial DC específico de interesse é escolhido para a aplicação da perturbação. Em geral, em estudos de corrosão, o potencial preferencial é o potencial de corrosão. O potencial de corrosão é aquele em que ocorre a transição da região catódica para a anódica na curva de polarização, caso em que a corrente externa é nula.

Para uma medida de impedância realizada no modo potenciostático, após a aplicação da perturbação AC no sistema, o sinal de corrente que passa pela célula em resposta a essa excitação será medido. A análise de Fourier em frequência única utiliza a propriedade de ortogonalidade entre senos e cossenos para determinar a impedância complexa, com o objetivo de estabelecer a função de transferência do sistema, considerando-o linear. A função de transferência pode ser descrita como a razão entre a saída e a entrada, no domínio da frequência,

de um sistema linear invariante no tempo. Adaptando este conceito para o caso especial em que a perturbação de potencial é a entrada e a corrente de resposta é a saída (ou vice-versa), a função de transferência pode ser representada por:

$$G(j\omega) = \frac{S_{saída}(j\omega)}{S_{entrada}(j\omega)} = \frac{V(j\omega)}{I(j\omega)} = Z(j\omega) \quad (2)$$

A quantidade complexa  $Z(j\omega)$  é definida como a função de impedância, e seu valor, dada uma frequência, é considerada a impedância [61]. Por simplificação de notação,  $Z(j\omega)$  normalmente é escrita como  $Z(\omega)$ . Estas relações somente são válidas para aplicações em sistemas lineares. Para um sistema ser linear, ele precisa obedecer à seguinte propriedade:

- Seja  $\alpha$  uma constante,  $x_1(t)$  e  $x_2(t)$  dois sinais de entrada no sistema, e  $y_1(t)$  e  $y_2(t)$  suas respectivas saídas. A saída de  $x_1(t) + \alpha x_2(t)$  é igual a  $y_1(t) + \alpha y_2(t)$ .

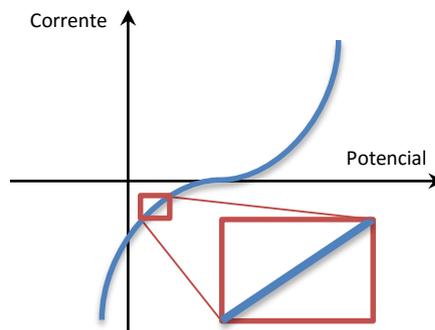
Observando a curva de polarização mostrada na Figura 1, por exemplo, percebe-se que, obviamente, o sistema referente a uma célula eletroquímica ligada a um potenciostato não respeita esta propriedade, portanto, não é linear. Sob controle cinético, a corrente em estado estacionário segue um comportamento exponencial que pode ser descrito pela equação de Butler-Volmer [64]:

$$i = i_a^0 \exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right) - i_c^0 \exp\left(\frac{(1 - \alpha) F \eta}{RT}\right) \quad (3)$$

onde  $\eta$  é o sobrepotencial com relação ao potencial de equilíbrio,  $R$  é a constante universal dos gases,  $T$  é a temperatura absoluta,  $F$  é a constante de Faraday,  $i_a^0$  e  $i_c^0$  são as densidades de corrente de troca, para as reações anódicas e catódicas, respectivamente. A constante  $\alpha$  é um fator de simetria do perfil de energia da interface, com valores entre 0 e 1, sendo 0,5 o valor mais utilizado nos trabalhos.

Assim, para que o sistema descrito pela razão do potencial pela corrente seja linear, é necessário que a amplitude do sinal de potencial aplicado  $V_0$  seja suficientemente pequena. Nesse caso, como é sugerido pela Figura 6, o sistema pode ser aproximado por um sistema linear, e a técnica EIS pode ser aplicada.

Figura 6 – Amplitude de perturbação suficientemente pequena garante a linearidade aproximada do sistema.



Fonte: O autor, 2016.

Representa-se um sinal de potencial aplicado (entrada), com perturbação senoidal por:

$$v(t) = \bar{V} + V_0 \text{sen}(\omega t) \quad (4)$$

Considerando que o sistema em questão seja linear, o sinal de corrente será uma senóide com a mesma frequência, mas fora de fase com o sinal de entrada, que também seria senoidal. Por exemplo, se o sistema se comporta como um simples capacitor, sua resposta em corrente no domínio do tempo pode ser descrita da seguinte forma:

$$i(t) = C \frac{dv(t)}{dt} \quad (5)$$

$$i(t) = C \frac{d(\bar{V} + V_0 \text{sen}(\omega t))}{dt} = K \cos(\omega t) = K \text{sen}\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right) \quad (6)$$

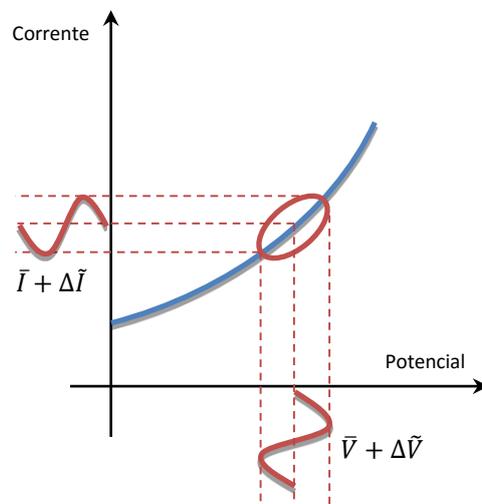
onde  $K$  é uma constante. De maneira mais geral, a corrente de resposta pode ser descrita como um sinal senoidal fora de fase com o potencial de entrada:

$$i(t) = \bar{I} + I_0 \text{sen}(\omega t + \phi) \quad (7)$$

Naturalmente, um sistema eletroquímico real não irá se comportar de forma tão trivial quanto um único capacitor. Por mais simples que seja, será necessário utilizar um conjunto de componentes elétricos para representá-lo, como será visto na seção 2.2.

Nas equações (4) a (7),  $\bar{V}$  e  $\bar{I}$  são as componentes DC do potencial aplicado e corrente medida, respectivamente.  $V_0$  e  $I_0$  são as amplitudes da perturbação em potencial e da saída em corrente, respectivamente, e  $\phi$  é a diferença de fase entre os sinais. Se a variação da corrente for plotada como função da perturbação em potencial de entrada, como mostrado na Figura 7, o resultado será uma forma elíptica inclinada, conhecida como figura de Lissajous [2].

Figura 7 – Origem da figura de Lissajous.



Fonte: O autor, 2016.

A técnica mais usada para a medição e análise de impedância já foi a de Lissajous, mas, com a evolução das técnicas de processamento digital, ela se tornou obsoleta para este propósito. Apesar da análise de Lissajous ser atualmente uma técnica ineficiente para análise de impedância, ela pode ser muito útil para monitoramento do processo de medição de impedância, visto que distorções na elipse podem indicar respostas não lineares causadas, por exemplo, por uma amplitude da perturbação maior do que a tolerada.

Seguindo a metodologia da análise de Fourier de frequência única, os sinais de perturbação e resposta do sistema são convertidos para o domínio da frequência pela transformada de Fourier. Dessa forma, fica caracterizada a função de transferência do sistema, utilizando a equação (2). Substituindo as perturbações dos sinais mostrados nas equações (4) e (7), chega-se a:

$$Z(\omega) = \frac{\mathcal{F}[V_0 \text{sen}(\omega t)]}{\mathcal{F}[I_0 \text{sen}(\omega t + \phi)]} = Z_0 \frac{\mathcal{F}[\text{sen}(\omega t)]}{\mathcal{F}[\text{sen}(\omega t + \phi)]} \quad (8)$$

Aplicando a propriedade de deslocamento no tempo da transformada de Fourier [65], chega-se a:

$$Z(\omega) = Z_0 \frac{\mathcal{F}[\text{sen}(\omega t)]}{\mathcal{F}[\text{sen}(\omega t)]e^{-j\omega t_0}} = Z_0 e^{j\omega t_0} = |Z|e^{j\theta} \quad (9)$$

Assim, a função da impedância pode ser mostrada no formato exponencial de um número complexo, onde  $|Z|$  é o módulo da impedância e  $\theta$  é a fase. Utilizando a relação de Euler,

$$e^{j\theta} = \cos\theta + j\text{sen}\theta \quad (10)$$

a impedância pode ser representada na forma retangular de número complexo, caracterizada por componentes real e imaginária:

$$Z = Z_{re} + jZ_{im} \quad (11)$$

onde:

$$|Z| = \sqrt{Z_{re}^2 + Z_{im}^2} \quad (12)$$

$$\text{tg}(\theta) = \frac{Z_{im}}{Z_{re}} \quad (13)$$

Em um ensaio tradicional de espectroscopia de impedância eletroquímica, uma determinada amplitude da perturbação é escolhida para ser aplicada, normalmente 10 mV ou inferior. Este valor pode ser regulado, com o auxílio da figura de Lissajous, para que seja pequeno o suficiente para garantir a linearidade, e o maior possível, para elevar a razão sinal/ruído nas medidas. A impedância eletroquímica é, então, medida em cada frequência, dentro de uma faixa suficientemente ampla, normalmente entre  $10^{-4}$  Hz e  $10^5$  Hz.

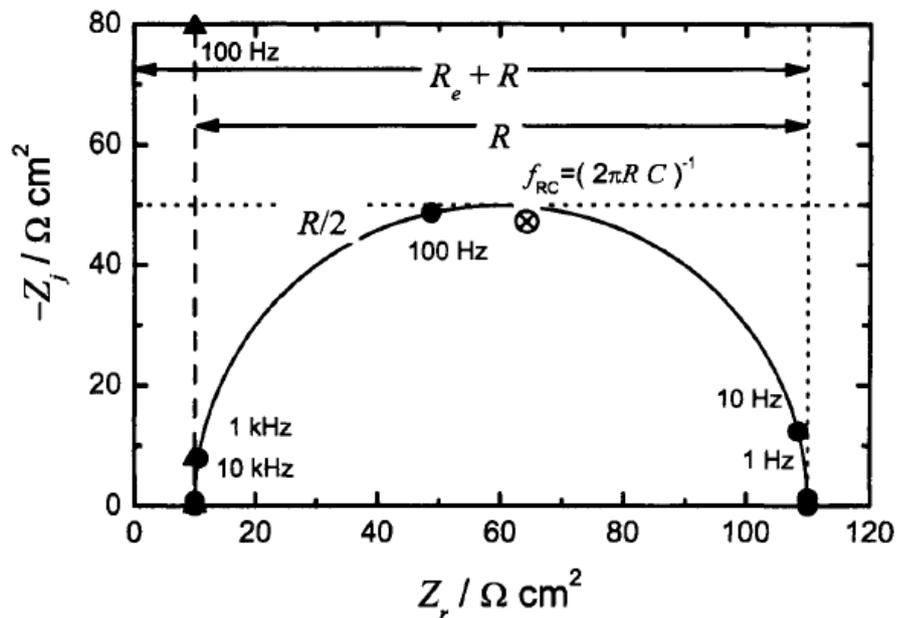
Uma técnica de medição da impedância mais rápida e com boa precisão para sistemas estacionários é a chamada Análise de Fourier de múltiplas-frequências [2]. Nesta técnica, a perturbação no sinal de entrada é feita em diversas frequências, simultaneamente, na forma de ruído branco ou multi-senos. Assim, no mesmo instante, os dados de cada frequência

são extraídos pela aplicação da FFT (*Fast Fourier Transform*). Porém, a Análise de Fourier de única frequência ainda é a técnica mais utilizada nos equipamentos de medida comerciais.

### 1.1.3 Representação gráfica da impedância

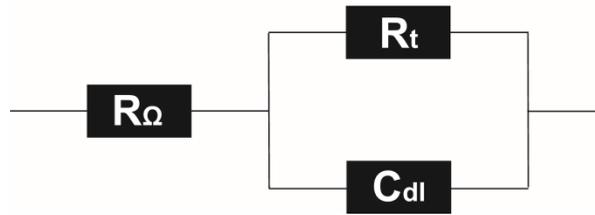
Os dados de impedância podem ser representados de diversas formas. A forma mais tradicional é por meio do plano complexo, também chamado de diagrama de Nyquist, que apresenta, na abscissa, a componente real, e, na ordenada, a componente imaginária. Um exemplo deste tipo de gráfico pode ser visto na Figura 8.

Figura 8 – Diagrama de Nyquist para dados de impedância simulados por um circuito de Randles simplificado com  $R_e = 10 \Omega \text{cm}^2$ ,  $R = 100 \Omega \text{cm}^2$  e  $C = 20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ .



Fonte: [2]

Figura 9 – Circuito de Randles simplificado.



Fonte: [2]

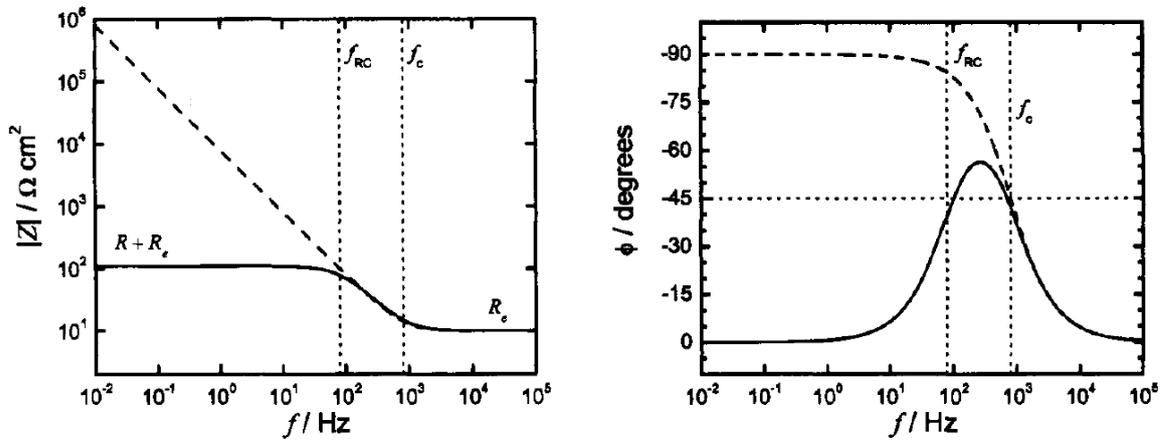
Os dados utilizados para traçar o diagrama de Nyquist da Figura 8 foram gerados por um circuito de Randles simplificado, como o da Figura 9. Para este circuito, a impedância equivalente pode ser expressa como:

$$Z(\omega) = R_{\Omega} + \frac{R_t}{1 + j\omega R_t C_{dl}} \quad (14)$$

Como pode ser visto na Figura 8, a impedância para este circuito é representada por um semicírculo perfeito. Na convenção eletroquímica, a parte imaginária é multiplicada por -1 e plotada em função da parte real da impedância. Apesar de popular, a representação em diagramas de Nyquist não deixa clara a dependência da impedância com a frequência. Por outro lado, algumas informações úteis podem ser extraídas deste tipo de representação.

A frequência característica, que representa o tempo de relaxação do componente RC em paralelo do circuito, pode ser identificada no ponto em que a parte imaginária atinge o máximo. Além disso, o limite assintótico para a parte real da impedância, em altas frequências, é igual à resistência do eletrólito  $R_{\Omega}$ . A soma da resistência do eletrólito com a resistência de transferência de carga  $R_t$  pode ser encontrada no limite assintótico para a parte real da impedância em baixas frequências. Neste tipo de representação, a identificação de um semicírculo achatado ou múltiplos picos na parte imaginária da impedância pode indicar a presença de várias constantes de tempo, ou de uma distribuição delas [66]. Outra forma comum para se representar graficamente a impedância é utilizando diagramas de Bode, como o da Figura 10.

Figura 10 - Diagrama de Bode para dados de impedância simulados por um circuito de Randles simplificado com  $R_e = 10 \Omega \text{cm}^2$ ,  $R = 100 \Omega \text{cm}^2$  e  $C = 20 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ .



Fonte: [2]

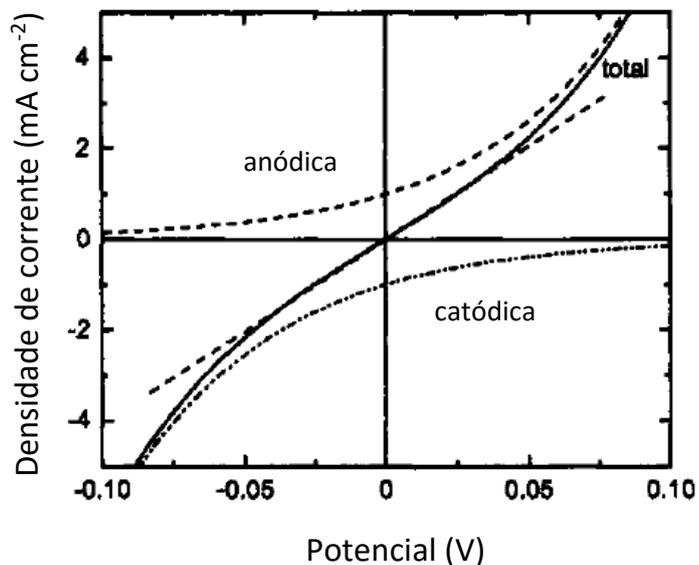
Diagramas de Bode empregam gráficos relativos ao módulo e à fase da impedância pela frequência. Diferentemente dos diagramas de Nyquist, a relação entre a impedância e a frequência fica bem enfatizada nestes gráficos, tornando-os mais indicados para esta técnica espectroscópica. A frequência é apresentada em escala logarítmica, para revelar o comportamento em baixas e em altas frequências. No circuito utilizado, dado pela equação (14), os valores de  $R_\Omega$  e  $R_\Omega + R_t$  podem ser encontrados no gráfico do módulo, no limite para altas e baixas frequências, respectivamente. Esta representação é bastante útil para a análise de circuitos equivalentes. Os diagramas de fase são muito sensíveis aos parâmetros do sistema, sendo um bom meio de comparação do modelo com dados experimentais, no procedimento de regressão.

Por outro lado, não é fácil estimar as frequências características diretamente do diagrama de fase, devido à influência da resistência do eletrólito. Analisando o diagrama, aparentemente a corrente e o potencial estão em fase, em altas frequências, quando, na verdade, estão perfeitamente fora de fase. Isso ocorre porque a resistência do eletrólito esconde o comportamento da superfície do eletrodo [2]. Outras representações podem ser utilizadas, como diagramas com correção da resistência do eletrólito, ou na forma de admitância, dependendo do interesse e no tipo de aplicação [67].

## 1.2 Efeito do potencial eletroquímico

O fluxo de corrente que ocorre em uma célula eletroquímica é causado pelas reações eletroquímicas, responsáveis pela transferência de cargas entre elétrons e íons. Para que uma reação eletroquímica ocorra, um potencial eletroquímico específico precisa ser atingido, de forma que as reações de transferência de carga sejam ativadas. Assim, em condições isotérmicas, de acordo com a variação de potencial, ocorrerá fluxo de espécies químicas, causando a transferência de cargas, e uma corrente poderá, então, ser medida. Como visto na seção anterior, o comportamento não linear da relação corrente-potencial associado a uma célula eletroquímica pode ser descrito por uma curva de polarização, como a mostrada na Figura 11.

Figura 11 – Relação corrente-potencial, exemplificando contribuição das reações catódicas e anódicas.



Fonte: [2]

A corrente resultante é composta por duas contribuições. A parte positiva está relacionada às reações anódicas, de perda de elétrons, enquanto a parte negativa está relacionada às reações catódicas, de ganho de elétrons pelo eletrodo. No ponto em que a corrente externa é igual a zero, as contribuições anódicas e catódicas se anulam. Se estas contribuições estão relacionadas a uma única reação, pode-se dizer que a célula está em equilíbrio. Esse potencial, em especial, é denominado potencial de equilíbrio.

Porém, se a corrente se anula em um sistema envolvendo diferentes reações, não existe equilíbrio estabelecido. Por exemplo, na reação de oxidação do ferro, dada por:



a corrente total é igual a zero, mas não existe equilíbrio. O ferro se oxida e o oxigênio gasoso se reduz, na mesma superfície metálica e com mesma intensidade.

O potencial em que a corrente se anula, neste caso, é chamado de potencial misto, de abandono, ou, no caso de dissolução de metais, de potencial de corrosão  $E_{corr}$ . O potencial de corrosão é de grande utilidade no estudo de sistemas corrosivos. Se o sistema está no potencial de corrosão e é perturbado pela aplicação de um potencial externo, a diferença entre o novo potencial  $E'$  e o potencial de corrosão é chamada sobrepotencial em relação ao potencial de corrosão, e é representada pela letra  $\eta$ .

Como visto anteriormente, para processos na região de controle cinético, ou seja, próximos ao potencial de corrosão, a relação não linear potencial-corrente pode ser descrita matematicamente pela equação de Butler-Volmer (Eq. (3)). Esta equação descreve a influência direta do potencial na densidade de corrente da reação eletroquímica.

De acordo com o potencial aplicado, diferentes fenômenos eletroquímicos podem ocorrer. Um dos principais fenômenos corrosivos, ligado diretamente ao potencial, é a corrosão localizada, na forma de pites [68], exemplificada na Figura 12.

Figura 12 – Corrosão por pites.



Fonte: O autor, 2016.

A formação de pites está ligada a diversos fatores, dentre os quais se podem destacar a temperatura e o potencial. Em curvas de polarização, o potencial do pite  $E_{pite}$  é identificado onde ocorre um súbito aumento de corrente, caracterizado pelo rompimento localizado da camada de passivação [68]. A ocorrência de um pite possui um comportamento estocástico e a probabilidade de sua ocorrência depende muito do potencial aplicado, como é mostrado em [69]. Além disso, um estudo recente [70] mostrou que os aspectos geométricos do pite, como a abertura, profundidade e largura, variam com o potencial. A impedância eletroquímica, na ocorrência de corrosão por pites, tem seus valores reduzidos drasticamente, em decorrência de uma queda súbita na resistência à transferência de carga, ocasionada pelo rompimento do filme passivo.

A temperatura também possui grande influência na formação dos pites. A EIS já foi aplicada ao estudo da corrosão por pites para identificação da temperatura crítica para formação dos pites (CPT – *Critical Pitting Temperature*) [71, 72]. Nestes estudos, um potencial foi fixado e a impedância foi medida em diversas temperaturas.

Portanto, o potencial aplicado influencia tanto a intensidade eletroquímica, segundo a equação de Butler-Volmer de controle cinético, quanto a probabilidade associada à ocorrência e propagação de diversos fenômenos eletroquímicos, como, por exemplo, o pite. Além disso, os fenômenos também são influenciados pela taxa média de varredura de potencial em curvas potencial-corrente, como mostrado por Yi et al. [73]. Nesse trabalho, Yi et al. concluíram que o potencial crítico para a formação de pites é fortemente dependente da taxa de varredura de potencial. Quando o controle é afetado pelo transporte de massa, a corrente é função também das condições hidrodinâmicas.

Assim, para o caso de representar a impedância eletroquímica por circuito elétrico equivalente, tanto os valores dos parâmetros do modelo escolhido, quanto a sua própria topologia, dependem do potencial, de forma a representar corretamente a física dos processos envolvidos.

### 1.3 Modelos cinéticos

A resposta de impedância de sistemas eletroquímicos pode ser expressa por meio de funções de transferência, que traduzem matematicamente o comportamento do sistema, levando em conta apenas os dados de entrada e saída. Porém, estas funções de transferência não

podem ser descritas de forma empírica, puramente matemática. A natureza física da impedância de um sistema eletroquímico depende do mecanismo de reação associado aos processos envolvidos. As reações podem ser descritas, basicamente, de duas formas principais [2]: pelo uso de circuitos elétricos equivalentes, cujos elementos elétricos traduzem uma analogia dos processos físicos; ou pelos modelos cinéticos, que procuram descrever os mecanismos das reações eletroquímicas.

As equações que descrevem as reações eletroquímicas, em geral, calculam a densidade de corrente faradaica de resposta de um sistema a partir de três fatores: o potencial  $V$ , a concentração de espécies reativas na interface  $c_{i,0}$  e a fração da superfície ocupada por essa espécie  $\gamma_k$  [2].

$$i_f = f(V, c_{i,0}, \gamma_k) \quad (17)$$

O conceito de faradaico se aplica a processos que envolvem transferência simultânea de carga elétrica e de massa em um eletrodo. A densidade de corrente de resposta de um sistema eletroquímico pode ser separada em uma parte estacionária e uma transiente, da seguinte forma:

$$i_f = \bar{i}_f + I_0 \cos(\omega t + \varphi) \quad (18)$$

Utilizando a relação de Euler, mostrada na equação (10), a componente oscilatória da equação (18) pode ser escrita em termos de uma exponencial:

$$I_0 \cos(\omega t + \varphi) = I_0 \exp(j(\omega t + \varphi)) - jI_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (19)$$

ou, ainda:

$$I_0 \cos(\omega t + \varphi) = \tilde{i}_f \exp(j\omega t) - jI_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (20)$$

onde  $\tilde{i}_f$  é um número complexo para  $\varphi \neq 0$ . O lado esquerdo da equação (20) é um número puramente real, logo, deve ser igual à parte real do lado direito desta mesma equação:

$$I_0 \cos(\omega t + \varphi) = \text{Re}\{\tilde{i}_f \exp(j\omega t) - jI_0 \sin(\omega t + \varphi)\} \quad (21)$$

Na equação (21), o termo  $jI_0 \text{sen}(\omega t + \varphi)$  não contribui com a parte real do número complexo entre as chaves, logo:

$$I_0 \cos(\omega t + \varphi) = \text{Re}\{\tilde{i}_f \exp(j\omega t)\} \quad (22)$$

Reescreve-se, então, a equação (18) na forma:

$$i_f = \bar{i}_f + \text{Re}\{\tilde{i}_f \exp(j\omega t)\} \quad (23)$$

Fazendo uma expansão em série de Taylor de  $f$  em torno do valor estacionário, encontra-se a expressão mostrada na equação (24).

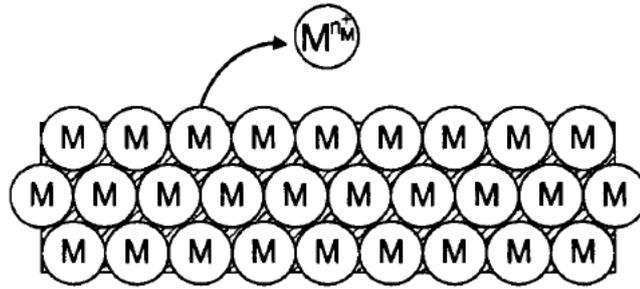
$$\tilde{i}_f = \left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_{c_{i,0}, \gamma_k} \tilde{V} + \left(\frac{\partial f}{\partial c_{i,0}}\right)_{V, c_{l,l \neq i}} \tilde{c}_{i,0} + \left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_{V, c_{i,0}, \gamma_{l,l \neq k}} \tilde{\gamma}_k \quad (24)$$

onde  $\tilde{V}$ ,  $\tilde{c}_{i,0}$  e  $\tilde{\gamma}_k$  são oscilações de pequena amplitude, de forma que as ordens superiores podem ser desprezadas. A equação (24) representa um resultado importante que pode ser aplicado a qualquer reação eletroquímica [2].

Os modelos cinéticos podem descrever mecanismos de diversos tipos de reações, desde reações simples, que dependem apenas do potencial, até reações mais complicadas, que dependem do potencial, da cobertura superficial e da transferência de massa. Estes modelos cinéticos podem ser traduzidos por circuitos elétricos equivalentes, com componentes representativos de cada relação física.

Considerando, por exemplo, a dissolução de um metal em um meio aquoso, um modelo cinético pode ser desenvolvido. Esta reação simples depende apenas do potencial e pode ser representada pelo esquema mostrado na Figura 13.

Figura 13 – Esquema representativo da reação de dissolução de um metal.



Fonte: [2]

O mecanismo da reação química pode ser descrito por



onde  $n$  é número de elétrons transferidos por mol de espécies na reação. A corrente faradaica estacionária associada a esta reação é calculada pela equação de Butler-Volmer, equação (3), e pode ser descrita em termos de Tafel [2].

$$i_M = K_M \exp(b_M V) \quad (26)$$

onde  $K_M$  é uma constante que envolve a taxa da reação, o número de elétrons transferidos, a constante de Faraday, a constante universal dos gases e a temperatura, e  $b_M$  está relacionado à constante de Tafel. Já a corrente faradaica de resposta a uma perturbação de potencial, no caso de uma reação que só depende do potencial, pode ser expressa considerando apenas o primeiro termo da equação (24), ou seja:

$$\tilde{i}_M = \left( \frac{\partial (K_M \exp(b_M V))}{\partial V} \right) \tilde{V} = K_M \exp(b_M \bar{V}) b_M \tilde{V} \quad (27)$$

Assim, a resistência à transferência de carga do metal  $M$  pode ser obtida em termos apenas de parâmetros estacionários:

$$R_{t,M} = \frac{\tilde{V}}{\tilde{i}_M} = (K_M \exp(b_M \bar{V}) b_M)^{-1} \quad (28)$$

Para obter uma expressão para a resposta em impedância da reação em questão, é preciso conhecer o sistema envolvido. Neste caso, a densidade de corrente total que passa pelo sistema é composta pela soma da densidade de corrente faradaica, com a corrente que passa pela interface de dupla camada, que funciona como uma capacitância:

$$i = i_M + C_{dl} \frac{dV}{dt} \quad (29)$$

Seguindo a mesma linha de raciocínio usada para se chegar à equação (22), é possível obter uma equação para o potencial com perturbação:

$$V = \bar{V} + Re\{\tilde{V} \exp(j\omega t)\} \quad (30)$$

Assim, a oscilação de corrente de resposta  $\tilde{i}$  é obtido substituindo a equação (30) na equação (29):

$$\tilde{i} = \tilde{i}_M + j\omega C_{dl} \tilde{V} \quad (31)$$

Substituindo a equação (28) na equação (31), chega-se a:

$$\tilde{i} = \frac{\tilde{V}}{R_{t,M}} + j\omega C_{dl} \tilde{V} = \tilde{V} \left( \frac{1}{R_{t,M}} + j\omega C_{dl} \right) \quad (32)$$

Para se calcular a impedância total de uma célula eletroquímica, é preciso considerar a resistência do eletrólito  $R_\Omega$ . Assim, chega-se a uma expressão para a impedância em função da frequência:

$$Z_M(\omega) = R_\Omega + \frac{\tilde{V}}{\tilde{i}} = R_\Omega + \frac{R_{t,M}}{1 + j\omega R_{t,M} C_{dl}} \quad (33)$$

A função de impedância mostrada na equação (33) corresponde à impedância equivalente do circuito de Randles simplificado, mostrado na Figura 9. A analogia com circuitos equivalentes pode, portanto, simplificar a análise matemática, utilizando apenas abstrações dos principais fenômenos eletroquímicos envolvidos no sistema e chegando ao

mesmo resultado no domínio da frequência. Por outro lado, os modelos cinéticos são capazes de fornecer características mais internas do sistema, como, por exemplo, a possibilidade de escrever a expressão de impedância em função de constantes cinéticas, substituindo a equação (28), na equação (33):

$$Z_M(\omega) = R_\Omega + (K_M \exp(b_M \bar{V}) b_M + j\omega C_{dl})^{-1} \quad (34)$$

## 2 TÉCNICAS E MODELOS UTILIZADOS

Neste capítulo, serão apresentados os modelos e técnicas utilizados e implementados no desenvolvimento do presente trabalho. Inicialmente, a origem, o funcionamento e a implementação das relações de Kramers-Kronig são explicadas. Em seguida, é detalhada a modelagem matemática da impedância por circuitos elétricos equivalentes. Depois, as características principais da utilização do elemento de fase constante são mostrados. Por fim é explicada a teoria de otimização aplicada ao problema de ajuste de circuitos elétricos equivalentes.

### 2.1 Relações de Kramers-Kronig

A EIS é uma técnica que exige cuidados em sua execução. Muitas vezes, se as devidas precauções não forem tomadas, os resultados de impedância encontrados poderão conter artefatos que não correspondem à resposta real do sistema. Erros sistemáticos na execução do experimento, erros ocasionados por alterações nas condições do fenômeno eletroquímico ou pela influência de aparatos de medição mal calibrados, podem fazer o sistema se comportar de forma não estacionária, corrompendo o espectro de impedância [74]. Algumas vezes, a necessidade de empregar excitações de amplitude muito pequena possibilita a observação de fortes ruídos nos dados. Trabalhar no domínio da frequência traz mais uma vantagem nesse ponto: sendo o sistema linear, estável e causal, as partes imaginária e real da impedância estão intrinsicamente interligadas, por meio das relações de Kramers-Kronig [6, 53].

Para se medir a impedância, um sistema eletroquímico precisa possuir as seguintes características:

1 – Causalidade: a resposta do sistema decorre apenas do sinal de excitação, sem contribuições significantes de outras fontes.

2 – Linearidade: a resposta do sistema é linear em relação à entrada. Como mencionado, uma forma de garantir esta condição é o uso de pequenas amplitudes no sinal de excitação.

3 – Estabilidade: o sistema precisa retornar ao estado original após a remoção do sinal de perturbação.

Originalmente desenvolvidas como restrições matemáticas às partes real e imaginária de sistemas em geral que satisfazem as restrições de linearidade, causalidade e estabilidade [54, 55], as relações de KK se estenderam a todas as medidas no domínio da frequência que correspondem a saídas de sistemas que satisfazem estas condições. Completamente independentes do sistema físico, elas, basicamente, tornam possível o cálculo da parte imaginária de uma grandeza complexa a partir apenas da informação contida em sua parte real, assim como o inverso. Existem várias representações matemáticas para estas relações, que relacionam tanto a parte real e a parte imaginária do número complexo, como o módulo e a fase [2]. As equações

$$Z_{re}(\omega) = Z_{re}(\infty) + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{xZ_{im}(x) - \omega Z_{im}(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (35)$$

$$Z_{im}(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{Z_{re}(x) - Z_{re}(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (36)$$

mostram uma destas representações, que é a adotada para o presente trabalho.

Nas equações (35) e (36),  $Z_{re}(\omega)$  e  $Z_{im}(\omega)$  são a parte real e imaginária da impedância, respectivamente, para uma dada frequência  $\omega$ . Basicamente, estas equações apresentam um modo de transformar a parte imaginária de um número complexo na parte real, assim como o processo inverso. Quando o sistema é linear, causal e estável, ele respeitará as relações de Kramers-Kronig. Caso não respeite, o sistema não se adequa a alguma dessas características.

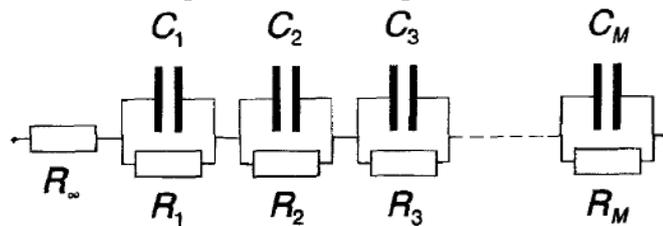
Desta forma, as relações de Kramers-Kronig começaram a ser usadas como ferramenta de validação de dados experimentais [75, 76]. Dados corretos precisam obedecer às relações, ou seja, se existe uma discrepância significativa entre os valores experimentais e os calculados pelas relações, assume-se que os dados estão corrompidos. Naturalmente, esta validação não é suficiente para confirmar que os dados não estão corrompidos.

Ainda assim, a aplicação prática das transformações descritas pelas equações (35) e (36) não é trivial. O principal obstáculo são os limites de integração. Para calcular as integrais, seria necessário ter em mãos medições variando de uma frequência igual a zero, até o infinito.

Obviamente, isso não é possível. Então, para superar este problema, diversas soluções surgiram como alternativas ao cálculo das integrais [77].

Um dos métodos práticos mais utilizados para a aplicação das relações de Kramers-Kronig consiste em ajustar a impedância experimental a um circuito elétrico equivalente simples, representado por uma série de blocos com uma resistência e um capacitor em paralelo, denominados elementos de Voigt [78], como mostra a Figura 14. Como, por definição, cada circuito RC corresponde a um sistema linear, causal e estável, pode-se concluir que cada ramo respeita as relações de Kramers-Kronig. Assim, o circuito, como um todo, também respeita [79]. Ou seja, se os dados podem ser modelados pelo circuito RC, dentro de uma margem de erro aceitável, admite-se que os dados experimentais devem obedecer KK. É interessante observar também que, segundo um estudo de Macdonald et al. [80], o elemento de fase constante (CPE – *Constant Phase Element*) também satisfaz as relações de Kramers-Kronig. Isto decorre do fato de o circuito CPE poder ser visto como uma associação de circuitos RC.

Figura 14 – Circuito equivalente usado para a transformada de Kramers-Kronig.



Fonte: [86]

A principal vantagem deste procedimento é que nenhum tipo de extrapolação é necessário para frequências iguais a zero ou infinito. Por outro lado, o ajuste de um circuito desse tipo recai em um problema de otimização não linear, com grande margem para ambiguidades. Como o número de elementos de Voigt não é definido *a priori*, muitas soluções são possíveis, tornando este um problema de difícil resolução. O método descrito por Boukamp [77] consiste em um procedimento iterativo em que um novo circuito RC é adicionado até que uma convergência satisfatória seja alcançada, o que pode consumir bastante tempo de processamento computacional. Um método para melhorar a robustez desta forma de aplicação das relações de Kramers-Kronig pode ser visto em [81].

O outro procedimento prático mais usado para a avaliação das transformadas de Kramers-Kronig é o uso de técnicas de integração numérica diretamente nas equações que descrevem as relações, utilizando apenas intervalos de integração que envolvem as faixas de

frequências mensuráveis [82]. Neste caso, dependendo da técnica utilizada para a integração numérica e da faixa de frequências utilizada experimentalmente, os resultados podem ser satisfatórios. Para melhorar estes resultados, geralmente são utilizadas técnicas de extrapolação dos intervalos de integração. Existem alternativas [83] a este método, mas, geralmente, a extrapolação dos limites de integração é feita pelo uso de polinômios ou mesmo circuitos elétricos equivalentes [82]. Assim, é possível conseguir estimativas para os valores de impedância na região de frequências não mensuradas e utilizá-los na integração numérica.

No presente trabalho, as transformadas de Kramers-Kronig foram implementadas de acordo com a descrição em [82]. Primeiramente, é necessário fazer uma interpolação do integrando das equações (35) e (36), utilizando-se os dados experimentais nas frequências disponíveis. Para isso, foram utilizados *splines* cúbicos. Um *spline* cúbico é uma função polinomial por partes, contínua, onde cada parte é um polinômio de grau 3 [84]. Por exemplo, o integrando da equação (36) pode ser aproximado por

$$Y_i(x) = \frac{Z_{re}(x) - Z_{re}(\omega)}{x^2 - \omega^2} \cong S_i^3(x) \quad (37)$$

onde  $S_i^3(x)$  corresponde à interpolação do integrando  $Y_i(x)$  utilizando *splines* cúbicas. O índice  $i$  indica o intervalo de frequências cuja impedância está sendo integrada no momento. O valor da integral é encontrado somando a área entre todos os pontos interpolados. Assim, a integral pode ser substituída pela seguinte aproximação

$$\int_{x_1}^{x_n} Y_i(x) dx \cong \sum_{i=1}^{n-1} \int_{x_i}^{x_{i+1}} S_i^3(x) \quad (38)$$

onde  $n$  é o número total de frequências utilizadas na medida experimental. Assim, para cada frequência, todos os dados experimentais são utilizados para calcular a aproximação. Para extrapolação dos dados para frequências não disponíveis por medição, foi utilizada a técnica do polinômio [82]. Um polinômio de grau 3 foi ajustado para os valores de impedância na primeira década de frequências medida e extrapolada por duas décadas inferiores, aproximando-se de zero. O mesmo procedimento foi empregado para as frequências superiores. A integração numérica é, então, aplicada ao conjunto completo de dados.

## 2.2 Circuitos elétricos equivalentes aplicados à corrosão

O uso de circuitos elétricos equivalentes na análise de dados de impedância obtidos pela EIS tornou-se a principal ferramenta para este objetivo [2]. Matematicamente simples e fisicamente coerentes, os circuitos têm a função de representar uma abstração das principais características do sistema estudado, proporcionando conclusões importantes sobre os processos envolvidos. Nesta seção, uma descrição da modelagem matemática da impedância com o uso de circuitos elétricos equivalentes é apresentada.

Primeiramente, as vantagens de se utilizar este tipo de modelo são mostradas dos pontos de vista prático e teórico. As formulações matemáticas dos elementos elétricos que podem ser utilizados e alguns exemplos de possíveis analogias com fenômenos eletroquímicos são apresentados. Em seguida, a importância de estabelecer uma correspondência física com os fenômenos eletroquímicos é destacada, a fim de reduzir a possível ambiguidade de modelos que possa ocorrer. Posteriormente, os elementos de fase constante são apresentados. O modelo matemático que os descreve, sua utilidade no ajuste de circuitos a dados experimentais e suas possíveis interpretações e limitações são detalhadas, de forma a justificar seu uso.

### 2.2.1 Modelagem matemática

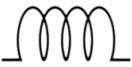
Sistemas de diversas naturezas podem, muitas vezes, ser representados por funções de transferência. A função de transferência de um sistema pode ser descrita como a razão entre a saída e a entrada, no domínio da frequência, de um sistema linear invariante no tempo. No caso especial dos sistemas eletroquímicos, a função de transferência pode ser representada pela equação (2). Assim, o comportamento de diferentes sistemas pode ser semelhante, quando suas funções de transferência são equivalentes. Este fato torna relevante a comparação entre o comportamento de sistemas eletroquímicos com o de circuitos elétricos conhecidos, de forma que se encontre uma analogia física entre os fenômenos envolvidos [2].

Nos circuitos utilizados em estudos de eletroquímica, os elementos que os compõem são componentes passivos simples, como resistores, capacitores e, em alguns casos, indutores [44]. Porém, em alguns sistemas, até elementos ativos podem ser usados nos circuitos

equivalentes [85]. Elementos passivos são componentes que não geram corrente ou potencial. Além dos mais comuns, utilizados com frequência na área de circuitos elétricos, outros componentes também são muito utilizados, como o componente de impedância de difusão de Warburg [29, 30] e o componente denominado elemento de fase constante [39], que será visto mais adiante.

Normalmente, na teoria de circuitos elétricos [86], os componentes elétricos são definidos matematicamente pela sua relação corrente-potencial. A resistência, por exemplo, é definida pela lei de Ohm como a razão do potencial pela corrente. Já a indutância apresenta uma diferença de potencial causada pela taxa de variação da corrente com o tempo. A capacitância, por outro lado, possui uma corrente de resposta como consequência da variação de potencial com o tempo. Todas estas relações podem ser descritas matematicamente por equações diferenciais, que possibilitam a representação no domínio do tempo dos fenômenos referentes a cada caso. Estas relações potencial-corrente podem ser vistas na Tabela 2.

Tabela 2 – Relação tensão - corrente de elementos passivos.

Elemento	Símbolo	Domínio do Tempo	Domínio da Frequência
Resistor		$v(t) = Ri(t)$	$V(\omega) = RI(\omega)$
Capacitor		$i(t) = C \frac{dv(t)}{dt}$	$V(\omega) = \frac{I(\omega)}{j\omega C}$
Indutor		$v(t) = L \frac{di(t)}{dt}$	$V(\omega) = j\omega LI(\omega)$

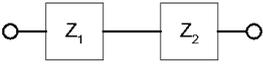
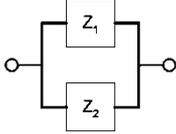
Fonte: [133]

Para poder utilizar os conceitos de função de transferência, neste caso definida como impedância, é conveniente representar as relações potencial-corrente no domínio da frequência. Assim, a resolução das equações diferenciais para o cálculo da impedância equivalente de um circuito torna-se dispensável, podendo ser substituída pelo desenvolvimento correspondente aos valores no domínio da frequência, muito mais simples. Para isso, basta aplicar a Transformada de Fourier, mostrada na equação (1), nas equações referentes às relações potencial-corrente no domínio do tempo. O resultado desta operação também pode ser visto na Tabela 2.

Os elementos podem estar dispostos no circuito em série ou em paralelo. A Tabela 3 mostra como é feito o cálculo da impedância equivalente do circuito, de acordo com a posição relativa de seus elementos. Com isso, a impedância do circuito elétrico equivalente pode ser

calculada facilmente, e sua equação matemática pode servir de modelo para a regressão dos dados experimentais, como será visto mais adiante.

Tabela 3 – Associação em série e em paralelo de componentes elétricos

Série	Paralelo
	
$Z = Z_1 + Z_2$	$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2}$

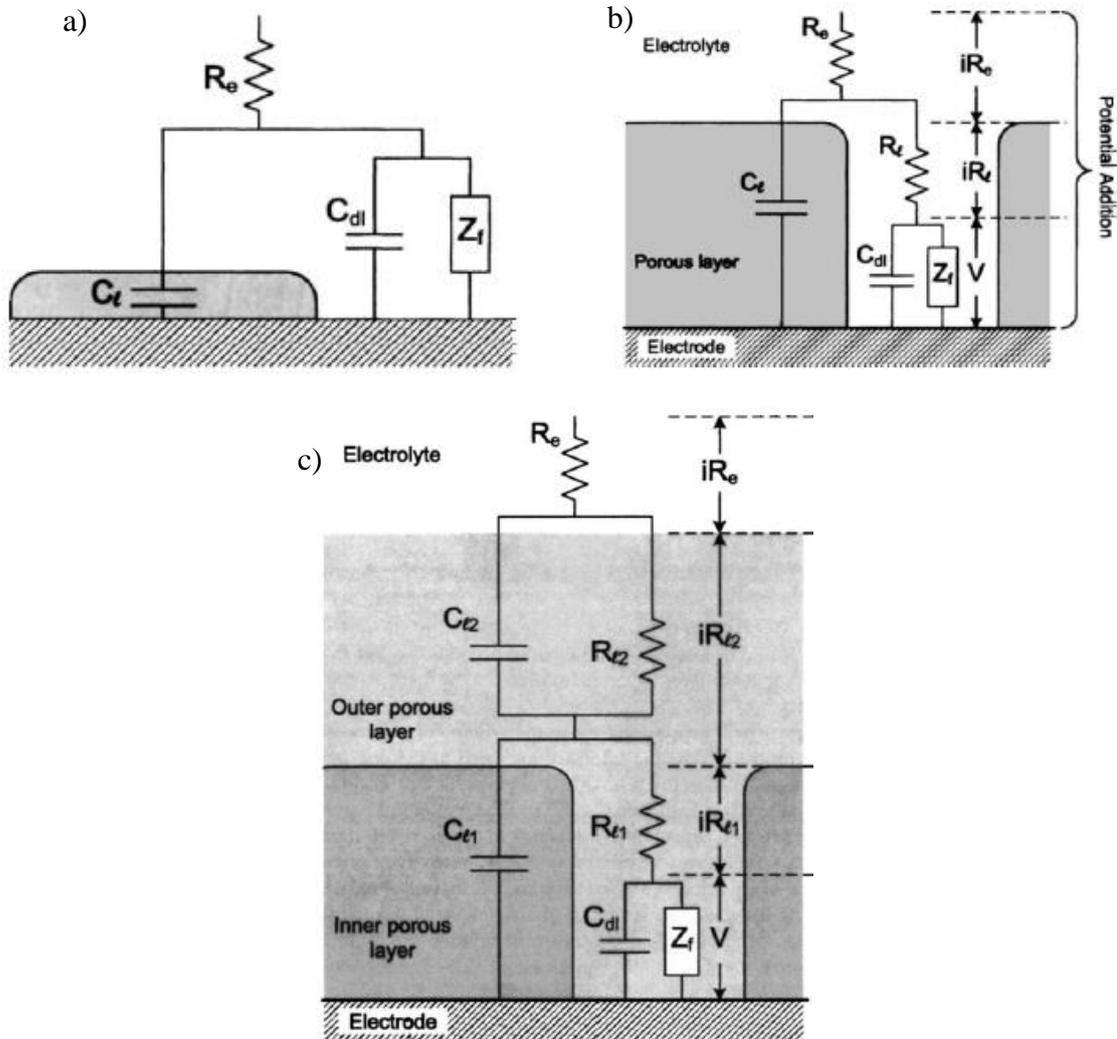
Fonte: [133]

Cada elemento utilizado no circuito precisa possuir uma correspondência física na eletroquímica do sistema. Uma resistência, por exemplo, pode representar a resistência do eletrólito da célula eletroquímica, enquanto o capacitor pode representar os processos capacitivos que ocorrem na dupla camada do eletrodo. Normalmente, esta analogia é feita por meio de inspeção e comparação com outros resultados obtidos por técnicas independentes, como microscopia, etc.

Diferentes circuitos são utilizados de acordo com a respectiva aplicação, tendo suas topologias ligadas diretamente às características dos processos envolvidos. Por exemplo, a cobertura parcial de um eletrodo por uma camada de óxido, que bloqueia a passagem de corrente faradaica [2], por uma camada porosa [87], ou até por duas camadas porosas superpostas [88], podem ser representados por circuitos elétricos equivalentes. Estes exemplos de analogias de circuitos equivalentes podem ser vistos na Figura 15.

Após a identificação do circuito que mais se enquadra nas características físicas do sistema, um processo de regressão complexa não-linear precisa ser executado para ajustar os parâmetros do circuito aos valores mais próximos dos dados experimentais. Assim, depois que o circuito escolhido é ajustado aos dados experimentais, ele pode ser usado para simular os dados de impedância. Diversas características do sistema podem, então, ser reveladas, dentre elas as frequências características do circuito e, com isso, suas constantes de tempo. Estas informações podem ser utilizadas em simulações práticas e previsões com respeito à corrosão [7].

Figura 15 – Circuitos equivalentes à cobertura parcial de um eletrodo por uma camada de óxido (a), por uma camada porosa (b), e por duas camadas porosas superpostas (c).



Fonte: (a) [2], (b) [87], (c) [88].

Apesar de servirem como uma analogia de grande utilidade, um problema de ambiguidade pode surgir nesta modelagem. Em muitos casos, não existe um único circuito equivalente que descreva todo o espectro de frequências [12]. Além disso, dependendo da faixa de frequências disponível experimentalmente para a impedância, alguns elementos do circuito podem ser desprezados [88]. Por exemplo, enquanto todas as contribuições resistivas em um circuito elétrico podem ser observadas tanto em frequências baixas quanto altas, as capacitâncias podem perder seus efeitos em frequências muito altas. Para notar este fato, basta observar as equações de impedância presentes na Tabela 1. Quando a frequência é muito alta, a impedância de um capacitor tende a zero, passando a ter, então, o efeito de curto-circuito. Já

em frequências muito baixas, a impedância de um capacitor possui um efeito muito maior, se comportando, no caso extremo, como um circuito em aberto. Assim, se as medidas não forem realizadas em uma faixa de frequências suficientemente ampla, certas características importantes do sistema podem ser omitidas, prejudicando a análise. De modo semelhante, esta análise pode ser feita em relação a um indutor e qualquer outro componente dependente da frequência.

### 2.2.2 Elemento de fase constante

Dentre as principais características que podem ser extraídas dos dados de impedância, estão as constantes de tempo associadas ao sistema eletroquímico. Estas importantes constantes ocorrem em eletroquímica e em circuitos elétricos. Uma constante de tempo corresponde ao tempo necessário para que um capacitor alcance, aproximadamente, 63% de sua carga máxima. Em um bloco em que existam um capacitor e um resistor associados em paralelo, o valor da constante de tempo  $\tau$  pode ser calculado diretamente por

$$\tau = RC \quad (39)$$

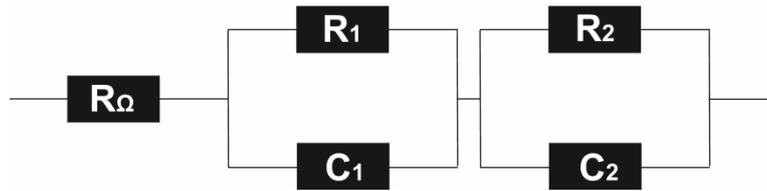
Em geral, processos eletroquímicos ocorrem com tempos de relaxação distintos, e isto permite identificá-los por meio de técnicas transientes, como EIS.

Na análise da impedância de um circuito RC, a constante de tempo do sistema pode ser determinada a partir da frequência característica, que está relacionada com a constante de tempo, conforme

$$f_c = \frac{1}{2\pi\tau} = \frac{1}{2\pi RC} \quad (40)$$

Como visto na seção anterior, em diagramas de Nyquist, a frequência característica pode ser identificada no ponto em que a parte imaginária da impedância atinge o seu valor máximo [2]. Porém, existem casos em que mais de um arco pode ser observado nos dados de impedância, caracterizando que mais de uma frequência característica está presente, constituindo um processo distribuído. Por exemplo, considere o circuito mostrado na Figura 16.

Figura 16 – Circuito com dois conjuntos RC.



Fonte: O autor, 2016.

Este circuito possui dois blocos RC em série, o que caracteriza a presença de duas constantes de tempo diferentes no mesmo sistema, se o produto RC for diferente. Se os parâmetros utilizados para simulação dos dados de impedância forem os mostrados na Tabela 4, a representação em diagrama de Nyquist da impedância deste sistema é a mostrada na Figura 17.

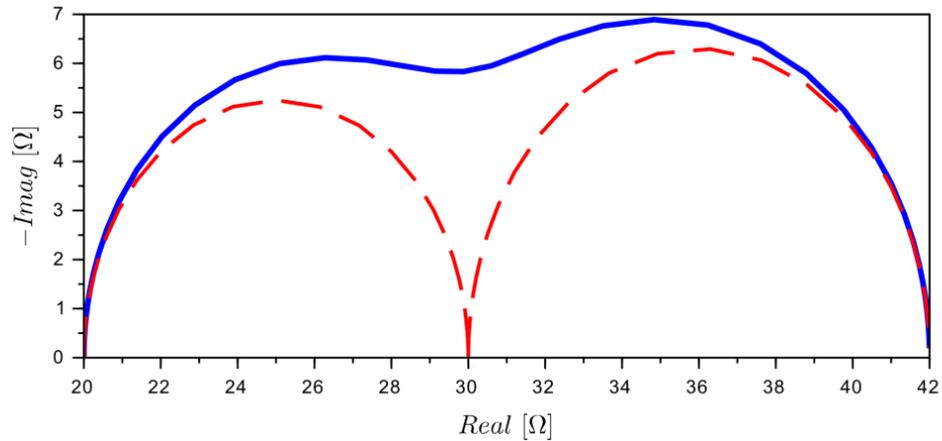
Tabela 4 – Parâmetros usados no circuito mostrado na Figura 17

Parâmetro	Valor
$R_0$	$5 \Omega$
$R_1$	$10 \Omega$
$C_1$	$1 \mu F$
$R_2$	$30 \Omega$
$C_2$	$10 \mu F$

Fonte: O autor, 2016.

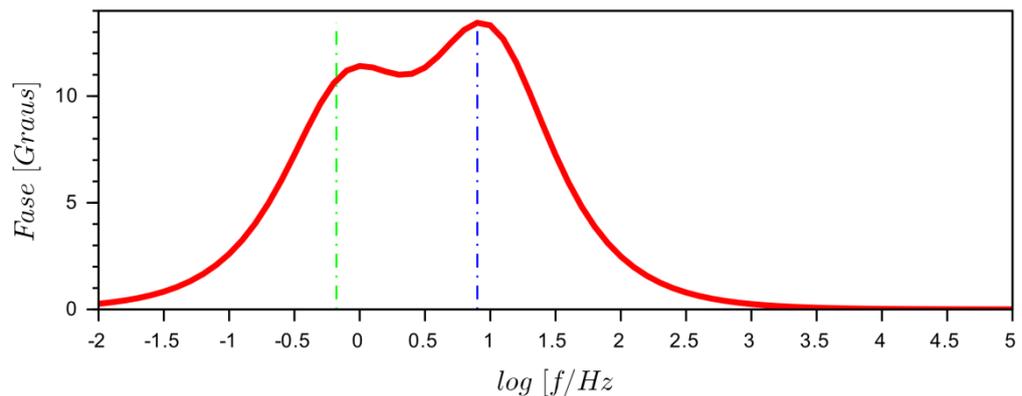
Na Figura 17, é possível observar que a presença de dois blocos RC gerou dois pontos de máximo local na parte imaginária, cada um correspondendo a uma frequência característica distinta. Na representação por diagrama de Bode, mais especificamente, no diagrama de fase, mostrado na Figura 18, é possível perceber que a presença de múltiplas frequências características tem o efeito de causar o surgimento de uma região em que a fase se mantém aproximadamente constante.

Figura 17 – Diagrama de Nyquist para o circuito com dois blocos RC. A curva em azul representa a impedância global do circuito, enquanto a curva vermelha tracejada mostra a presença das duas constantes de tempo.



Fonte: O autor, 2016.

Figura 18 – Fase da impedância para o circuito com dois blocos RC.



Fonte: O autor, 2016.

Geralmente, em um sistema eletroquímico, os fenômenos físicos ou reações podem ter constantes de tempo distribuídas, ou então distintas, mas próximas [2]. A presença de múltiplas frequências características próximas umas das outras pode ser interpretada como uma dispersão na constante de tempo. Este tipo de efeito pode ser representado por um elemento de fase constante (CPE – *Constant Phase Element*). A impedância deste elemento e seu símbolo representativo são mostrados na Tabela 5. Os parâmetros do CPE são  $Q$  e  $\alpha$ . Existem diversas formas de representar este elemento [89], mas a apresentada na Tabela 5 é a mais comum e utilizada neste trabalho.

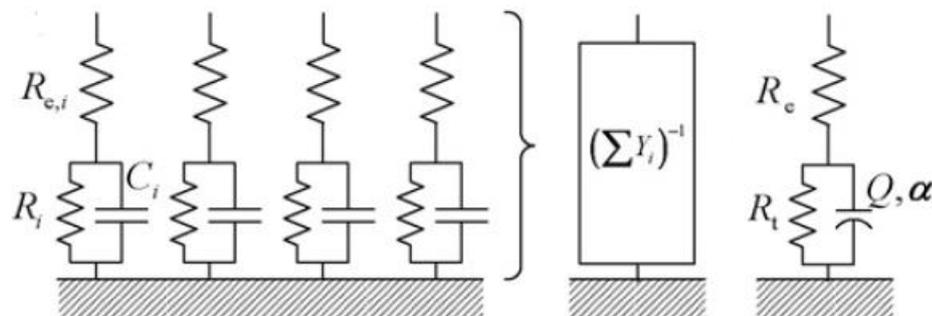
Tabela 5 – Símbolo e impedância do CPE.

Elemento	Símbolo	Impedância
CPE		$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha}$

Fonte: [2]

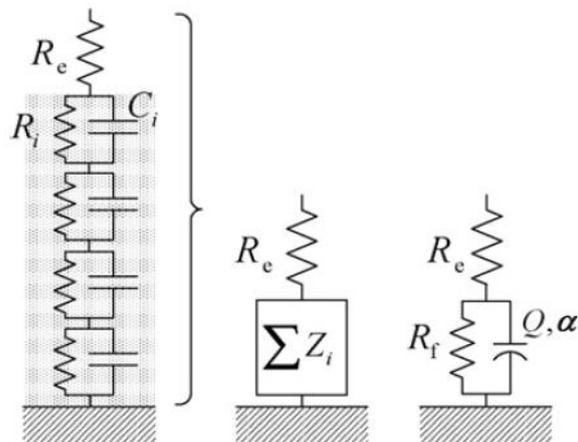
A impedância experimental de muitos sistemas eletroquímicos tem este comportamento CPE. A dispersão na constante de tempo pode ser atribuída, na maioria das vezes, a características físicas do material, como sua rugosidade [90, 91], composição química [92, 93], distribuição da energia [94], etc. É possível fazer a distinção entre dois tipos de distribuição da constante de tempo: uma distribuição bidimensional (2D), quando existem heterogeneidades ao longo da superfície do eletrodo, como contornos de grão, faces do cristal em eletrodo policristalino, ou outras variações na superfície; ou uma distribuição tridimensional (3D), normal à superfície, causada, por exemplo, pela variação da condutividade de óxidos, porosidade, rugosidade superficial, e pela distribuição de corrente e potencial ocasionada pela geometria da amostra. Basicamente, a distribuição pode ser na superfície (2D) ou no eixo normal à superfície (3D). A presença destas distribuições pode ser relacionada a blocos RC associados em paralelo, no caso de distribuição 2D, ou em série, no caso de distribuição 3D [66]. As Figuras 19 e 20 mostram um resumo destas relações.

Figura 19 – Relação entre um CPE e blocos RC em um sistema com distribuição 2D da constante de tempo.



Fonte: [66]

Figura 20 – Relação entre um CPE e blocos RC em um sistema com distribuição 3D da constante de tempo.

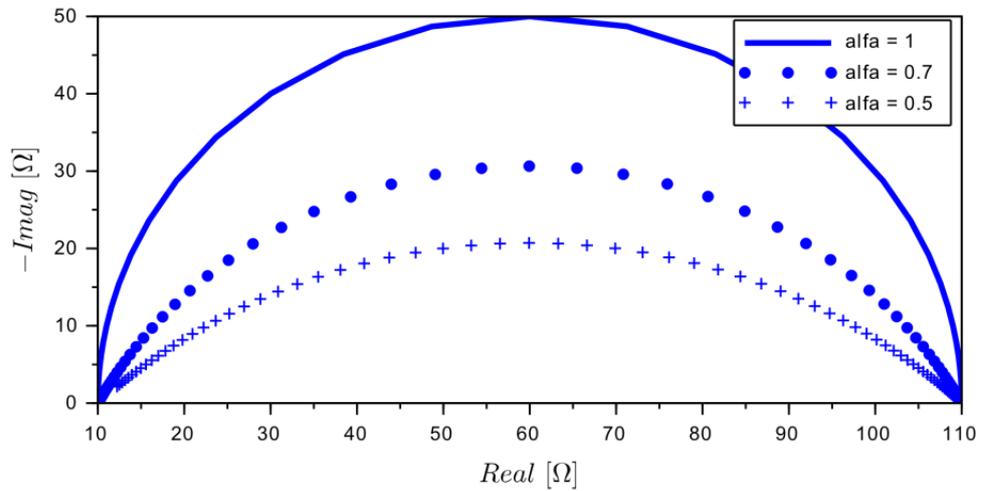


Fonte: [66]

O uso do CPE em circuitos equivalentes melhora bastante a capacidade do ajuste do modelo aos dados experimentais. Isso ocorre devido ao grande poder do expoente  $\alpha$  de se ajustar às curvas experimentais. Se esse parâmetro for igual a 1, na Tabela 5, o CPE assume o comportamento de um capacitor, sendo  $Q$  a capacitância. Quanto mais próximo de zero, o CPE enfatiza os processos puramente resistivos, causando a dispersão na constante de tempo. Se o expoente  $\alpha$  for igual a -1, a resposta do CPE simula um indutor. Desta forma, o CPE se mostra um componente extremamente maleável.

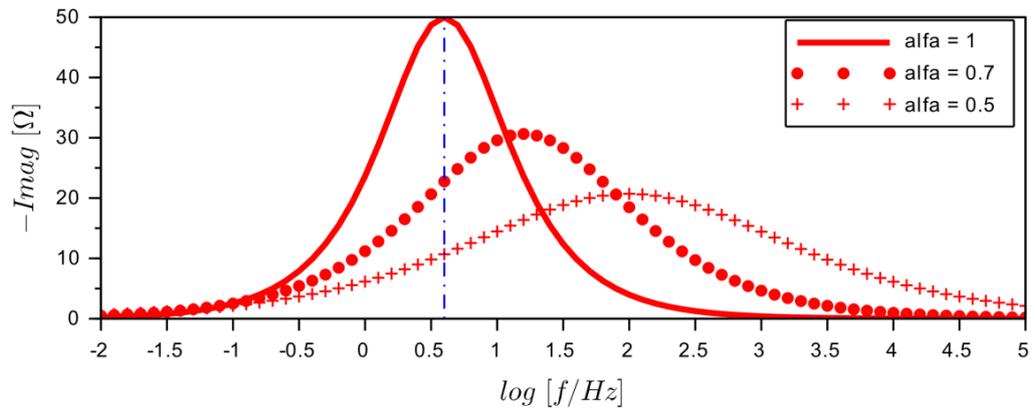
A identificação de comportamentos típicos de um CPE na impedância experimental pode ser feita por uma análise de sua parte imaginária [95]. O expoente  $\alpha$ , por exemplo, pode ser obtido por métodos gráficos [2]. Um exemplo do efeito da variação do expoente  $\alpha$  no circuito com uma resistência e um CPE em paralelo, mostrado nas Figuras 19 e 20, pode ser visto nas Figuras 21 e 22. Nelas, é possível notar que quando o  $\alpha$  é igual a 1, o diagrama reflete o comportamento do circuito de Randles simplificado.

Figura 21 – Diagrama de Nyquist do circuito de Randles simplificado com um CPE no lugar do capacitor.



Fonte: O autor, 2016.

Figura 22 – Parte imaginária da impedância pela frequência, no circuito de Randles simplificado, com um CPE no lugar do capacitor.



Fonte: O autor, 2016.

Na Figura 22, percebe-se que, para  $Q$  constante, a redução de  $\alpha$  causa um deslocamento da frequência característica para valores mais altos. Este comportamento está de acordo com o previsto, segundo a equação da capacitância efetiva do CPE, desenvolvida por Brug et al. [96],

$$C_{eff} = [QR_e^{1-\alpha}]^{1/\alpha} \quad (41)$$

Quando  $\alpha$  é igual a 1, o CPE se comporta como um capacitor simples.

Para sistemas com reações faradaicas com uma resistência de transferência de carga, Brug et al [96] descrevem a capacitância efetiva do CPE de acordo com:

$$C_{eff} = \left[ Q \left( \frac{1}{R_e} + \frac{1}{R_{ct}} \right)^{\alpha-1} \right]^{1/\alpha} \quad (42)$$

Assim, quanto menor o valor de alfa, menor será a capacitância efetiva do CPE, deslocando sua frequência característica para valores maiores. O desenvolvimento matemático que leva à distribuição da constante de tempo representada pelo CPE pode ser visto em [96]. Apesar da suposição de a distribuição da constante de tempo ser melhor do que assumir que ela seja definida em um único valor, o sistema físico pode não seguir a distribuição específica utilizada na definição do CPE. Além disso, o uso do CPE deve ser feito com a devida justificativa física, visto que, a princípio, seu uso indevido pode obscurecer elementos que podem representar importantes características do sistema.

### 2.3 Otimização complexa não-linear

Nesta seção, o processo de otimização referente ao ajuste de circuitos elétricos equivalentes aos dados de impedância é detalhado. Inicialmente é apresentado um desenvolvimento estatístico referente à minimização dos mínimos quadrados residuais, de forma a chegar a uma função objetivo que seja estatisticamente válida para o problema de regressão complexa não-linear. Em seguida, são apresentados os dois métodos de otimização direta utilizados no presente trabalho, o Simplex de Nelder-Mead, que é um método determinístico de busca local, e a Evolução Diferencial, que constitui um método estocástico de busca global.

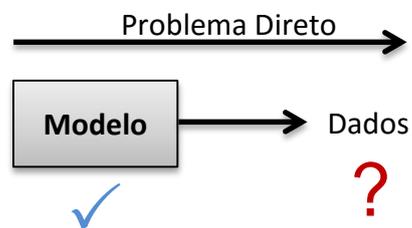
#### 2.3.1 Análise estatística

A análise da estrutura de erros em impedância eletroquímica é bastante importante para conferir confiabilidade à regressão. Entretanto, sua aplicação é restrita a poucos trabalhos,

como em [97]. Assim, esta abordagem visa contribuir no estudo da análise de erro de ajustes de EIS e aplicá-la nos resultados dos mapas de impedância.

Modelos matemáticos são amplamente utilizados para interpretação de dados experimentais, estudo do comportamento de processos e previsão de respostas de sistemas. Normalmente, estes modelos matemáticos são compostos por equações que representam as relações entre as variáveis dependentes e independentes do sistema em questão. A aplicação de dados de entrada ou estímulos em um sistema e a simulação de sua resposta com a utilização de um modelo matemático caracterizam um problema direto, esquematizado na Figura 23.

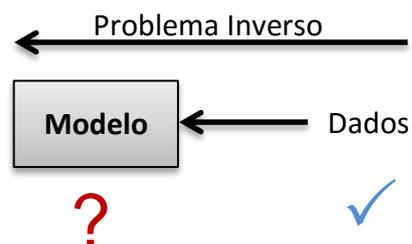
Figura 23 – Esquematização de um problema direto.



Fonte: O autor, 2016.

Porém, muitas vezes, estes modelos possuem variáveis ou parâmetros que não podem ser medidos experimentalmente de forma direta. Para encontrar o valor destes parâmetros, é necessário resolver um problema inverso. Este tipo de problema é caracterizado na situação em que é possível obter a saída do sistema, na forma de dados experimentais, mas faltam informações referentes ao modelo. O que se deseja obter, neste caso, são estimativas para as informações desconhecidas, como os parâmetros do modelo. Este tipo de problema também pode ser chamado de regressão. A Figura 24 mostra um esquema representativo desta situação.

Figura 24 – Esquematização de um problema inverso.



Fonte: O autor, 2016.

Para resolver este tipo de problema, é necessária a aplicação de uma técnica que minimiza uma função objetivo que mede a distância entre as previsões do modelo e os resultados experimentais disponíveis. A função objetivo escolhida para medir esse desvio entre as previsões do modelo,  $\mathbf{x}^m$ , e as observações experimentais,  $\mathbf{x}^{exp}$ , precisa obedecer aos seguintes axiomas:

- Seja  $d(\mathbf{x}^{exp}, \mathbf{x}^m)$  a métrica, então:
  - $d(\mathbf{x}^{exp}, \mathbf{x}^m)$  é real positiva;
  - $d(\mathbf{x}^{exp}, \mathbf{x}^m) = d(\mathbf{x}^m, \mathbf{x}^{exp})$ ;
  - $d(\mathbf{x}^{exp}, \mathbf{x}^m) = 0 \leftrightarrow \mathbf{x}^{exp} = \mathbf{x}^m$ .

Muitas funções podem ser escolhidas de forma a respeitar estas três regras, contudo, é necessário que a métrica escolhida possua significância estatística. Assim, o procedimento mais frequentemente aplicado com o objetivo de se chegar aos parâmetros corretos do modelo é o método dos mínimos quadrados, consequência direta do procedimento da Máxima Verossimilhança.

O procedimento da Máxima Verossimilhança foi concebido por Fisher entre 1912 e 1922, e uma breve história de seu desenvolvimento pode ser vista em [98]. Para que seja possível aplicá-lo em um problema, supõe-se que as seguintes hipóteses sejam satisfeitas:

1 – Hipótese do modelo perfeito: as diferenças entre o modelo e os experimentos ocorrem unicamente devido a inevitáveis flutuações experimentais.

2 – Hipótese do experimento bem feito: os erros cometidos nas medições são tão pequenos que é possível admitir que a probabilidade de se encontrar os valores verdadeiros é máxima.

3 – O erro experimental possui uma distribuição de probabilidade normal.

Os dados experimentais são, então, vistos como variáveis aleatórias e, assim, de acordo com a hipótese 3, seguem uma distribuição normal. Visto que, segundo a hipótese 1, o modelo matemático traduz perfeitamente o comportamento do sistema estudado, a média das variáveis aleatórias é estabelecida nos valores calculados pelo modelo. Assim, a função que descreve a probabilidade de se encontrar os valores observados experimentalmente, conhecidos os valores reais e a variância das flutuações experimentais, é dada pela equação (43).

$$p(\mathbf{x}^{exp}, \mathbf{x}^m(\boldsymbol{\alpha}), \mathbf{V}) = \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^n}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\det(\mathbf{V})}} e^{\left\{-\frac{1}{2}(\mathbf{x}^{exp}-\mathbf{x}^m(\boldsymbol{\alpha}))^T \mathbf{V}^{-1}(\mathbf{x}^{exp}-\mathbf{x}^m(\boldsymbol{\alpha}))\right\}} \quad (43)$$

onde  $\boldsymbol{\alpha}$  é um vetor com os parâmetros reais do modelo,  $p$  é a função de distribuição de probabilidade normal multivariável [99],  $\mathbf{x}^{exp}$  é um vetor com os dados experimentais,  $\mathbf{x}^m(\boldsymbol{\alpha})$  corresponde ao vetor resultante da aplicação dos parâmetros  $\boldsymbol{\alpha}$  no modelo definido pela função  $\mathbf{x}^m$ , e  $n$  é o número total de medições experimentais.  $\mathbf{V}$  é a matriz de variâncias e covariâncias,

$$\mathbf{V} = \begin{pmatrix} \sigma_{11}^2 & \sigma_{12}^2 & \dots & \sigma_{1n}^2 \\ \sigma_{21}^2 & \sigma_{22}^2 & \dots & \sigma_{2n}^2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \sigma_{n1}^2 & \sigma_{n2}^2 & \dots & \sigma_{nn}^2 \end{pmatrix} \quad (44)$$

Os elementos da diagonal principal da matriz  $\mathbf{V}$  correspondem às variâncias de cada ponto medido experimentalmente, enquanto os outros elementos correspondem às covariâncias entre pares de cada ponto de medição. Ressalta-se que o vetor  $\boldsymbol{\alpha}$  desta seção é uma variável diferente do expoente *alfa* usado em circuitos CPE.

O objetivo, então, é maximizar a probabilidade descrita pela equação (43), encontrando os parâmetros  $\boldsymbol{\alpha}$  que, quando aplicados na função de probabilidade, resultem no maior valor possível. Em outras palavras, a probabilidade de medir experimentalmente um valor que corresponda exatamente à previsão do modelo precisa ser a mais alta possível. Porém, maximizar a função descrita na equação (43) é o mesmo que minimizar o expoente da equação, ou seja:

$$\begin{aligned} & \operatorname{argmax} \left( \frac{1}{\sqrt{(2\pi)^n}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\det(\mathbf{V})}} e^{\left\{-\frac{1}{2}(\mathbf{x}^{exp}-\mathbf{x}^m(\boldsymbol{\alpha}))^T \mathbf{V}^{-1}(\mathbf{x}^{exp}-\mathbf{x}^m(\boldsymbol{\alpha}))\right\}} \right) = \\ & \operatorname{argmin} \left( \frac{1}{2} (\mathbf{x}^{exp} - \mathbf{x}^m(\boldsymbol{\alpha}))^T \mathbf{V}^{-1} (\mathbf{x}^{exp} - \mathbf{x}^m(\boldsymbol{\alpha})) \right) = \\ & \operatorname{argmin} \left( (\mathbf{x}^{exp} - \mathbf{x}^m(\boldsymbol{\alpha}))^T \mathbf{V}^{-1} (\mathbf{x}^{exp} - \mathbf{x}^m(\boldsymbol{\alpha})) \right) \end{aligned} \quad (45)$$

Assim, a função objetivo obtida pelo procedimento de máxima verossimilhança é dada pela equação (46):

$$f_{obj} = (\mathbf{x}^{exp} - \mathbf{x}^m(\boldsymbol{\alpha}))^T \mathbf{V}^{-1} (\mathbf{x}^{exp} - \mathbf{x}^m(\boldsymbol{\alpha})) \quad (46)$$

Supondo que os erros em diferentes pontos de medida não sejam correlacionados, chega-se à expressão que define a função objetivo do método dos mínimos quadrados (no caso, ponderados pela variância do erro experimental em cada ponto):

$$f_{obj} = \sum_{i=1}^n \frac{(x_i^{exp} - x_i^m(\boldsymbol{\alpha}))^2}{\sigma_{i,i}^2} \quad (47)$$

Esta função objetivo pode ser minimizada por diversos métodos de otimização, como será mostrado no desenvolvimento deste trabalho. O problema, agora, está diretamente ligado ao sistema em estudo no caso do presente trabalho, que é a impedância eletroquímica.

Como discutido previamente, os dados provenientes da aplicação da EIS são dados de impedância complexa. Assim, os dados experimentais que são utilizados no procedimento de minimização da função objetivo compõem-se da parte real e da parte imaginária. Nesse caso, a equação (46) pode ser substituída pela equação (48):

$$f_{obj} = (\mathbf{z}^{exp} - \mathbf{z}^m(\boldsymbol{\alpha}))^T \mathbf{V}^{-1} (\mathbf{z}^{exp} - \mathbf{z}^m(\boldsymbol{\alpha})) \quad (48)$$

onde  $\mathbf{z}$  corresponde a um vetor de números complexos. Neste caso, porém, é necessário considerar que os números em  $\mathbf{z}$  podem ser separados em duas partes:  $\mathbf{z}_{real}$  e  $\mathbf{z}_{imag}$ . Assim, para que seja possível expandir a equação (48) em um somatório, como foi feito na equação (47), não basta apenas supor que os erros em diferentes pontos medidos, no caso, diferentes frequências, não estejam correlacionados. Além disso, os erros na parte real e imaginária da impedância, em uma mesma frequência, não podem estar correlacionados. Esta não é uma conclusão trivial. Felizmente, existem trabalhos como o de Carson et al [100], que usaram simulações numéricas para mostrar que os erros das partes real e imaginária da impedância não estão correlacionados. Assim, a equação (48) pode ser substituída pela equação (49), que é a função objetivo básica para se realizar a regressão complexa dos parâmetros dos modelos de impedância:

$$f_{obj}(\omega) = \sum_{i=1}^n \left( \frac{(z_{real,i}^{exp}(\omega) - z_{real,i}^m(\omega|\alpha))^2}{\sigma_{real,i,i}^2} + \frac{(z_{imag,i}^{exp}(\omega) - z_{imag,i}^m(\omega|\alpha))^2}{\sigma_{imag,i,i}^2} \right) \quad (49)$$

onde  $\omega$  é a frequência angular aplicada como entrada do sistema.

Após a determinação da função objetivo, diversos métodos numéricos podem ser utilizados para sua minimização, e, com isso, a determinação dos parâmetros desejados. Porém, devido à existência de erros experimentais, também é necessário avaliar a incerteza dos parâmetros estimados. Isso somente é possível se houver informação suficiente sobre a precisão dos dados experimentais, seja por meio de réplicas dos ensaios ou por especificações de precisão de medida nos próprios equipamentos.

No caso de modelos lineares, a suposição de que os dados experimentais se distribuem segundo uma distribuição normal faz com que a incerteza dos parâmetros estimados possa ser analisada em termos de regiões de confiança, ou em intervalos de confiança. Assim, considere que os parâmetros sejam variáveis aleatórias que obedeçam a uma distribuição normal e não estejam correlacionados. Numa distribuição normal, o intervalo, em torno da média, que envolve duas vezes o desvio padrão, corresponde a 95,6% de chance de se encontrar o valor correto. Assim, os intervalos de 95,6% de confiança podem ser definidos em termos de seus desvios, como mostra a equação (50):

$$\alpha = \hat{\alpha} \pm 2\sigma \quad (50)$$

onde  $\alpha$  é o vetor de parâmetros cujo intervalo de confiança será calculado,  $\hat{\alpha}$  o vetor de valores estimados e  $\sigma$  contém o desvio padrão de cada parâmetro. O desvio padrão dos parâmetros pode ser retirado da matriz de variâncias e covariâncias dos parâmetros do modelo,  $V_{\alpha}$ . Essa matriz, por outro lado, não é facilmente determinada. Uma aproximação pode ser feita utilizando a inversa da matriz Hessiana da função objetivo [101],

$$H_{\hat{\alpha}} \cong 2V_{\alpha}^{-1} \quad (51)$$

onde  $H_{\hat{\alpha}}$  é a matriz Hessiana da função objetivo, avaliada no ponto  $\hat{\alpha}$ . A matriz Hessiana pode ser escrita da seguinte forma:

$$\mathbf{H}_{\hat{\boldsymbol{\alpha}}} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 f_{obj}(\hat{\boldsymbol{\alpha}})}{\partial \alpha_1^2} & \frac{\partial^2 f_{obj}(\hat{\boldsymbol{\alpha}})}{\partial \alpha_1 \partial \alpha_2} & \cdots & \frac{\partial^2 f_{obj}(\hat{\boldsymbol{\alpha}})}{\partial \alpha_1 \partial \alpha_{n_p}} \\ \frac{\partial^2 f_{obj}(\hat{\boldsymbol{\alpha}})}{\partial \alpha_2 \partial \alpha_1} & \frac{\partial^2 f_{obj}(\hat{\boldsymbol{\alpha}})}{\partial \alpha_2^2} & \cdots & \frac{\partial^2 f_{obj}(\hat{\boldsymbol{\alpha}})}{\partial \alpha_2 \partial \alpha_{n_p}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 f_{obj}(\hat{\boldsymbol{\alpha}})}{\partial \alpha_{n_p} \partial \alpha_1} & \frac{\partial^2 f_{obj}(\hat{\boldsymbol{\alpha}})}{\partial \alpha_{n_p} \partial \alpha_2} & \cdots & \frac{\partial^2 f_{obj}(\hat{\boldsymbol{\alpha}})}{\partial \alpha_{n_p}^2} \end{pmatrix} \quad (52)$$

onde  $n_p$  é o número total de parâmetros do modelo.

Para definir as regiões de confiança dos parâmetros, é necessário expandir a função objetivo em série de Taylor. Para efeitos demonstrativos, o desenvolvimento será feito sem considerar que os dados representam números complexos. Como visto anteriormente, isso pode ser feito, pois a regressão complexa é apenas uma extensão da regressão ordinária. Assim, expandindo a equação (47) em série de Taylor, em torno da estimativa dos parâmetros, até os termos de segunda ordem, chega-se a:

$$f_{obj}(\boldsymbol{\alpha}) = f_{obj}(\hat{\boldsymbol{\alpha}}) + (\boldsymbol{\alpha} - \hat{\boldsymbol{\alpha}})^T \nabla f_{obj}(\hat{\boldsymbol{\alpha}}) + \frac{1}{2} (\boldsymbol{\alpha} - \hat{\boldsymbol{\alpha}})^T \mathbf{H}_{\hat{\boldsymbol{\alpha}}} (\boldsymbol{\alpha} - \hat{\boldsymbol{\alpha}}) \quad (53)$$

onde  $\nabla f_{obj}(\hat{\boldsymbol{\alpha}})$  é o gradiente da função objetivo, avaliada no ponto  $\hat{\boldsymbol{\alpha}}$ . Considerando que, no ponto de mínimo, o gradiente da função objetivo é nulo, é possível reescrever a equação (53) como:

$$f_{obj}(\boldsymbol{\alpha}) - f_{obj}(\hat{\boldsymbol{\alpha}}) = \frac{1}{2} (\boldsymbol{\alpha} - \hat{\boldsymbol{\alpha}})^T \mathbf{H}_{\hat{\boldsymbol{\alpha}}} (\boldsymbol{\alpha} - \hat{\boldsymbol{\alpha}}) \quad (54)$$

Substituindo a equação (51) na equação (54), chega-se a:

$$f_{obj}(\boldsymbol{\alpha}) - f_{obj}(\hat{\boldsymbol{\alpha}}) = (\boldsymbol{\alpha} - \hat{\boldsymbol{\alpha}})^T \mathbf{V}_{\hat{\boldsymbol{\alpha}}}^{-1} (\boldsymbol{\alpha} - \hat{\boldsymbol{\alpha}}) \quad (55)$$

Supondo que os parâmetros sejam pouco relacionados, a matriz de variâncias e covariâncias é diagonal dominante. Assim, a equação (55) pode ser reescrita:

$$f_{obj}(\boldsymbol{\alpha}) - f_{obj}(\hat{\boldsymbol{\alpha}}) = \sum_{i=1}^{n_p} \frac{(\alpha_i - \hat{\alpha}_i)^2}{V_{\alpha,i}} \equiv \chi_{n_p}^2 \quad (56)$$

onde  $p$  é o número total de parâmetros do modelo. Supondo que os parâmetros do modelo seguem uma distribuição normal com média em  $\hat{\boldsymbol{\alpha}}$ , a equação (56) revela que a diferença na função objetivo, causada pela variação dos parâmetros  $\boldsymbol{\alpha}$ , obedece a uma distribuição chi-quadrada, com  $n_p$  graus de liberdade. Para chegar a esta conclusão, basta lembrar a definição de uma distribuição normal padrão. Uma distribuição normal padrão é um caso específico da distribuição normal, quando a média é igual a zero e a variância é unitária. Seja  $x$  uma variável aleatória com distribuição normal  $N(\mu, \sigma^2)$ , média  $\mu$  e desvio padrão  $\sigma$ . Para converter  $x$  em uma variável aleatória  $y$ , que siga uma distribuição normal padrão  $N(0,1)$ , basta fazer:

$$y = \frac{x - \mu}{\sigma} \quad (57)$$

Assim, percebe-se que o somatório mostrado na equação (56) corresponde a uma soma de variáveis aleatórias que seguem uma distribuição normal padrão, elevadas ao quadrado. Esta é, precisamente, uma definição para a distribuição chi-quadrada. O número de graus de liberdade é definido como o número de observações menos o número de relações necessárias que serão obtidas pelas observações [102]. Nesse caso, o número de graus de liberdade é igual ao número de parâmetros do modelo,  $n_p$ .

A mesma observação pode ser feita quanto à função objetivo descrita na equação (49). Porém, neste caso, a distribuição chi-quadrada possui  $(n - n_p)$  graus de liberdade, onde o número de experimentos  $n$  corresponde ao número de observações, e o número de parâmetros do modelo  $n_p$  corresponde ao número de variáveis a serem estimadas a partir dos dados experimentais. Com isso, a seguinte expressão pode ser formalizada:

$$\frac{\frac{f_{obj}(\boldsymbol{\alpha}) - f_{obj}(\hat{\boldsymbol{\alpha}})}{n_p}}{\frac{f_{obj}(\hat{\boldsymbol{\alpha}})}{n - n_p}} = \frac{\frac{(\boldsymbol{\alpha} - \hat{\boldsymbol{\alpha}})^T V_{\boldsymbol{\alpha}}^{-1} (\boldsymbol{\alpha} - \hat{\boldsymbol{\alpha}})}{n_p}}{\frac{f_{obj}(\hat{\boldsymbol{\alpha}})}{n - n_p}} \equiv F_{n_p, n - n_p} \quad (58)$$

Por definição, a razão descrita na equação (58) precisa seguir uma distribuição F de Snedecor. Assim, uma região de 95% de confiança é dada por [103, 104]:

$$(\boldsymbol{\alpha} - \hat{\boldsymbol{\alpha}})^T V_{\boldsymbol{\alpha}}^{-1} (\boldsymbol{\alpha} - \hat{\boldsymbol{\alpha}}) \leq \left( \frac{n_p}{n - n_p} \right) F_{n_p, n - n_p}^{1-0,05} \quad (59)$$

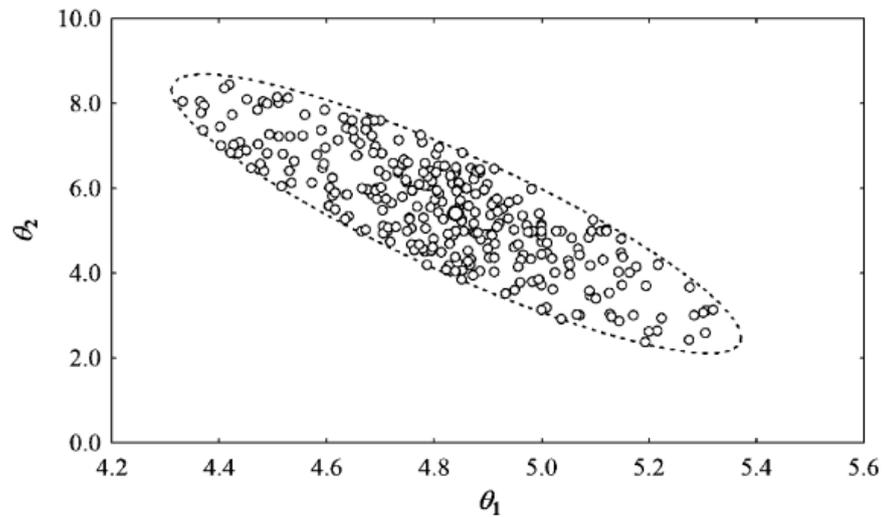
A equação (59) descreve uma região elíptica que fornece informações detalhadas sobre os parâmetros dos modelos, especialmente sobre a correlação entre eles. Para os casos de circuitos equivalentes em que o modelo apresenta mais de dois parâmetros, as elipses devem ser obtidas para cada par de parâmetros, para descrever a relação de todos eles, ainda que aos pares.

Porém, para modelos não lineares, as elipses de confiança apenas representam uma aproximação das regiões de confiança, mesmo quando os desvios experimentais estão normalmente distribuídos. Isso acontece porque, devido à não linearidade do modelo em relação aos parâmetros, os desvios dos parâmetros podem não obedecer à distribuição normal. Considerando apenas o lado esquerdo da equação (55), é possível descrever as regiões sem a premissa de normalidade dos desvios dos parâmetros:

$$f_{obj}(\boldsymbol{\alpha}) \leq f_{obj}(\hat{\boldsymbol{\alpha}}) \left( 1 + \frac{n_p}{n - n_p} F_{n_p, n - n_p}^{1-0,05} \right) \quad (60)$$

As regiões de confiança descritas pela equação (60) são também chamadas Regiões de Verossimilhança e podem assumir formatos diferentes de elipses. O trabalho de Beale [105] foi o primeiro a propor o uso da equação (60) no cálculo computacional das regiões de confiança. Estas regiões podem até mesmo ser desconexas, mas, ainda assim, representam regiões mais próximas das estatisticamente verdadeiras. A Figura 25 mostra um exemplo de Região de Verossimilhança em que uma relação linear é observada entre dois parâmetros de um modelo, caracterizada pela elipse perfeita. Além disso, é possível observar um nível de correlação entre os parâmetros, dado pela inclinação da elipse. Percebe-se que, neste caso, as suposições de linearidade do modelo em relação a esses dois parâmetros são verdadeiras, fazendo com que o formato da Região de Verossimilhança se torne igual ao da Região de confiança elíptica.

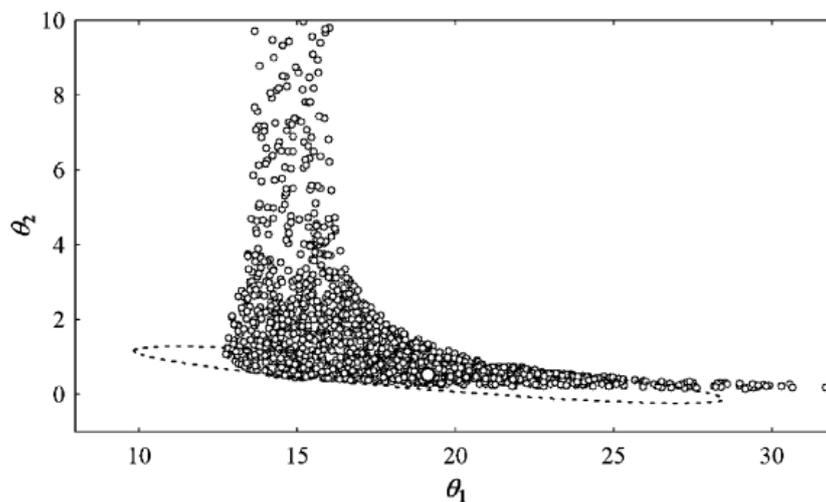
Figura 25 – Região de confiança elíptica (linha pontilhada) e região de verossimilhança (pontos) para dois parâmetros de um modelo.



Fonte: [103]

Na Figura 26, é mostrada a região de verossimilhança obtida para dois parâmetros de um modelo e a região de confiança elíptica obtida utilizando a suposição de linearidade entre os parâmetros. Neste caso, percebe-se claramente que, como o modelo não é linear, a região de confiança elíptica fornece apenas uma aproximação muito pobre da verdadeira descrição estatística da região de confiança dos parâmetros, revelada pela Região de Verossimilhança. A ocorrência deste tipo de região depende da estrutura do modelo.

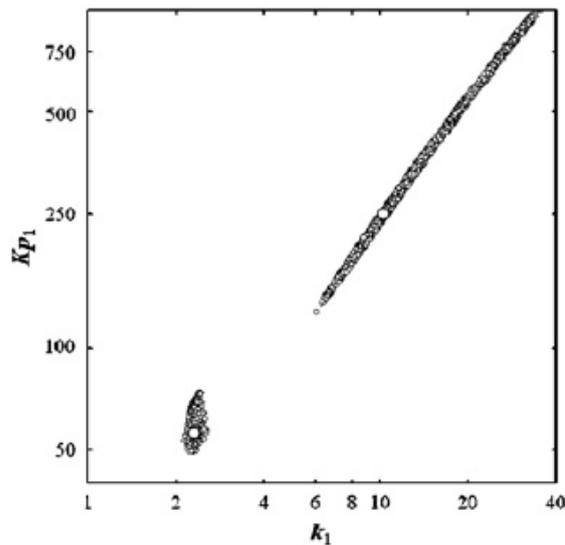
Figura 26 – Região de confiança elíptica (linha pontilhada) e região de verossimilhança (pontos) para dois parâmetros de um modelo.



Fonte: [103]

Além disso, as Regiões de Verossimilhança podem apresentar formas desconexas, como as mostradas na Figura 27. Regiões com esta topologia indicam a presença de múltiplos pontos de mínimo na função objetivo, gerando múltiplas regiões, uma para cada mínimo. Como é possível observar, a correlação entre dois parâmetros pode ser diferente, de acordo com o respectivo ponto de mínimo.

Figura 27 – Região de verossimilhança desconexa para dois parâmetros de um modelo.



Fonte: [103]

Assim, a obtenção das Regiões de Verossimilhança se mostra uma ferramenta útil, não só para fornecer importância estatística para os parâmetros estimados, como também para descrever o comportamento da função objetivo em torno das soluções almejadas. Entretanto, para obter estas regiões utilizando a equação (61), é necessário aplicar a função objetivo em muitos pontos da região de busca, o que torna o método virtualmente impraticável. Uma boa aproximação pode ser obtida pela aplicação de métodos heurísticos e meta-heurísticos, como a Evolução Diferencial, que, pela própria natureza, realiza avaliações diretas da função objetivo durante sua execução. Basta, então, verificar os pontos que satisfazem a equação (61). Este foi o método utilizado no presente trabalho.

### 2.3.2 Análise de sensibilidade

Uma técnica geralmente aplicada em modelos matemáticos para se estudar os efeitos de cada parâmetro na resposta é a Análise de Sensibilidade [13]. Com ela, é possível, por exemplo, avaliar a importância de um parâmetro em relação a outro, no modelo. Para isso, devem ser calculados os coeficientes de sensibilidade de cada um dos parâmetros. Seja  $\alpha$  um vetor com os  $n_p$  parâmetros de um modelo  $f(x, y)$ . Os coeficientes de sensibilidade são

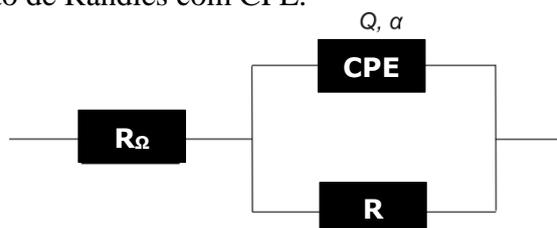
$$\bar{X}_{\alpha_i}(x, y) = \alpha_i \frac{\partial f(x, y)}{\partial \alpha_i}, \quad i = 1, 2, \dots, n_p \quad (61)$$

Idealmente, os valores dos coeficientes de sensibilidade devem ser relativamente altos, significando que pequenas alterações nos parâmetros provocam grandes alterações na resposta do modelo. Assim, quanto mais distantes os valores dos coeficientes de sensibilidade estão de zero, mais sensível é a resposta do modelo, com relação aos respectivos parâmetros. Além disso, se dois ou mais parâmetros apresentarem coeficientes de sensibilidade com dependência linear entre eles, isso pode significar que não existe unicidade na solução do problema inverso. Neste caso, o problema é dito mal-posto.

Na equação (61), é possível observar que, como a derivada do modelo com relação a um parâmetro é multiplicada pelo valor do parâmetro, o coeficiente de sensibilidade possui a mesma unidade da saída do modelo. No caso do circuito elétrico equivalente, a unidade será a da impedância. Portanto, a análise dos coeficientes de sensibilidade precisa ser feita comparando-se o impacto dos parâmetros separadamente, na parte real e na parte imaginária, ou no módulo e na fase da impedância.

Como exemplo da aplicação desta técnica ao caso de circuitos elétricos equivalentes, dados experimentais sintéticos foram gerados para análise de sensibilidade a partir de um circuito simples, o circuito de Randles com CPE, mostrado na Figura 28.

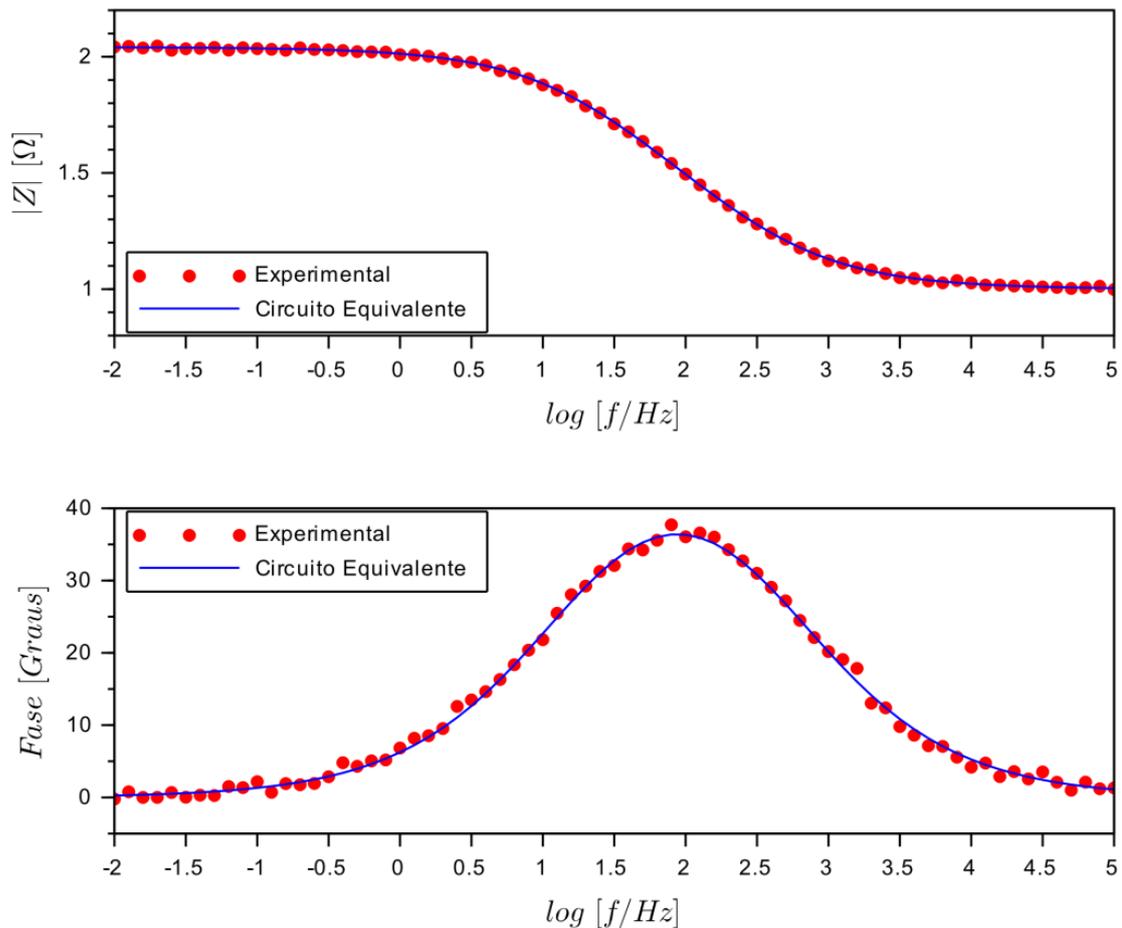
Figura 28 – Circuito de Randles com CPE.



Fonte: [2]

Neste caso, os parâmetros utilizados são:  $R_{\Omega} = 10 \Omega$ ,  $R = 100 \Omega$ ,  $Q = 400 \mu F$  e  $\alpha = 0,7$ . Além disso, foi acrescentado um ruído gaussiano com desvio proporcional ao módulo da impedância, seguindo a relação  $\sigma = 0,01|Z|$ . A Figura 29 mostra os dados experimentais sintéticos gerados e os dados referentes ao ajuste feito ao circuito equivalente.

Figura 29 – Dados experimentais sintéticos e ajuste do EEC.



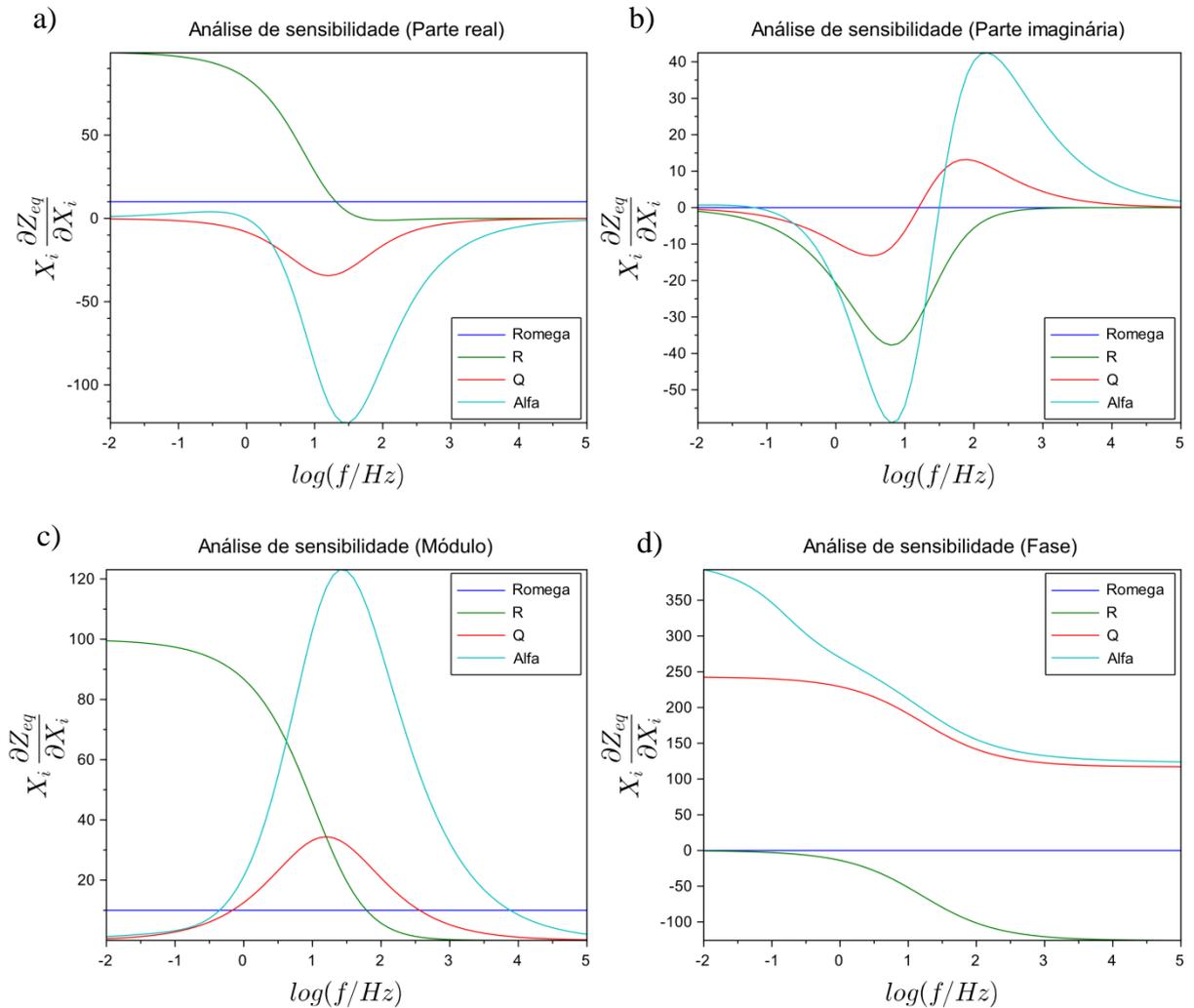
Fonte: O autor, 2016.

Aplicando a equação (61), obtêm-se os coeficientes de sensibilidade, para cada frequência. Assim, para efetuar a análise, basta plotar os valores encontrados, como mostra a Figura 30.

No caso deste exemplo, percebe-se claramente que o coeficiente relativo ao parâmetro  $R_{\Omega}$  é constante em todos os gráficos. Isso significa que a sua influência na resposta é constante para todas as frequências, seja na parte real, imaginária, módulo ou fase da impedância. Além disso, a variação desse parâmetro não causa nenhum efeito na parte imaginária e na fase da impedância, possuindo um coeficiente de sensibilidade igual à zero

neste caso. A resistência  $R$ , por outro lado, causa bastante influência na parte real e no módulo da resposta do sistema em baixas frequências, perdendo sua importância para frequências mais altas. Isso ocorre porque, em baixas frequências, a capacitância efetiva do CPE se comporta como um circuito aberto e a corrente passa principalmente pelos componentes puramente resistivos do circuito. Já na parte imaginária,  $R$  causa influência numa faixa de frequências específica, aproximadamente de 1 a 30 Hz. Pequenas alterações nos parâmetros  $Q$  e  $\alpha$  também causam maior impacto na resposta em faixas de frequência intermediárias. Em altas frequências, o sistema tende a ser menos sensível a alterações dos parâmetros, e todos tendem a possuir a mesma importância.

Figura 30 – Análise de sensibilidade: (a) Parte real (b) Parte imaginária (c) Módulo (d) Fase. Cada parâmetro  $X_i$ , com  $i = 1, \dots, 4$ , é representado por uma cor.



Fonte: O autor, 2016.

### 2.3.3 Métodos de otimização

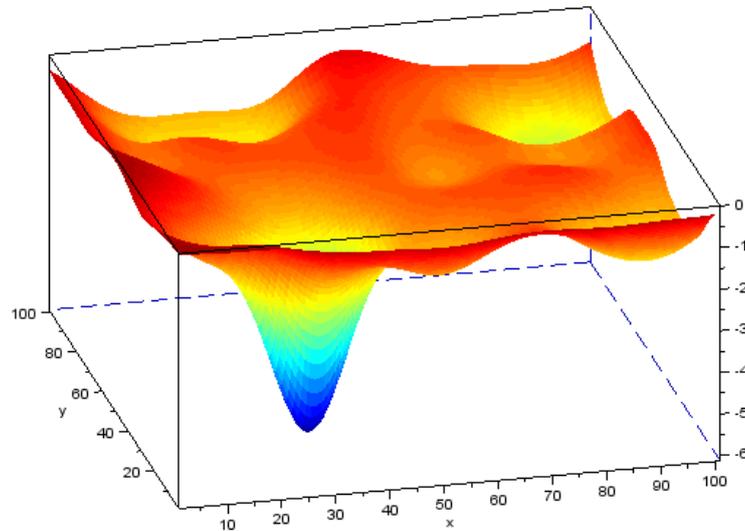
Após a determinação de uma função objetivo que descreva da melhor maneira possível os efeitos dos parâmetros no modelo e que seja capaz de avaliar a distância entre as simulações e os dados experimentais, diversos métodos numéricos podem ser utilizados para sua minimização. Problemas como este, que envolvem a otimização global sobre espaços contínuos, são comuns na comunidade científica.

Com o objetivo de ajustar circuitos elétricos equivalentes aos dados experimentais de impedância eletroquímica, normalmente são aplicados algoritmos determinísticos como o Levenberg-Marquardt ou o Simplex. Porém, esta metodologia não pode ser seguida sem uma avaliação criteriosa. Os métodos determinísticos, em geral, necessitam que o usuário determine uma estimativa inicial para os parâmetros. Muitas vezes, em casos simples como, por exemplo, de modelos com poucos parâmetros, a abordagem tradicional é suficiente para resolver o problema inverso. Em casos mais complexos, se a estimativa inicial for muito distante da solução do problema, os resultados do ajuste podem ser equivocados. Se estimativas ruins forem dadas, os algoritmos poderão falhar em chegar ao mínimo global. Por este motivo, os métodos determinísticos são, normalmente, caracterizados como métodos locais.

Há que se entender a justificativa para o uso destes métodos, do ponto de vista do usuário. Os métodos determinísticos, por natureza, convergem para uma mesma solução, dada a mesma estimativa inicial. Assim, sempre será oferecida a mesma solução para o usuário, não importando quantas vezes se faça o ajuste para um mesmo diagrama experimental. Além disso, a rapidez do processamento também é outra vantagem da otimização determinística, normalmente. Por outro lado, quando a natureza do problema é mais complexa, envolvendo múltiplos parâmetros e grandes regiões de busca, métodos estocásticos se tornam mais apropriados.

A principal diferença entre os métodos determinísticos e estocásticos é que, enquanto os determinísticos, geralmente, seguem uma estratégia “gulosa” em seus algoritmos, ou seja, seguem sempre na direção que melhora a estimativa atual, os estocásticos assumem a possibilidade de caminharem para regiões piores antes de chegarem ao melhor resultado. A Figura 31 mostra um exemplo de função objetivo com diversos mínimos locais e apenas um mínimo global.

Figura 31 – Função objetivo com diversos mínimos locais e apenas um mínimo global.



Fonte: O autor, 2016.

Cada ponto da superfície da Figura 31 representa a distância dos dados simulados, usando uma combinação de valores para os parâmetros, aos dados experimentais. Assim, o ponto de mínimo revela a melhor combinação de parâmetros. Neste caso, fica claro que, dada uma estimativa ruim, um método determinístico pode encontrar um dos diversos mínimos locais. Infelizmente, não é possível visualizar graficamente a função objetivo quando o número de parâmetros é maior que 2.

### 2.3.3.1 Simplex

O Simplex de Nelder-Mead é um método popular de otimização, criado em 1965 por Nelder e Mead [106]. Seu objetivo é minimizar (ou maximizar) uma função não-linear de  $n$  variáveis utilizando apenas valores da função objetivo, sem a necessidade de informações sobre derivadas. Além disso, o método segue uma lógica de algoritmos gulosos, ou seja, que segue sempre em direção ao melhor valor já encontrado. Assim, o método classifica-se como um método determinístico local de busca direta.

O método tornou-se popular devido a vários fatores [107], como suas boas propriedades de convergência, o fato de utilizar poucas aplicações da função objetivo em cada

iteração, em relação a outros métodos de busca direta, e não depender do cálculo numérico de derivadas. Além de aumentar o número de avaliações da função objetivo (usando diferenças finitas, por exemplo), o cálculo numérico de derivadas pode causar erros numéricos se o espaço de busca de dados experimentais não descrever uma função diferenciável.

Um simplex é uma figura geométrica convexa em  $n$  dimensões com  $n + 1$  vértices e volume diferente de zero. Basicamente, cada iteração do algoritmo de Nelder-Mead começa com um simplex, especificado por seus  $n + 1$  vértices e os valores de função associados. No final de cada iteração, um novo simplex será obtido, cada vez mais próximo do ponto de ótimo. O funcionamento do método segue o algoritmo descrito no fluxograma mostrado na Figura 32.

Inicialmente, quatro parâmetros escalares de configuração do método precisam ser especificados. São eles: o coeficiente de reflexão ( $\rho$ ), expansão ( $\chi$ ), contração ( $\gamma$ ), e encolhimento ( $\sigma$ ). Estes parâmetros precisam respeitar as seguintes restrições:

$$\rho > 0, \quad \chi > 1, \quad \chi > \rho, \quad 0 < \gamma < 1 \quad \text{e} \quad 0 < \sigma < 1 \quad (62)$$

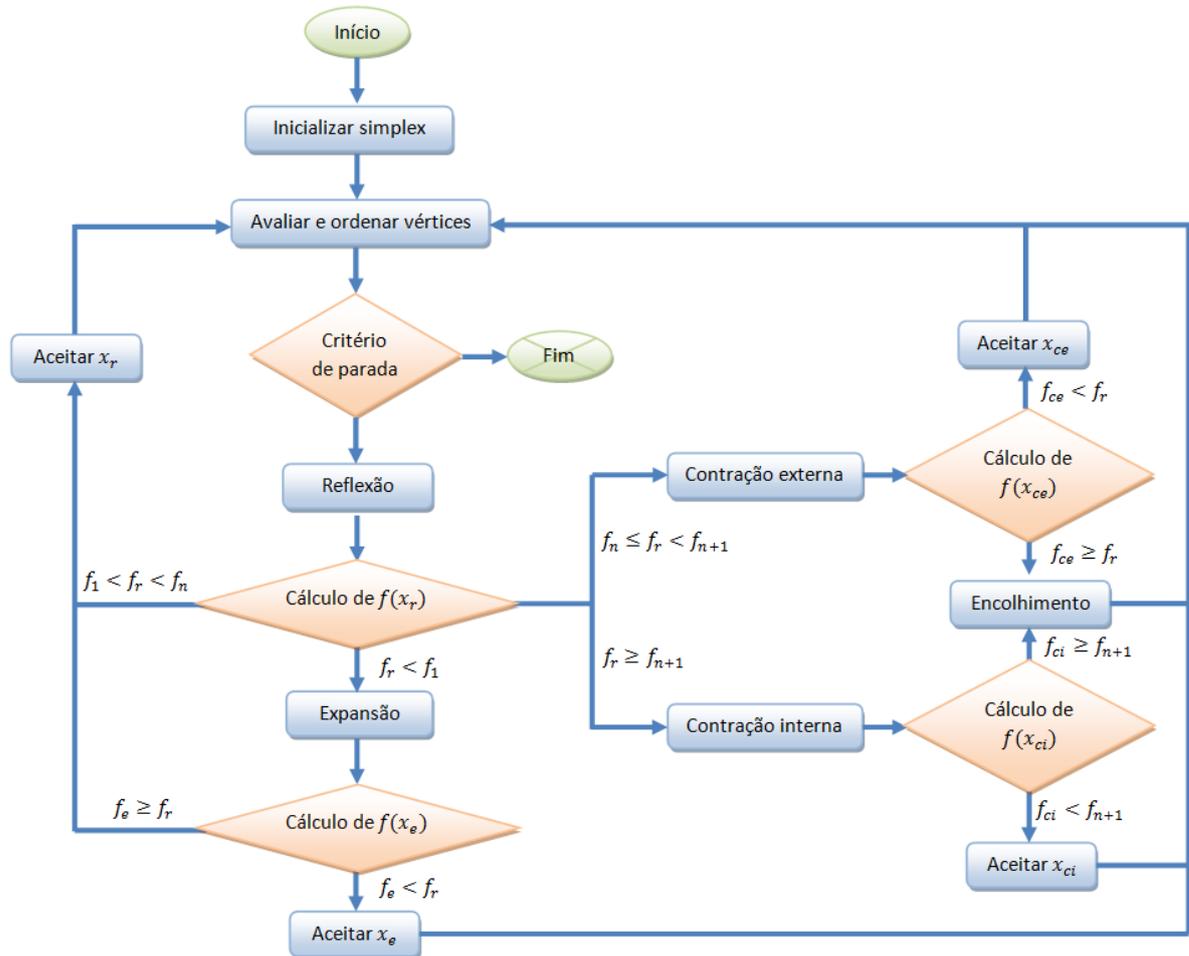
Escolhidos estes valores, o processo do algoritmo começa com a inicialização do Simplex. Se o problema possui  $n$  dimensões, são escolhidos  $n + 1$  pontos, cada um pertencente a  $\mathcal{R}^n$ , para constituir os vértices do simplex inicial. Em seguida, os vértices são ordenados e classificados, de acordo com seus valores da função objetivo:  $f(x_1) \leq f(x_2) \leq \dots \leq f(x_{n+1})$ . A primeira iteração começa calculando o ponto de reflexão  $x_r$ , de acordo com a equação (63).

$$x_r = (1 + \rho)\bar{x} - \rho x_{n+1} \quad (63)$$

onde  $\bar{x}$  é o centróide dos  $n$  melhores pontos do simplex. Então,  $f(x_r)$  é calculado. Se  $x_r$  for melhor que o melhor ponto do simplex, ele entra em seu lugar, criando um novo simplex e seguindo para a próxima iteração. Caso contrário, um ponto de expansão  $x_e$  será calculado, de acordo com a equação (64).

$$x_e = (1 + \rho\chi)\bar{x} - \rho\chi x_{n+1} \quad (64)$$

Figura 32 – Fluxograma do Simplex de Nelder-Mead.



Fonte: O autor, 2016.

Se  $x_e$  for melhor que  $x_r$ , ele será aceito para o Simplex e tomará o lugar de  $x_{n+1}$ . Caso  $f_n \leq f_r < f_{n+1}$ , um ponto de contração externa  $x_{ce}$  será calculado por

$$x_{ce} = (1 + \rho\gamma)\bar{x} - \rho\gamma x_{n+1} \quad (65)$$

e, caso  $f_r \geq f_{n+1}$ , um ponto de contração interna  $x_{ci}$  será calculado por

$$x_{ci} = (1 + \gamma)\bar{x} + \gamma x_{n+1} \quad (66)$$

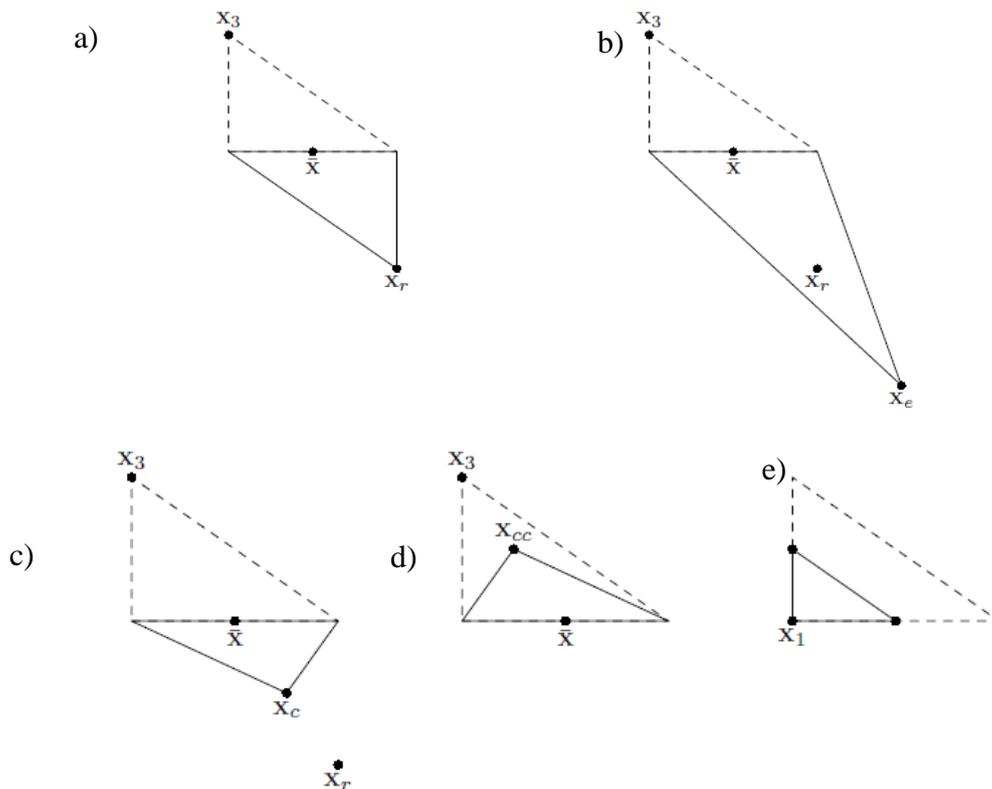
O ponto de contração externa é comparado com o ponto de reflexão, e o ponto de contração interna é comparado com o pior ponto do simplex. Se melhores, eles são aceitos no

Simplex, caso contrário, um novo simplex é gerado a partir de um encolhimento do simplex anterior,

$$v_i = x_1 + \sigma(x_i - x_1) \quad (67)$$

Neste caso, o Simplex da próxima iteração será dado por  $(x_1, v_2, v_3, \dots, v_{n+1})$ . A Figura 33 mostra alguns exemplos gráficos das operações feitas sobre o Simplex ao longo do algoritmo.

Figura 33 – Operações realizadas no Simplex pelo algoritmo de Nelder-Mead: (a) reflexão, (b) expansão, (c) contração externa, (d) contração interna, (e) encolhimento.



Fonte: [107].

Geralmente, o Simplex de Nelder-Meads é um dos algoritmos disponibilizados em sistemas comerciais de ajuste de impedância, devido a suas vantagens em relação a outros métodos determinísticos, como é mostrado em [108]. Por outro lado, o presente trabalho procura mostrar que, por ser um método de otimização determinístico local, seus resultados podem não determinar o melhor ajuste dos parâmetros de um circuito equivalente. Parâmetros

estimados incorretamente podem gerar erros na interpretação da analogia dos fenômenos físicos com circuitos elétricos equivalentes.

### 2.3.3.2 Evolução diferencial

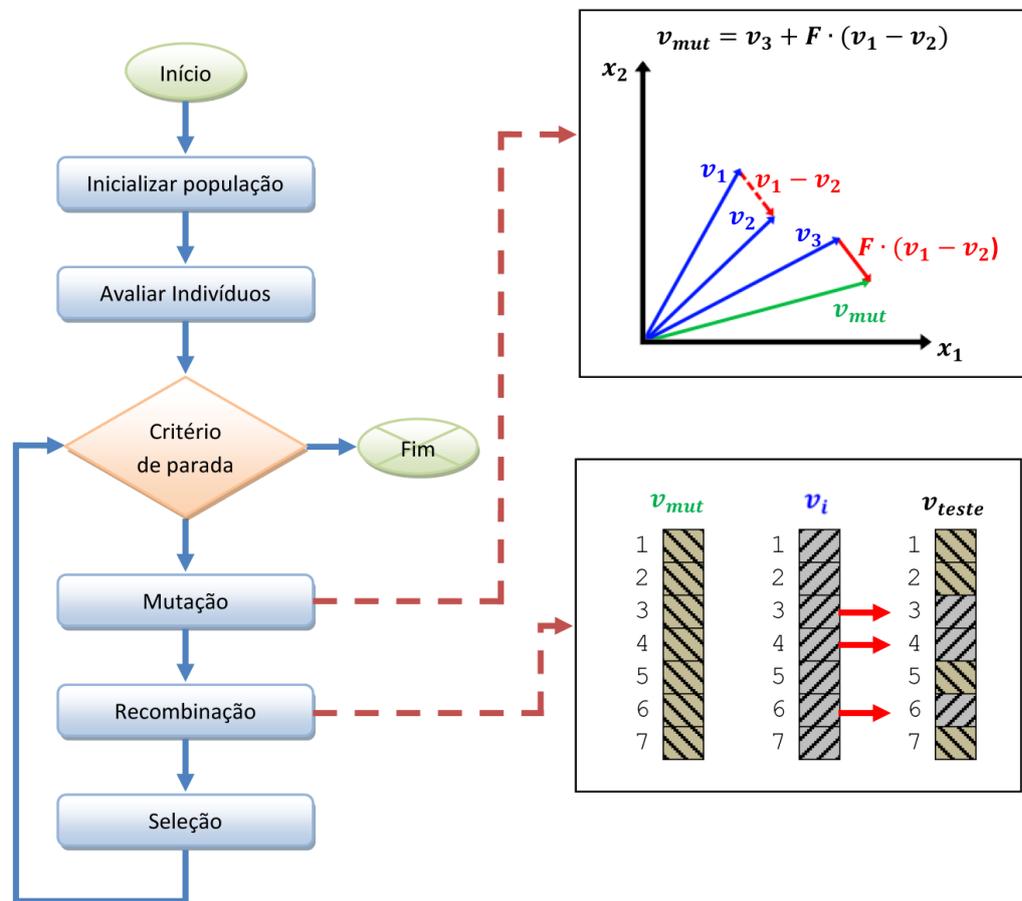
A Evolução Diferencial é uma meta-heurística desenvolvida por Storn e Price [109]. Sua ideia é, empregando operadores evolucionários, modificar uma população inicial de vetores de valores reais, que caracterizam um ponto solução do espaço do problema e, a cada iteração, fornecer uma nova população de mesmo tamanho, até que uma condição de parada estipulada seja atendida. Os operadores aplicados são: mutação, recombinação e seleção, em conjunto. Apesar de diferir dos já estabelecidos algoritmos evolucionários, a Evolução Diferencial - ED compartilha várias características em comum. O fluxo algorítmico é praticamente o mesmo e está representado na Figura 34.

Primeiramente, uma população inicial de possíveis soluções é criada aleatoriamente dentro do espaço de busca. Cada indivíduo representa um candidato a solução composto por um valor real para cada parâmetro a ser estimado no modelo. O tamanho da população é definido como um parâmetro de configuração da ED. Para a criação de uma nova população representando a próxima geração, o operador de mutação é inicialmente aplicado. Para cada indivíduo  $v_i$  da população, um vetor mutante  $v_{mut}$  é criado. A mutação consiste na adição da diferença, ponderada por um fator  $F$ , de dois vetores selecionados aleatoriamente,  $v_1$  e  $v_2$ , a um terceiro, também aleatório,  $v_3$ , resultando no vetor mutante  $v_{mut}$ .  $F$  é um parâmetro de configuração da ED, que controla a amplificação da variação da diferença dos vetores. Em seguida, ocorre a recombinação (*crossover*), onde cada vetor  $v_i$  é misturado ao vetor mutante correspondente, gerando, com isto, um vetor teste. A probabilidade de ocorrência da troca de características entre os vetores na mistura é definida pela Taxa de Crossover, um valor entre 0 e 1. Por último, ocorre a seleção, etapa em que uma função objetivo é aplicada ao vetor teste e ao  $v_i$ , a fim de descobrir qual apresenta melhor resultado, sendo este o novo indivíduo que irá para a próxima geração. Este processo é feito até que o objetivo estipulado seja atingido, geralmente, caracterizado pela minimização ou maximização de uma função.

Por ser uma técnica de busca estocástica direta, a Evolução Diferencial possui a habilidade de lidar com funções objetivo não diferenciáveis, não lineares e multimodais. Este

fato é extremamente benéfico aos casos de problemas físicos reais como o da presente tese, que, normalmente, possuem estas características. Além disso, o método possibilita a paralelização, pois as perturbações estocásticas na população de vetores podem ser feitas independentemente. Com isso, o método se mostra eficiente para lidar com funções objetivo de alto custo computacional. Outra boa característica da Evolução Diferencial é a facilidade de uso por exigir a entrada de poucas variáveis de configuração. Por fim, segundo o estudo de Storn e Price [109], o método possui boas propriedades de convergência, ou seja, boa convergência para o mínimo global em testes independentes.

Figura 34 – Fluxograma da Evolução Diferencial.



Fonte: O autor, 2016.

Geralmente, métodos estocásticos de otimização, como a Evolução Diferencial, não estão presentes dentre as opções fornecidas por ferramentas de ajuste proprietárias. Assim, apesar de suas vantagens, poucos estudos fazem uso destas técnicas na modelagem por circuitos equivalentes, como é o caso de [110].

### 3 MÉTODOS PROPOSTOS PARA O AJUSTE DE DIAGRAMAS DE IMPEDÂNCIA

Neste capítulo, serão abordados os métodos e estratégias propostos no presente trabalho para realizar um ajuste adequado e coerente com as características físicas do sistema, e se chegar a resultados confiáveis. Inicialmente, a ideia de utilizar mapas de impedância para representação dos dados e de fazer o ajuste de múltiplos circuitos equivalentes, cada um referente a uma faixa de potencial, é introduzida. Denomina-se mapa de impedância aos resultados de sucessivos diagramas obtidos em potenciais sequenciais [111]. Os processos corrosivos e quaisquer outros fenômenos eletroquímicos que ocorram no sistema em estudo estão intrinsecamente ligados ao potencial aplicado. Assim, o uso de circuitos diferentes, associados aos fenômenos típicos de cada faixa de potencial, é proposto. Nestes casos, a transição entre os circuitos que representam situações físicas distintas deve ocorrer de modo suave e contínuo.

Em seguida, é proposta a utilização dos circuitos elétricos equivalentes não apenas para simular a resposta transiente do sistema como é tradicional, mas também a resposta estacionária. Assim, é possível calcular a corrente estacionária (DC) simulada pelo circuito e compará-la com a experimental. Se os parâmetros do circuito estiverem bem ajustados, eles devem ser válidos, não apenas para a faixa de frequências utilizada experimentalmente na aplicação da EIS, mas também no limite quando a frequência tende a zero (regime estacionário).

É introduzido, então, um tipo de regularização da função objetivo usada no processo de regressão, de forma a melhorar o desempenho do ajuste, reduzir o número de soluções possíveis, aumentar a confiança das estimativas e garantir uma analogia física mais correta, em relação ao uso da função objetivo habitualmente empregada nos programas comerciais de ajuste de impedância eletroquímica.

Por fim, o software de visualização, análise e ajuste de dados de impedância eletroquímica, implementado durante o desenvolvimento do presente trabalho, tem suas funcionalidades explicadas. Esta versão do programa de visualização foi recentemente registrada [112]. Com o objetivo de se tornar uma ferramenta robusta para a análise de espectros de impedância, o software desenvolvido gera mapas de impedância, valida os dados experimentais utilizando as relações de Kramers-Kronig, e permite o ajuste de diferentes circuitos equivalentes por faixas de potencial. Este código tem características que o torna altamente paralelizável, o que é interessante para uso em clusters de computadores. De fato,

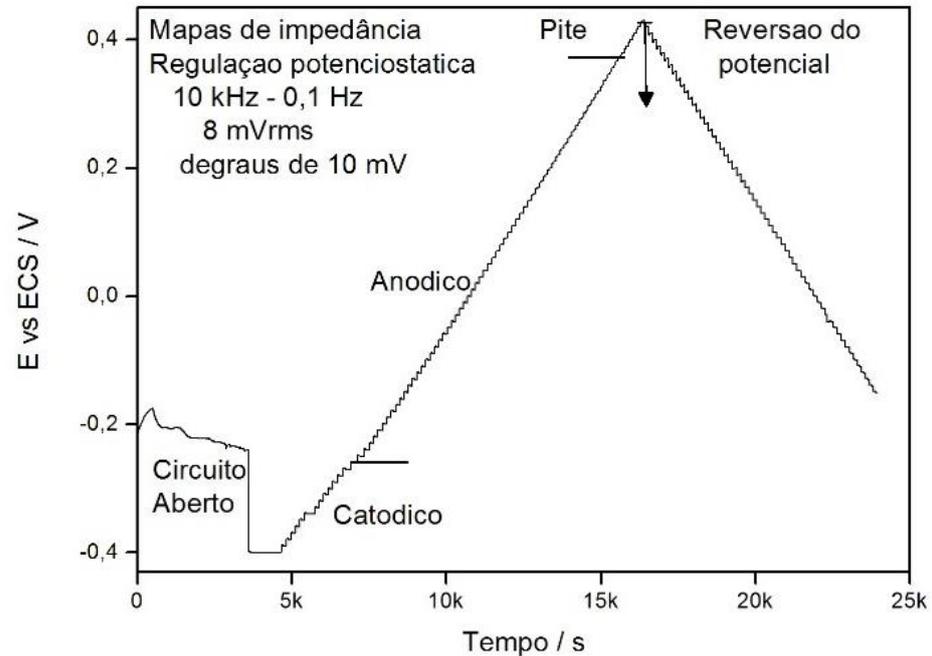
algumas simulações foram realizadas no cluster do IPRJ/UERJ e são apresentadas no capítulo 5.

### 3.1 Mapas de impedância

A primeira etapa para a análise de dados de impedância é a obtenção experimental e a visualização. Como visto na Seção 1.2, a intensidade de fenômenos eletroquímicos depende fortemente do potencial aplicado. Medidas tradicionais de EIS revelam os aspectos cinéticos da interface do eletrodo, mas, geralmente, são feitas apenas em potenciais de maior importância, como o potencial de corrosão. As curvas de polarização, que apresentam a resposta estacionária de um eletrodo e são usadas em quase todos os estudos de corrosão, são medidas complementares à impedância, e precisam ser obtidas para uma grande faixa de potencial. Para tornar possível a representação gráfica da evolução da resposta transiente de um sistema eletroquímico com o potencial aplicado e a corrente estacionária, propõe-se o uso de mapas de impedância [113].

O procedimento experimental para a obtenção dos dados de impedância para geração dos mapas é o mesmo em todos os casos mostrados no presente trabalho. No procedimento experimental amostras de aços inoxidáveis são lixadas até lixa #600, lavadas com água destilada, secadas com álcool e ar aquecido e, então, imersas em meios aquosos aerados de 3,5% NaCl a  $25,0 \pm 0,2$  °C. Esta solução simula a água do mar e tem um potencial hidrogeniônico (pH) próximo da neutralidade. O contra-eletrodo utilizado nos ensaios foi um fio de platina na forma de espiras, e o eletrodo saturado de calomelano (ECS) foi utilizado como eletrodo de referência. Inicialmente, o sistema é submetido a um circuito aberto durante 3600 s para atingir a estabilidade. A Figura 35 mostra um exemplo deste procedimento, começando em -400 mV até 400 mV x ECS. Nesta figura está demonstrado também o procedimento de reversão de potencial, usado para avaliar a cinética de pites.

Figura 35 – Exemplo de controle do potencial aplicado às amostras.



Fonte: [113]

Os degraus de potencial estacionário utilizados para fazer o mapeamento são de 10 mV. As curvas de impedância são medidas depois de um período de 100 s de estabilização em cada novo potencial (degrau). Neste exemplo, a taxa média de varredura do potencial é  $70 \mu\text{V/s}$ , suficientemente baixa para permitir uma medição estável em frequências mínimas relativamente altas ( $f \geq 0,10 \text{ Hz}$ ). Se frequências mínimas mais baixas forem utilizadas, ou mais pontos por década, então a taxa de varredura diminui. De qualquer forma, o mapeamento é obtido a uma taxa bem menor que aquelas usualmente empregadas nas curvas de polarização.

A visualização do conjunto de diagramas ultrapassa a capacidade de programas gráficos comerciais usuais, nos quais está limitada a menos de 20 curvas. Assim, foi necessário desenvolver um programa que permitisse a visualização dos diagramas medidos.

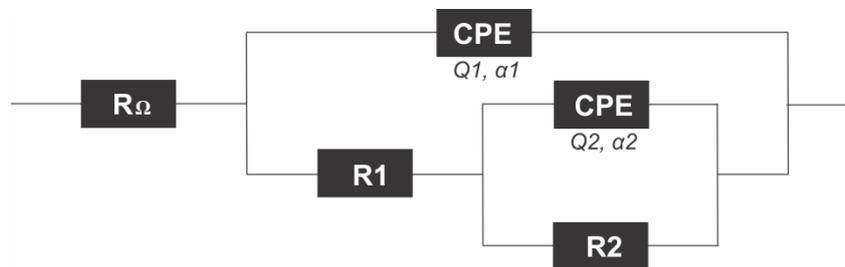
### 3.2 Múltiplos circuitos

De acordo com o sistema eletroquímico, um circuito elétrico equivalente pode ser utilizado para representá-lo, de forma que cada elemento puramente elétrico que o compõe, como resistores e capacitores, funcione como uma analogia ao fenômeno físico. Assim,

normalmente, um circuito é escolhido para ser ajustado a dados experimentais de impedância, para determinada célula eletroquímica. Porém, podem-se usar múltiplos circuitos para uma mesma célula se diferentes condições forem aplicadas, como no caso de medidas de impedância obtidas no modo potenciostático.

Considerando o caso do aço inoxidável em meio aquoso com presença de íons cloreto, o potencial aplicado numa excursão no sentido anódico, altera os eventos na superfície metálica. A primeira faixa de potencial corresponde a uma região em que o processo de corrosão é uniforme, distribuindo-se por toda a superfície do eletrodo. Os potenciais envolvidos são referentes à parte catódica, passando pelo potencial de corrosão, e chegando à região de passivação. Neste caso, uma única topologia de circuito é capaz de ajustar, com uma analogia física adequada, todos os dados de impedância, ainda que expressem fenômenos distintos. Os parâmetros do circuito variam de acordo com o potencial aplicado, revelando importantes características internas do sistema. O circuito utilizado no presente trabalho representa as reações eletroquímicas que ocorrem antes do potencial de pite, e é mostrado na Figura 36.

Figura 36 – Modelo de circuito elétrico equivalente para a faixa de baixo potencial (catódico, potencial de corrosão e passivação).



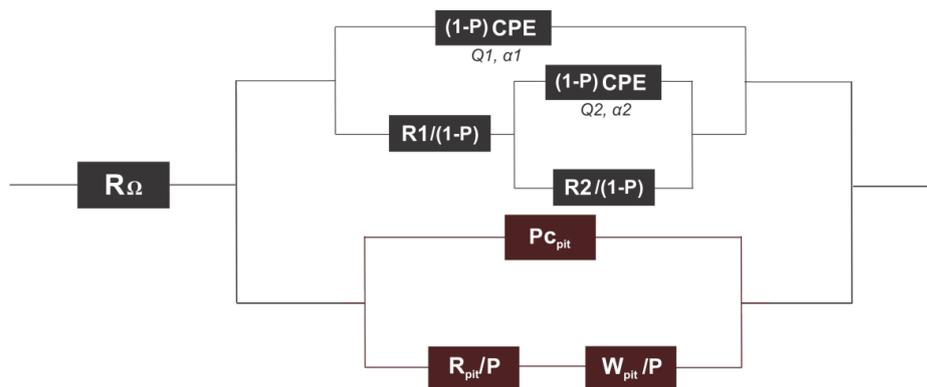
Fonte: [103]

O circuito apresentado na Figura 36 é amplamente utilizado [114-118] para representar superfícies metálicas cobertas por um filme passivo duplo com certo grau de imperfeições. Marcelin et al. [118] descrevem este circuito em duas partes principais. O ramo composto por uma resistência  $R_1$  e um elemento de fase constante  $CPE_1$  (com os parâmetros  $Q_1$  e  $\alpha_1$ ) está relacionado ao filme passivo, respondendo principalmente no domínio de altas frequências. Já a parte composta pela resistência  $R_2$  e o elemento de fase constante  $CPE_2$  (com os parâmetros  $Q_2$  e  $\alpha_2$ ) é responsável por expressar as reações de transferência de carga (ex.: oxidação do substrato/redução do oxigênio), na região de baixas frequências. Este circuito já foi aplicado com sucesso para simular o espectro de impedância de um aço inoxidável no potencial de corrosão [118], mas não para uma ampla faixa de potencial. Os parâmetros  $\alpha$  e  $Q$

estão associados à distribuição de constantes de tempo [66] dos processos descritos, e  $R_{\Omega}$  representa a resistência do eletrólito.

A segunda faixa de potencial corresponde ao surgimento e evolução de pites. Para modelar corretamente as reações eletroquímicas que ocorrem neste cenário de corrosão localizada, Mansfeld [57] sugeriu um circuito elétrico que considera um paralelismo entre o circuito anterior, relacionado à área passiva ainda presente no eletrodo, e a localização das reações devida à presença de pites. Mansfeld utilizou este modelo de circuito em ligas de alumínio, cujas simulações de impedância revelavam alterações características em frequências muito baixas, inferiores às mensuráveis experimentalmente, auxiliando na detecção da corrosão por pites ou crêvices [57]. O circuito de Mansfeld foi adaptado para o caso estudado de um aço inoxidável em uma solução neutra de cloreto de sódio, e sua nova topologia é mostrada na Figura 37.

Figura 37 – Modelo de circuito elétrico equivalente proposto para a faixa de potencial acima do potencial de pite.



Fonte: O autor, 2016.

Na Figura 37, os elementos na cor vermelha representam as reações que ocorrem na fração da superfície do metal ocupada pelo pite, enquanto os elementos na cor preta representam a fração restante, cujas reações dominantes são as mesmas que ocorriam para potenciais inferiores. Como a área ocupada pelo pite aumenta de acordo com o potencial, os ramos do circuito precisam ser ponderados por um fator denotado por  $P$ , o dano por pite. Para monitorar a evolução da impedância após a ocorrência do pite, o circuito de Mansfeld et al. [57] foi proposto, de forma que o parâmetro  $P$  obedeça algumas restrições. Assim, por analogia com a evolução do dano por corrosão sob tensão [119, 120], o dano por pite segue uma lei de evolução. Seu valor precisa estar no intervalo  $0 \leq P \leq 1$ , de forma que o valor 0 indica o

potencial logo antes da ocorrência do pite, e 1 corresponde ao caso hipotético de o pite ocupar toda a superfície. No trabalho de Mansfeld et al. [57], o valor de  $P$  era constante, pois o potencial aplicado era único. Como, no presente trabalho, o potencial varia,  $P$  assume um valor diferente para cada potencial aplicado. Seguindo a analogia com a evolução do dano de corrosão sob tensão (por trincamento) foi proposto neste trabalho que a evolução do pite ocorra de acordo com o potencial aplicado, seguindo a equação:

$$P(E) = 1 - e^{-K(E-E_{pite})} \quad (70)$$

onde  $K$  é o parâmetro que modela a velocidade que o pite expande sobre a superfície em função do potencial aplicado. Sua unidade é  $V^{-1}$ . O potencial de pite é denotado por  $E_{pite}$ . A impedância dos circuitos elétricos equivalentes para todos os potenciais medidos são dados por:

$$Z^{eq} = \begin{cases} R_{\Omega} + \frac{R_1 + \frac{R_2}{1 + (j\omega)^{\alpha_2} Q_2 R_2}}{1 + Q_1 \left( R_1 + \frac{R_2}{1 + (j\omega)^{\alpha_2} Q_2 R_2} \right) (j\omega)^{\alpha_1}} & \text{para } E \leq E_{pite} \\ R_{\Omega} + \frac{1}{PC_{pit} j\omega - (P - 1) \left( Q_1 (j\omega)^{\alpha_1} + \frac{1 + (j\omega)^{\alpha_2} Q_2 R_2}{R_1 + R_2 + (j\omega)^{\alpha_2} Q_2 R_1 R_2} \right) + \frac{P}{R_{pit} + (j\omega)^n W}} & , \text{ c. c.} \end{cases} \quad (71)$$

onde  $Z^{eq}$  é a impedância global, dependente do potencial  $E$ ; frequência  $f$ ; fator de pite  $P$ ; e dos parâmetros do circuito, que precisam ser ajustados para cada potencial. Além disso,  $\omega = 2\pi f$  e  $j^2 = -1$ . O conjunto de variáveis  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $\alpha_1$ , e  $\alpha_2$ , assim como  $C_{pit}$ ,  $R_{pit}$ ,  $W$ ,  $n$  e  $P$  são dependentes do potencial. Por outro lado,  $R_{\Omega}$  e  $K$  não variam com o potencial.

Obviamente, para que a função de impedância seja contínua no potencial de pite, ambos os circuitos precisam gerar como resposta a mesma impedância neste ponto de transição. Na faixa inicial de potencial,  $P$  é igual a zero, visto que não existe efeito de pite na impedância. Isso significa que o único circuito utilizado é aquele representado pela Figura 36. Após o potencial de pite, o valor de  $P$  aumenta e a transição entre os circuitos ocorre suavemente.

### 3.3 Simulação de corrente estacionária usando EEC

Os circuitos elétricos equivalentes têm sido amplamente aplicados na simulação de respostas eletroquímicas transientes, como a impedância. Porém, o presente trabalho introduz a ideia de que, se os dados de impedância estiverem disponíveis para uma grande faixa de potencial, é possível utilizar este circuito para calcular não somente a resposta transiente, como também a resposta estacionária do sistema, para todos os potenciais. Isto pode ser feito por meio de uma extrapolação dos modelos matemáticos para calcular a impedância em frequência nula.

A impedância equivalente em frequência igual a zero permite a avaliação da corrente de estado estacionário. Em corrosão eletroquímica, uma curva de polarização fornece a resposta contínua da interface, entre o potencial aplicado e a corrente medida, no caso do controle potencioestático; ou corrente aplicada e potencial medido, sob regulação galvanostática. Se o circuito estiver propriamente ajustado, os valores de corrente, calculados como descrito a seguir, deverão se aproximar dos valores DC medidos experimentalmente. A equação (72) registra a suposição de que a resistência de polarização do sistema  $R_p$  precisa ser igual ao valor correspondente à inclinação da curva da corrente de polarização, como mostrado por Harrington et al. [121], sendo uma relação válida para sistemas estáveis.

$$R_p = \lim_{\omega \rightarrow 0} Z(\omega) = \left( \frac{dE}{dI_{ss}^{exp}} \right) \quad (72)$$

onde E é o potencial aplicado e  $I_{ss}^{exp}$  é a corrente experimental na condição estacionária. Como não é fisicamente possível medir a impedância quando a frequência tende a zero, o modelo de circuito equivalente é extrapolado para preencher esta impossibilidade experimental:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} Z(\omega) \cong \lim_{\omega \rightarrow 0} Z^{eq}(\omega) = Z^{eq}(0) \quad (73)$$

onde  $Z^{eq}$  é a impedância calculada pelo circuito equivalente ajustado. A resistência de polarização pode ser calculada, então, a partir da inclinação da curva de polarização em cada potencial:

$$\frac{dE}{dI^{ss}} \cong \frac{\Delta E}{\Delta I} = Z^{eq}(0) \quad (74)$$

Assim, para calcular a corrente estacionária  $I^{calc}$ , simulada pelo circuito elétrico equivalente, basta calcular a integral discretizada da equação (74), como mostra a equação (75), explicitando a avaliação da corrente calculada,  $I^{calc}$ .

$$I^{calc} = \sum \Delta I = \frac{\sum \Delta E}{Z^{eq}(0)} \quad (75)$$

onde  $\Delta E$  se refere à amplitude do degrau que separa as medidas de impedância, no modo potencioestático.  $I^{calc}$  é, então, a corrente de resposta estacionária do circuito equivalente, calculada utilizando a equação da impedância equivalente do circuito, no limite em que a frequência angular  $\omega$  tende a zero.

### 3.4 Regularização usando dados estacionários

Ajustar os parâmetros de circuitos elétricos equivalentes a dados experimentais de impedância eletroquímica pode ser uma tarefa desafiadora [12]. O uso comum de modelos complicados, não lineares, com grande número de parâmetros, cada um deles com grandes regiões de busca, além da presença de ruído intrinsecamente presentes nos dados experimentais, trazem dificuldades na solução do problema inverso correspondente. Na abordagem tradicional, isto é, dos programas comerciais de ajuste de circuito equivalente de EIS, os parâmetros são determinados por minimização dos quadrados dos resíduos das partes real e imaginária da impedância, utilizando a função objetivo dada na equação (49).

Porém, o processo de otimização referente à minimização desta função objetivo pode cair em mínimos locais, impedindo a convergência correta da solução global [12]. Em geral, dependendo da complexidade e do número de parâmetros do circuito, diferentes parâmetros podem levar a respostas semelhantes da função objetivo, caracterizando um problema inverso mal-posto [122]. Para resolver este tipo de problema, geralmente são necessárias novas imposições, ou restrições, na função objetivo. Assim, o presente trabalho

propõe o uso de um termo regularizador na função objetivo, baseado na resposta em corrente estacionária do sistema.

Apesar de os circuitos equivalentes normalmente serem usados apenas para representar a resposta transiente, na forma de impedância, dentro da faixa de frequências experimentais, ele também precisaria ser capaz de simular a impedância fora destas frequências. Se um circuito foi ajustado corretamente, e o modelo for realmente análogo ao sistema físico, qualquer frequência imposta sobre ele resultará em dados que se adequam à realidade. Felizmente, os dados da resposta estacionária do sistema, na forma de corrente DC, normalmente, também estão disponíveis experimentalmente, mas até onde é de conhecimento deste autor, não são usados para ajustes de CEE em EIS. Além disso, como sugerido na seção 3.3, o circuito equivalente pode ser utilizado para simular a resposta estacionária. Assim, para restringir os parâmetros do circuito de forma que obedeça tanto à resposta transiente quanto à estacionária, basta acrescentar um termo de regularização na função objetivo da equação (49),

$$f_{obj}(\omega) = \sum_{i=1}^n \left( \frac{(z_{real,i}^{exp}(\omega) - z_{real,i}^m(\omega|\alpha))^2}{\sigma_{real,i,i}^2} + \frac{(z_{imag,i}^{exp}(\omega) - z_{imag,i}^m(\omega|\alpha))^2}{\sigma_{imag,i,i}^2} \right) + \varepsilon \left( \frac{I^{calc} - I^{ss}}{I^{ss}} \right)^2 \quad (76a)$$

$$f_{obj}(\omega) = \sum_{i=1}^n \left( \frac{(z_{real,i}^{exp}(\omega) - z_{real,i}^m(\omega|\alpha))^2}{\sigma_{real,i,i}^2} + \frac{(z_{imag,i}^{exp}(\omega) - z_{imag,i}^m(\omega|\alpha))^2}{\sigma_{imag,i,i}^2} \right) + \varepsilon \left( \frac{E^{calc} - E^{ss}}{E^{ss}} \right)^2 \quad (76b)$$

onde  $I^{calc}$  é a corrente calculada utilizando o circuito equivalente,  $I^{ss}$  é a resposta estacionária experimental para o caso de controle potenciostático, e  $\varepsilon$  corresponde a um peso que pode ser utilizado para equilibrar as contribuições da parte transiente e da parte estacionária. O valor padrão utilizado para  $\varepsilon$  no presente trabalho é 1. De modo semelhante, a função objetivo poderia considerar o potencial no lugar da corrente no caso de controle galvanostático, como descrito na equação (76b). A nova função objetivo otimiza simultaneamente os comportamentos transientes, representados pela impedância, e estacionários, representados pela relação tensão-corrente estacionária.

Tendo em vista apenas os conceitos de otimização, as funções objetivo descritas na equação (76) satisfazem todos os requisitos necessários para sua validade, segundo os critérios descritos na seção 2.3. Entretanto, do ponto de vista físico é interessante que todos os membros do somatório que compõe a função objetivo descrevam uma grandeza física de mesma unidade. Assim, utilizando a relação descrita pela equação (72), a função objetivo proposta no presente trabalho é

$$f_{obj}(\omega) = \sum_{i=1}^n \left( \frac{(z_{real,i}^{exp}(\omega) - z_{real,i}^m(\omega|\alpha))^2}{\sigma_{real,i,i}^2} + \frac{(z_{imag,i}^{exp}(\omega) - z_{imag,i}^m(\omega|\alpha))^2}{\sigma_{imag,i,i}^2} \right) + \varepsilon \left( \frac{Z^{eq}(0) - R_p}{\sigma_p} \right)^2 \quad (77)$$

em que todos os membros do somatório referem-se a unidades de impedância. Esta função pode ser usada tanto no caso de controle potenciostático quanto galvanostático e  $Z^{eq}(0)$  é a impedância do circuito equivalente em frequência nula calculada pela equação (73),  $R_p$  é a resistência de polarização, representando a resposta estacionária experimental do sistema, e  $\sigma_p$  representa o desvio desta medida.

A regularização proposta apresenta duas vantagens. Primeiramente, reduz o número de possíveis soluções diferentes, pois os parâmetros ajustados devem estar vinculados também à resposta estacionária experimental. A segunda vantagem é uma consequência da primeira: permitir o cálculo da resposta potencial-corrente em condição estacionária. Dessa forma, a analogia física do circuito é ajustada da frequência máxima experimental à frequência nula.

Ressalta-se que esta preocupação está presente nos trabalhos de mecanismos de dissolução, onde a resposta cinética deve ser válida também para casos estacionários. Alguns exemplos são os trabalhos de Mattos et al [3] e Barcia et al [123]. Em contradição a isso, a preocupação não se apresenta nos casos em que circuitos equivalentes são aplicados, muito mais numerosos que os trabalhos sobre aspectos de mecanismos eletroquímicos.

Outra característica importante da regularização proposta na equação (77) é que, pelo fato de se utilizar diretamente a resistência de polarização como fator estacionário, não é necessário que se tenha à disposição toda a curva de polarização para ampla faixa de potencial. Isso significa que é possível fazer o ajuste de circuito elétrico equivalente em um único potencial de interesse utilizando a regularização, desde que a resistência de polarização neste potencial seja conhecida.

## 4 DESENVOLVIMENTO TECNOLÓGICO

Nesta seção, o software de visualização, análise e ajuste de dados de impedância eletroquímica, implementado durante o desenvolvimento do presente trabalho, tem suas funcionalidades explicadas. Esta versão do programa de visualização foi recentemente registrada [112]. Com o objetivo de se tornar uma ferramenta robusta para a análise de espectros de impedância, o software desenvolvido gera mapas de impedância, valida os dados experimentais utilizando as relações de Kramers-Kronig, e permite o ajuste de diferentes circuitos equivalentes por faixas de potencial. Este código tem características que o torna altamente paralelizável, o que é interessante para uso em clusters de computadores. De fato, algumas simulações foram realizadas no cluster do IPRJ/UERJ e são apresentadas no capítulo 5.

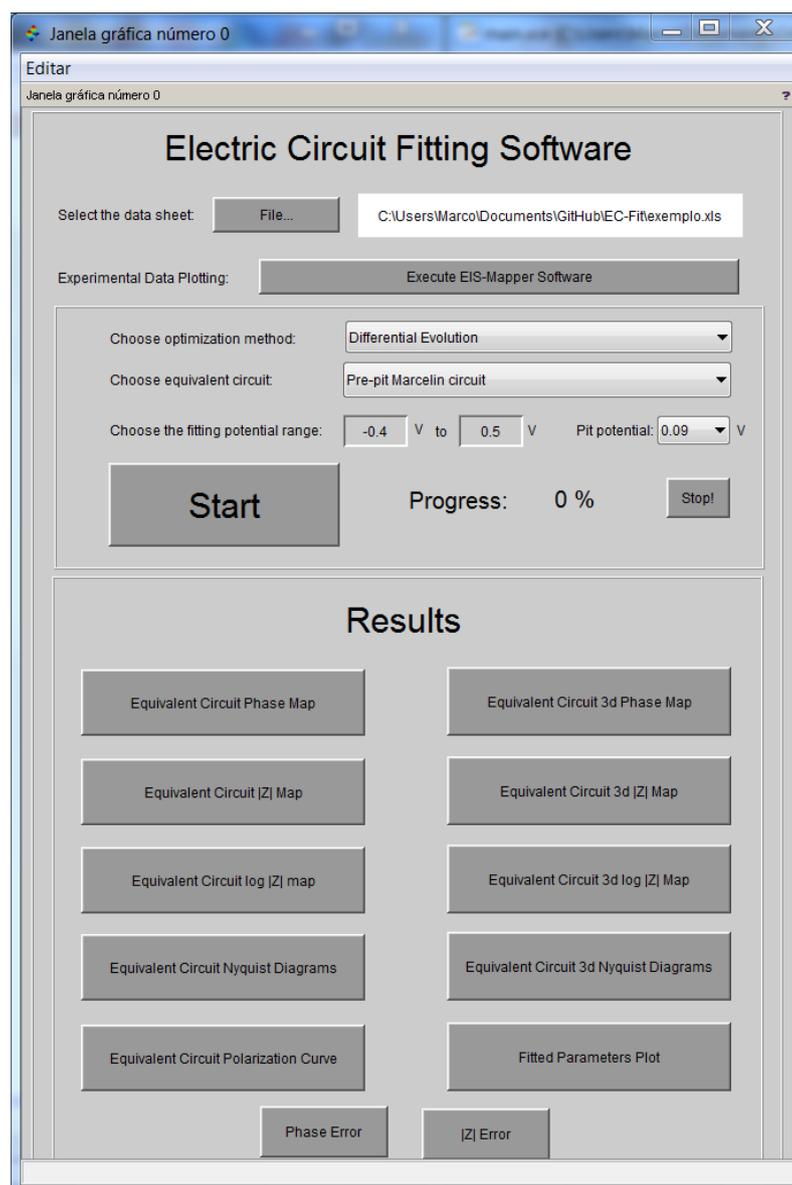
### 4.1 Software de visualização e ajuste

Com o objetivo de desenvolver uma ferramenta robusta para a análise de espectros de impedância, que tornasse possível utilizar facilmente a metodologia descrita no presente trabalho, foi implementado um software de análise, modelagem e simulação de dados provenientes da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. O software, com sua versão inicial denominada “EIS-Mapper” e registrada no INPI [112], foi desenvolvido em Scilab 5.4.1, visando fornecer uma série de funcionalidades geralmente oferecidas apenas por softwares comerciais e incorporar os avanços do presente trabalho. Esta linguagem foi escolhida por sua eficiência em lidar com estruturas matriciais, necessárias para representar os dados experimentais de impedância em muitos potenciais, além de ser uma linguagem aberta e de fácil manutenção no ambiente laboratorial acadêmico.

Além das funcionalidades comuns em sistemas comerciais, como validação dos dados utilizando Kramers-Kronig e a geração de diagramas de Bode e Nyquist, foram integrados no software os avanços propostos pelo presente trabalho, como: a visualização simultânea dos resultados da EIS para diversos potenciais, em figuras aqui denominadas mapas de impedância, possibilitando uma análise criteriosa dos fenômenos que ocorrem na superfície

do eletrodo de acordo com o potencial aplicado; o ajuste de circuitos equivalentes para todas as faixas de potencial, com a utilização de dados estacionários na função objetivo; a utilização da Evolução Diferencial como método de otimização global; além da simulação da resposta estacionária a partir da extrapolação dos circuitos equivalentes ajustados.

Figura 38 – Tela principal do sistema desenvolvido para o presente trabalho.



Fonte: O autor, 2016.

A versão atual do software conta com as seguintes funcionalidades: 1) validação dos dados experimentais, por meio das relações de Kramers-Kronig; 2) visualização simultânea dos resultados da EIS para uma ampla faixa de potencial, em 2D ou 3D, revelando

características físicas importantes envolvidas nos processos eletroquímicos; 3) ajuste de diferentes circuitos equivalentes para diferentes faixas utilizando dados experimentais transientes e estacionários, em conjunto com método determinístico ou estocástico; 4) geração de regiões de confiança para os parâmetros ajustados, tornando-os estatisticamente significativos; 5) simulações utilizando os circuitos equivalentes ajustados; 6) apresentação de análise de sensibilidade dos parâmetros de acordo com o potencial aplicado. A Figura 38 mostra a tela principal do sistema.

Como o Scilab é uma linguagem de programação que não possui o desempenho como item de prioridade, ajustes e resolução de problemas de otimização podem exigir bastante tempo computacional. Para contornar este problema, o programa foi desenvolvido de forma a ser facilmente paralelizado, visto que algoritmos populacionais como a Evolução Diferencial, permitem o processamento paralelo em diversas etapas. Uma versão específica do programa foi desenvolvida para ser executada de forma paralela em clusters, e ajustes foram executados no cluster do IPRJ/UERJ. O cluster utilizado disponibiliza um total de 140 linhas de execução simultâneas (threads), sendo composto de 7 unidades servidoras PowerEdge com 2 processadores Intel Xeon E5-2620 cada, configurados em um Rack Dell 44U.

Esta proposta de tratamento de resultados da impedância eletroquímica é aplicada nos casos experimentais tratados no capítulo 5.

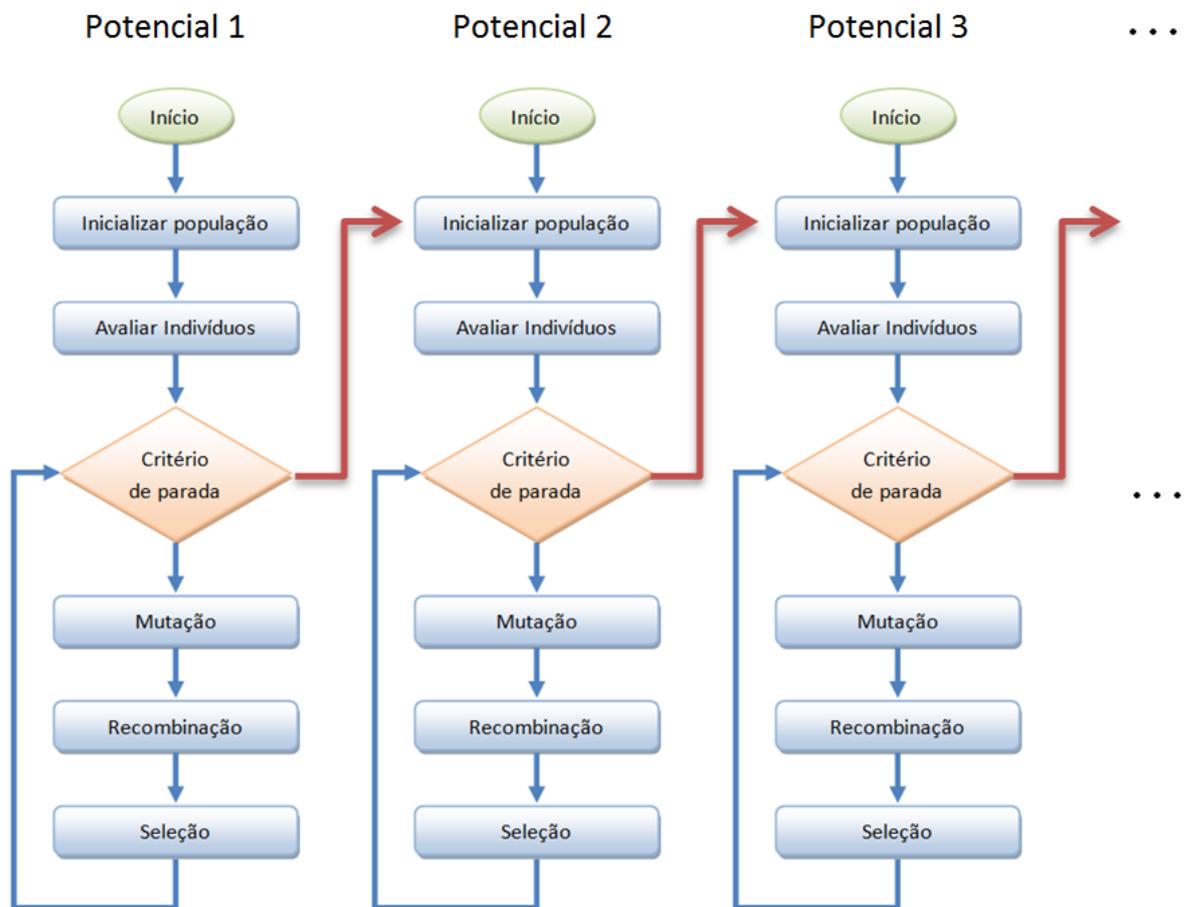
## 4.2 Implementação sequencial

A versão padrão, não paralela, da funcionalidade de ajuste de circuitos elétricos equivalentes segue uma estrutura algorítmica sequencial, aplicando a Evolução Diferencial aos dados referentes a cada potencial e utilizando os resultados anteriores nos potenciais seguintes. Inicialmente, o software faz a leitura dos dados experimentais. Em seguida, são definidos alguns parâmetros de configuração necessários para a resolução do problema, como o modelo de circuito a ser utilizado e algumas características físicas dos dados experimentais. O procedimento de otimização é, então, iniciado.

Primeiro, o programa cria uma matriz que representa a população inicial de candidatos a solução. Supondo que, no total, deseja-se obter 7 parâmetros e são utilizados 700 indivíduos na população, a matriz possuirá as dimensões  $7 \times 700$ , em que cada vetor coluna

corresponda a um conjunto de parâmetros candidato à solução do problema. Nesta população, o algoritmo da Evolução Diferencial é aplicado nos dados do primeiro potencial. A cada iteração, os operadores genéticos são aplicados na matriz da população, evoluindo os candidatos à solução até que um indivíduo ótimo seja encontrado, sendo este a solução do problema no primeiro potencial. Esta solução é, então, escrita em um arquivo de saída.

Figura 39 – Fluxograma do funcionamento da implementação sequencial.



Fonte: O autor, 2016.

No segundo potencial, o mesmo procedimento é adotado, com uma diferença: a solução encontrada para o potencial anterior é inserida no processo de otimização. Para isso, são criados “clones” da solução anterior na população inicial deste potencial. Por exemplo, se a população aleatória é composta por 700 indivíduos, serão acrescentados 10 indivíduos idênticos à solução anterior na população, aumentando seu número de colunas para 710. Este procedimento auxilia o ajuste, de forma que indivíduos próximos do valor ótimo já estão

presentes na população inicial de cada potencial, a partir do primeiro. Além disso, em geral, dependendo da complexidade e do número de parâmetros do circuito, diferentes parâmetros podem levar a respostas semelhantes da função objetivo, caracterizando um problema inverso mal posto [122]. A utilização das soluções anteriores no ajuste do potencial seguinte ajuda a garantir que a evolução, com o potencial, dos parâmetros encontrados seja realmente resultante da evolução física real, ou seja, isso aumenta a probabilidade dos resultados obtidos serem próximos uns dos outros. A Figura 39 exemplifica este processo.

### 4.3 Implementação paralelizada

À medida que novas funcionalidades foram adicionadas ao software original de análise de impedância, como o ajuste de circuitos elétricos equivalentes, observou-se que o Scilab, provavelmente, não seria a escolha mais eficiente, em termos de tempo de execução. Assim, uma abordagem futura que pode melhorar muito o desempenho do programa e aumentar a gama de opções de tecnologias de paralelização a serem utilizadas seria reimplementar o sistema em uma linguagem de nível mais baixo. Por outro lado, utilizar as ferramentas de paralelização disponíveis no próprio Scilab para reduzir o tempo de execução necessário para o ajuste de todos os dados de impedância, com o mínimo de impacto no software original, evitaria o retrabalho da nova implementação completa do software em outra linguagem. Esta é a abordagem adotada no presente trabalho.

O principal objetivo da paralelização do software de ajuste de impedância a circuitos elétricos equivalentes é reduzir o tempo de processamento necessário para a obtenção de soluções, para todos os dados experimentais correspondentes a uma ampla faixa de potencial. Na implementação sequencial, a duração da execução do sistema ultrapassa 20 horas de processamento.

A computação paralela utilizando o Scilab não era possível até recentemente, antes da versão 5 da linguagem. A partir dessa versão, o Scilab disponibiliza uma série de ferramentas, ainda que limitadas, que possibilitam a paralelização da execução de scripts, assim como a utilização de sistemas distribuídos como clusters [124]. Estas ferramentas basicamente são separadas em três categorias: programação multithreading, usando processadores multicore, atualmente disponíveis em praticamente quaisquer computadores; computação

distribuída, para uso em clusters ou computadores fisicamente separados, mas em rede; programação utilizando uma placa gráfica.

Basicamente, existem duas maneiras de se programar multithreading em Scilab. A primeira, considerada implícita, paraleliza automaticamente operações matriciais como multiplicações e divisões. Assim, o primeiro passo dado no processo de paralelização do sistema foi refatorar o código, de forma a tentar substituir operações aplicadas em variáveis simples ou vetores, por operações matriciais. Desta forma, o Scilab utiliza automaticamente todos os processadores disponíveis para estas operações, otimizando seu funcionamento. A segunda maneira é a utilização da função “parallel\_run”, que, explicitamente, faz a criação de diferentes threads de acordo com o desejo do usuário. Assim, laços iterativos como “for” podem ser executados simultaneamente em diferentes threads. Na versão atual do Scilab, esta função ainda não funciona em sistemas operacionais Windows, mas possui boa eficiência em sistemas Linux.

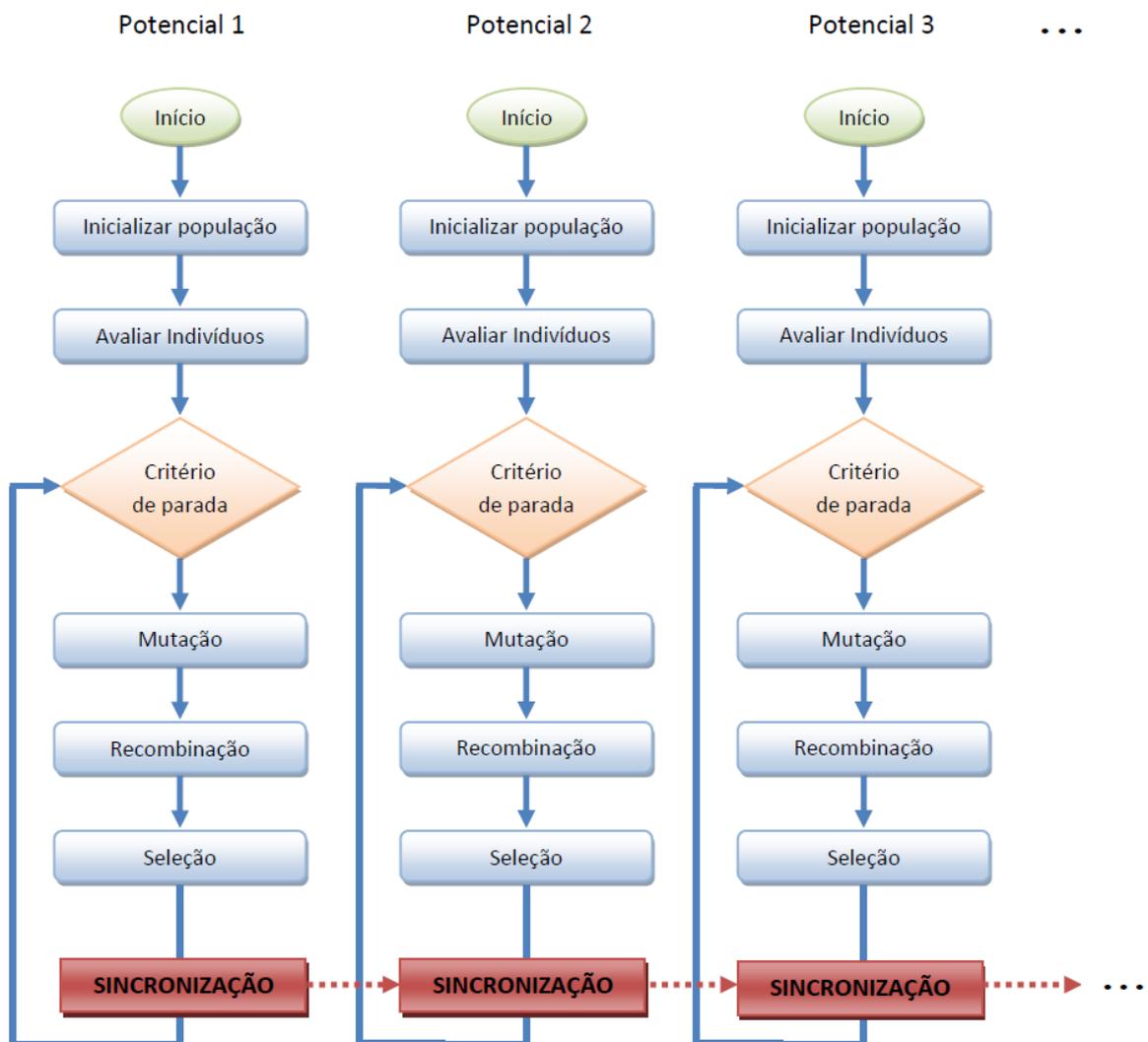
A computação distribuída pode ser feita utilizando multiprocessamento por MPI. Para isso, basta executar o Scilab por linha de comando usando a diretiva “mpirun”. Este tipo de solução seria útil para realizar simultaneamente a réplica dos ajustes. Neste caso, quanto mais nós disponíveis no cluster, maior seria o número de réplicas que poderiam ser executadas simultaneamente. Infelizmente, a documentação disponível do MPI para Scilab ainda é muito incompleta, não contendo instruções mínimas, tal como a forma de obter o rank de cada processo. Por este motivo, esse tipo de abordagem não foi adotada neste trabalho, podendo ser futuramente executada.

A programação usando placas gráficas está disponibilizada no Scilab por meio da toolbox sciGPGPU. Essencialmente, esta toolbox utiliza funções de CUDA. Neste caso, esta abordagem não se mostrou a mais adequada pela própria natureza da técnica. Normalmente, o processamento por placas gráficas é recomendável para problemas de granularidade muito fina, em que muitos cálculos precisam ser feitos simultaneamente, como em simulações de alta complexidade. No caso do problema em questão, a utilização do grande número de threads disponível em GPUs não traz vantagem o suficiente para justificar sua utilização. A operação de copiar os dados para a memória da placa, para processá-los e devolvê-los para a memória principal traz uma dificuldade a mais na programação, que torna necessária uma refatoração ainda maior do código. Assim, se uma grande refatoração precisar ser feita, seria mais vantajoso portar o sistema para uma linguagem de nível mais baixo, como C/C++.

No presente problema, a técnica de paralelização proposta é separar a aplicação do processo de otimização em cada potencial em diferentes threads. Dessa forma, os ajustes ocorrerão de forma simultânea, reduzindo drasticamente o tempo necessário para o ajuste em todos os potenciais.

Porém, como existe a dependência de cada ajuste ao resultado no potencial anterior, é preciso adotar uma estratégia de sincronização nas aplicações da Evolução Diferencial. A ideia é que, a cada iteração, o melhor indivíduo da população pertencente ao potencial anterior é “clonado” para a população do potencial seguinte. Assim, o ajuste feito em cada potencial, a partir do segundo, utilizará o melhor resultado do potencial anterior, melhorando o processo como um todo. A Figura 40 mostra o funcionamento desta proposta.

Figura 40 – Fluxograma do funcionamento da implementação paralela.



Fonte: O autor, 2016.

Para realizar esta sincronização, foi necessário usar uma lógica similar à descrita em [125] para contadores estatísticos com implementação baseada em arrays. Essa lógica é baseada na criação de um array em que cada elemento corresponde ao contador exclusivo de cada thread. Assim, cada thread tem acesso ao elemento contador correspondente a ela no array. Como somente a própria thread acessa esse elemento, a atomicidade da operação é garantida.

Analogamente, no caso do problema em questão, foi criada uma matriz no escopo de memória compartilhada entre as threads. Em Scilab, isto é feito utilizando o identificador “global” na definição da variável. Essa matriz possui um número de colunas igual ao número de potenciais aplicados, ou seja, ao número de problemas de otimização que serão resolvidos simultaneamente. Cada thread irá escrever apenas na coluna correspondente ao potencial sendo resolvido por ela. As colunas da matriz compartilhada guardarão o melhor candidato a solução pertencente à respectiva população, no momento. Assim, ao final de cada iteração da Evolução Diferencial, cada thread irá escrever na matriz o melhor indivíduo momentâneo de sua população. No início de cada iteração sendo executada nas threads, cada thread irá verificar se existe algum valor escrito na posição correspondente ao potencial anterior da matriz compartilhada. Se tiver, este indivíduo é “clonado” para a população da thread, que passa a considerar este ponto em seu processamento. Caso não exista um indivíduo no potencial anterior, significa que a thread correspondente a tal potencial ainda não terminou a execução de sua iteração. Nesse caso, o processo de otimização continua normalmente, e a verificação ocorre novamente na iteração seguinte.

A maior vantagem desta implementação está na velocidade em que o problema completo, em todos os potenciais, é resolvido, mantendo a dependência entre os resultados parciais de cada problema de otimização individual. Quanto maior o número de threads usadas, mais rápida será obtida a solução completa, mas menor será a dependência entre as soluções individuais. Assim, é necessário fazer um balanço entre a vantagem de se aumentar a velocidade e a necessidade da evolução suave entre as soluções, pela dependência entre cada potencial.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, estão dispostos os resultados obtidos a partir da aplicação dos procedimentos propostos nos capítulos anteriores a casos de impedância eletroquímica.

Na Seção 5.1, são mostrados os resultados de um sistema simples, com apenas processos de corrosão uniformes sobre a superfície do aço, de forma que não ocorra corrosão por pites na faixa de potencial estudada. O objetivo deste caso é comparar os resultados do ajuste dos parâmetros de um circuito elétrico equivalente feito por técnicas usuais de softwares comerciais, com a metodologia proposta no presente trabalho, que usa um método estocástico e dados da resposta estacionária na função objetivo.

Já na Seção 5.2, a proposta de se utilizar diferentes circuitos equivalentes para diferentes faixas de potencial é mostrada na prática, em um sistema separado em duas faixas de potencial. Uma antes e outra depois da formação dos pites. Neste caso, não apenas a metodologia de ajuste mostrada na seção 3.2 é aplicada, como também são mostrados os resultados da simulação da resposta estacionária do sistema utilizando os circuitos ajustados.

Na Seção 5.3, alguns resultados referentes a dados de impedância em um ensaio em que é realizada a reversão de potencial são mostrados na forma de mapas de impedância. As características principais destes mapas são discutidas e a modelagem por múltiplos circuitos equivalentes é proposta.

Em todos os casos, o procedimento experimental para obtenção dos mapas de impedância foi o mesmo, conforme descrito na Seção 3.1.

### 5.1 Sistema com processos uniformes

Para este caso, a sequência da curva de polarização potencioestática começa em -400 mV e vai até 250 mV x ECS. Nesta faixa de potencial, apenas processos uniformes ocorrem na superfície metálica. Processos localizados, como a corrosão por pites, não são observados neste caso. Assim, a evolução das curvas de impedância ao longo dos potenciais aplicados é suave e sem alterações bruscas. Neste caso, as amostras correspondem ao aço UNS S31600. Este aço contém cerca de 3% de molibdênio e, por isso, resiste bem à corrosão localizada, mesmo em potenciais eletroquímicos elevados.

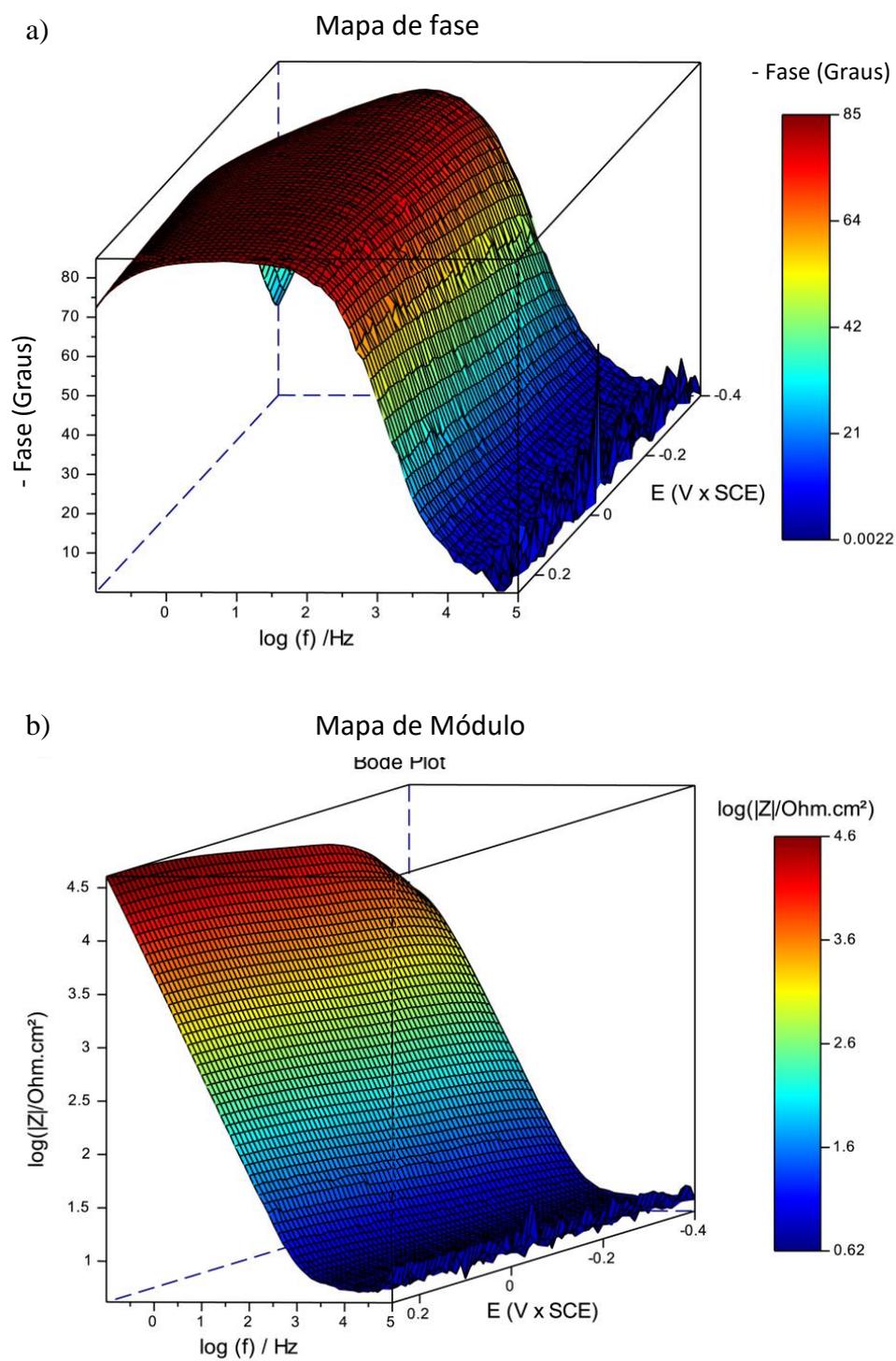
O principal objetivo desta seção é comparar os resultados do ajuste dos parâmetros de um circuito elétrico equivalente feito por técnicas usuais de softwares comerciais, com a metodologia aqui proposta. Assim, os dados experimentais foram primeiramente ajustados utilizando a Evolução Diferencial e dados das respostas transiente e estacionária na função objetivo, e, em seguida, os mesmos ajustes foram feitos usando o Simplex e a função objetivo habitual.

### 5.1.1 Mapas de impedância

A Figura 41 mostra os mapas 3D de fase e módulo para os dados experimentais deste caso, e a Figura 42 mostra os mesmos dados em mapas 2D com sobreposição da curva de polarização. A faixa de potencial de -0,4 até -0,14 V x ECS corresponde à região catódica, cuja reação principal, neste caso, é a redução de oxigênio gasoso a hidroxila.

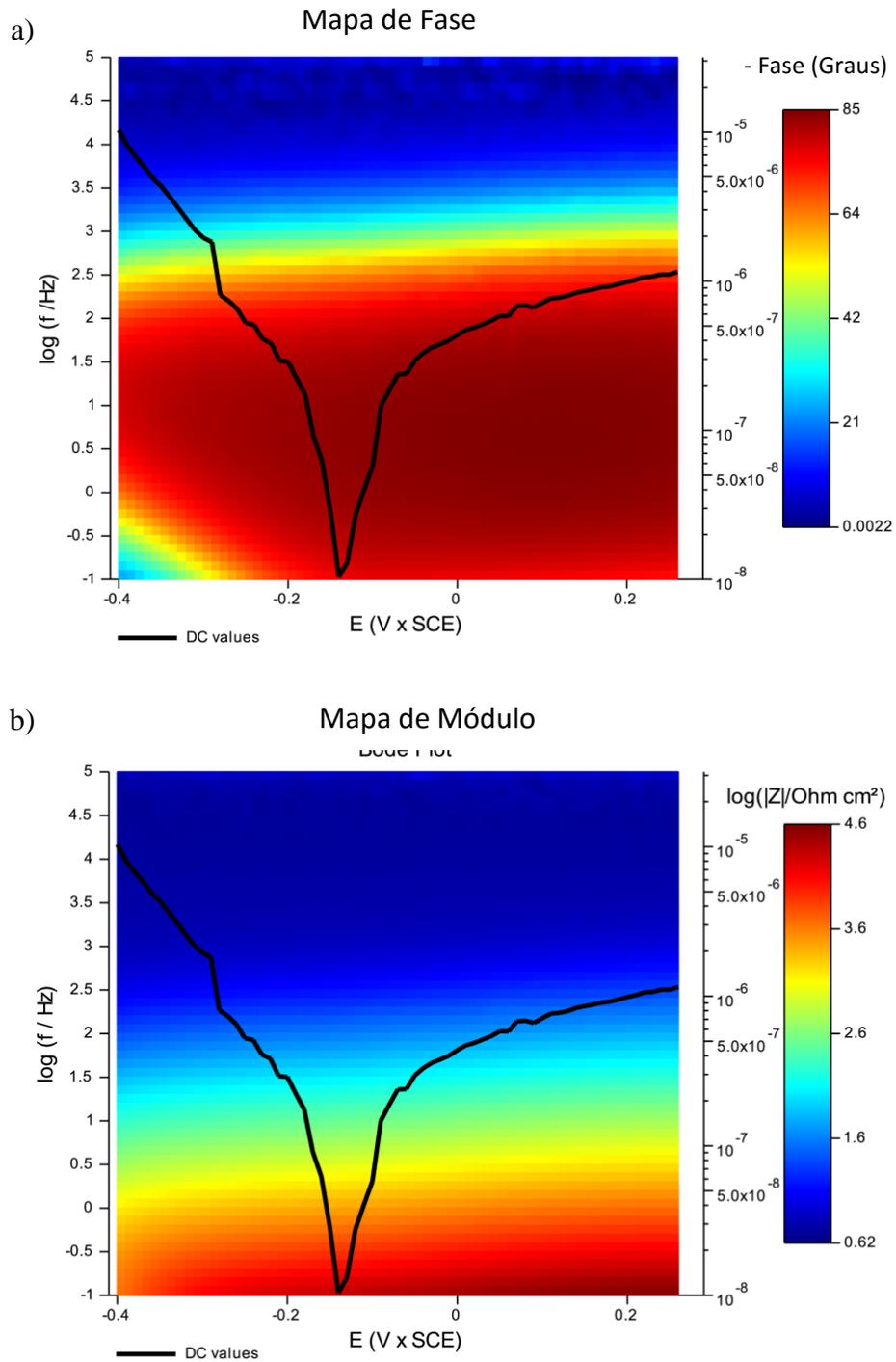
No potencial de corrosão, -0,14 V x ECS, as correntes catódicas e anódicas são iguais, assim, a corrente total medida é nula. É possível observar, neste caso, um pequeno aumento no módulo da impedância com o potencial aplicado. Já o ângulo de fase se espalha por uma faixa de frequências, entre 0,1 a 300 Hz. Neste caso, a escolha de um elemento de fase constante é evidente, no lugar de um capacitor puro, como será visto mais adiante.

Figura 41 – a) Ângulo de fase e b) Módulo, na forma de superfícies 3D.



Fonte: O autor, 2016.

Figura 42 – a) Ângulo de fase e b) Módulo, superpostos à curva de polarização.



Fonte: O autor, 2016.

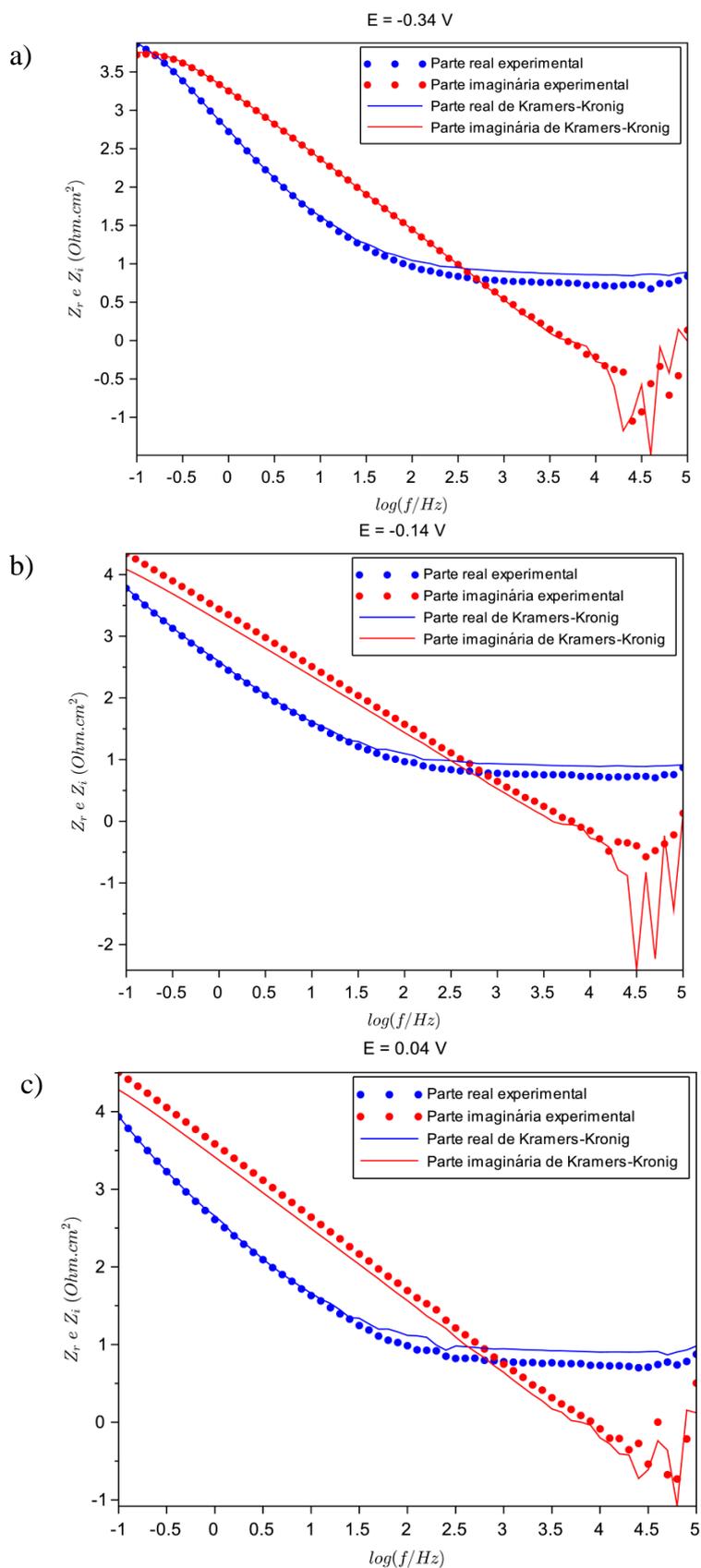
### 5.1.2 Validação dos dados experimentais

Os dados experimentais foram validados pela aplicação das transformadas de Kramers-Kronig. Como descrito anteriormente, estas relações são necessariamente verdadeiras em sistemas que respeitam as condições de linearidade, causalidade e estabilidade. Assim, seu uso é especialmente importante, neste caso, para demonstrar que os dados de impedância obtidos em todos os potenciais obedecem estas propriedades, ou, mais frequentemente, que apresentam um desvio aceitável.

Geralmente, a análise de Kramers-Kronig é feita por meio da construção de diagramas de Bode comparando os dados experimentais com os dados obtidos aplicando-se a transformada. Como, no presente trabalho, a impedância é avaliada em uma grande faixa de potencial, seria necessário mostrar um total de 67 diagramas de Bode, o que é pouco prático. Como exemplo, a Figura 43 mostra estes diagramas para três potenciais diferentes, um na região anódica, um no potencial de corrosão, e um na região catódica.

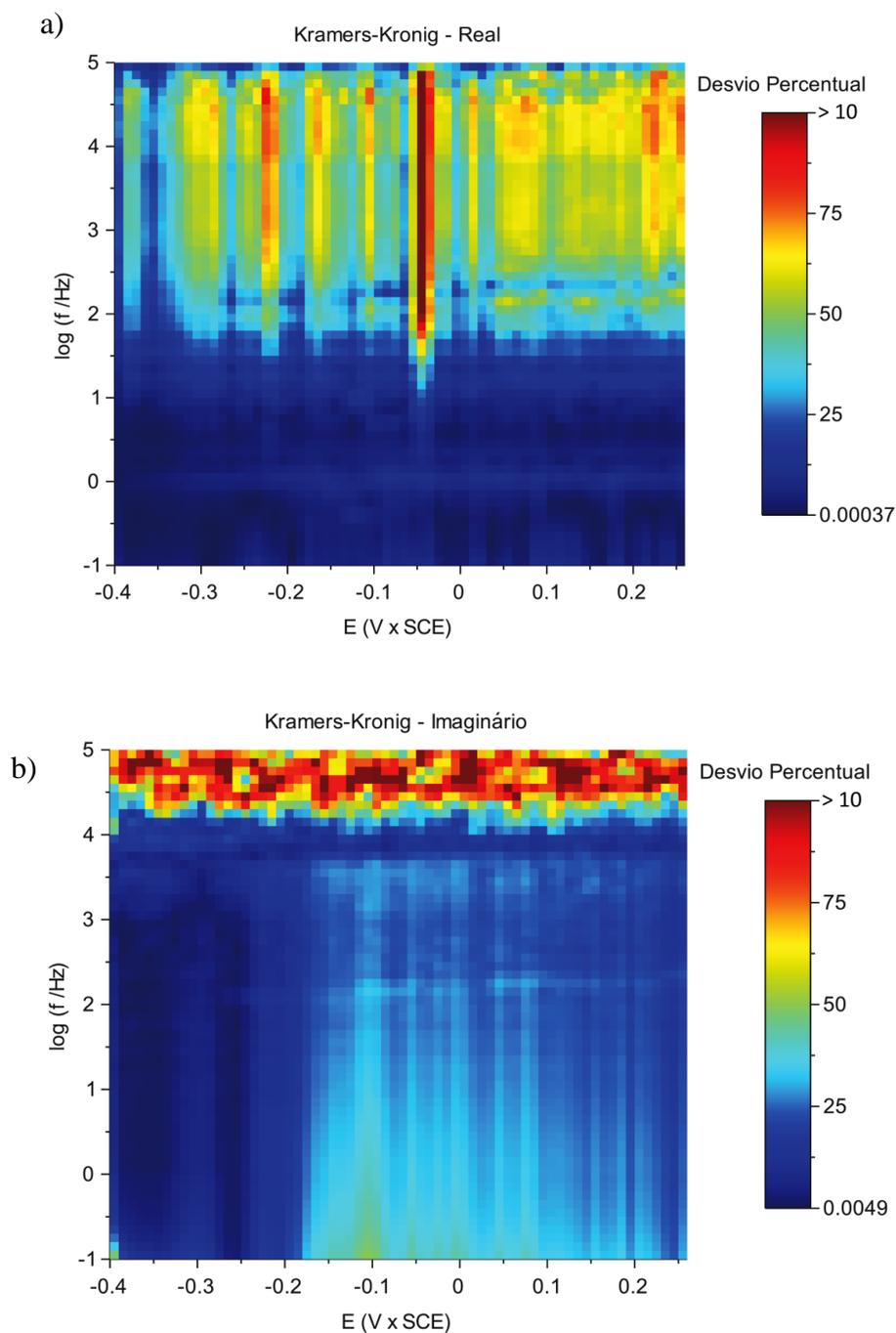
Com o objetivo de tornar possível a avaliação dos dados usando as transformadas de Kramers-Kronig em todos os potenciais, o software desenvolvido calcula o desvio relativo percentual entre os dados experimentais e os transformados, em cada ponto. Com isso, ele é capaz de gerar dois mapas, um com o desvio da parte real e outro com o desvio da parte imaginária da impedância. Assim, é possível identificar quais são as faixas de frequência e potencial onde os dados estão mais suscetíveis a erros. A Figura 44 mostra o desvio entre os dados experimentais e os calculados por Kramers-Kronig para todos os potenciais.

Figura 43 – Transformadas de Kramers-Kronig para diferentes potenciais. (a)  $E = -0,34$  V (b)  $E = -0,14$  V (c)  $E = 0,04$  V vs. ECS.



Fonte: O autor, 2016.

Figura 44 –Parte (a) real e (b) imaginária do erro relativo de Kramers-Kronig.



Fonte: O autor, 2016.

Analisando a Figura 44, é possível perceber que o desvio relativo é baixo para a maior parte do espectro, validando, assim, os dados obtidos experimentalmente. Porém, em algumas regiões, percebe-se que o erro é maior. A parte real do desvio, em todos os potenciais, possui valores maiores para frequências maiores que 100 Hz. Isto se deve, principalmente, ao fato da impedância, para maiores frequências, possuir baixa amplitude em sua parte real. Com

isso, o desvio relativo se torna maior, enquanto o desvio absoluto teria valores bem menores. Mesmo assim, percebe-se, também, que no potencial de, aproximadamente,  $-0,05 \text{ V x ECS}$ , o desvio é maior que nos outros potenciais, o que pode caracterizar algum problema de não-estacionaridade especificamente neste potencial.

Já o desvio da parte imaginária, percebe-se que, em frequências acima de 10 kHz, o desvio relativo se torna mais alto. Isto ocorre, principalmente, pela presença de ruído nesta faixa, como é possível observar nos diagramas de Bode da Figura 43. Além disso, percebe-se também, na parte imaginária, um leve aumento do desvio após o potencial de corrosão, na região anódica. Este fato demonstra que, nesta faixa de potencial, os processos eletroquímicos que ocorrem no sistema são mais sensíveis a problemas de medição. Mesmo assim, a taxa média de varredura do potencial utilizada, de  $70 \mu\text{V/s}$ , foi suficientemente baixa para permitir uma medição estável, visto que é a uma taxa bem menor que aquelas usualmente empregadas na obtenção das curvas de polarização.

### 5.1.3 Problema inverso – Ajuste de circuito elétrico equivalente

Em teoria, cada elemento do circuito equivalente escolhido precisa modelar um fenômeno físico específico do sistema de corrosão. O circuito utilizado para representar o sistema em estudo neste trabalho é o mostrado na Figura 36. Esta escolha foi feita baseada no fato de ele ser amplamente utilizado [114-118] para representar superfícies metálicas cobertas por um filme passivo duplo com certo grau de imperfeições, como no caso do presente estudo. Na seção 3.2, é feita uma descrição das características desse circuito. Os parâmetros a serem estimados são  $R_\Omega$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$ . Os dados de entrada do modelo são o potencial aplicado e as frequências angulares  $\omega$ . A saída é a impedância, com partes real e imaginária, ou, então, módulo e fase.

O primeiro procedimento de ajuste adotado foi o proposto no capítulo 3, utilizando a Evolução Diferencial como método de otimização e a função objetivo envolvendo os dados transientes (de impedância eletroquímica) e estacionários (curva potencial-densidade de corrente). O valor atribuído para o peso  $\varepsilon$  da contribuição da parte estacionária foi 1. As configurações utilizadas para a Evolução Diferencial podem ser vistas na Tabela 6. Os valores utilizados nesta configuração foram escolhidos seguindo as recomendações de Storn e Price

[109], que sugerem uma Taxa de Crossover próxima a 1, um Fator de Amplificação padrão igual a 0,5 e um tamanho da população igual a cem vezes a dimensão do problema, no caso, 7. O número máximo de gerações foi fixado em 700, após alguns testes que mostraram que este é um número suficiente para uma boa convergência. Como os resultados foram satisfatórios, não houve a necessidade de alterar esta configuração, apesar de ser uma possibilidade em trabalhos futuros.

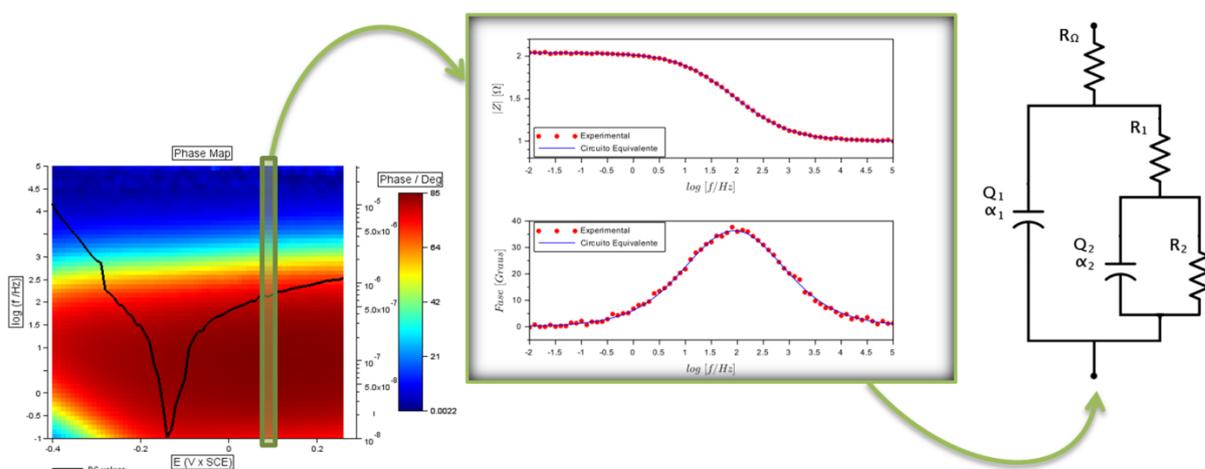
Tabela 6 – Parâmetros de configuração utilizados na Evolução Diferencial.

<i>Parâmetro</i>	<i>Valor</i>
<b>Fator de Amplificação - F</b>	0,5
<b>Taxa de Crossover - CR</b>	0,9
<b>Número máximo de gerações</b>	700
<b>Tamanho da População</b>	700

Fonte: [20]

Em cada potencial medido, foi feito o processo de regressão complexa não linear, com o objetivo de encontrar os valores ótimos para os parâmetros do circuito elétrico equivalente adotado como modelo dos dados, resolvendo, então, o problema inverso. Assim, no total, foram ajustados 67 diagramas de impedância. A Figura 45 mostra um esquema que resume o procedimento de medida e ajuste.

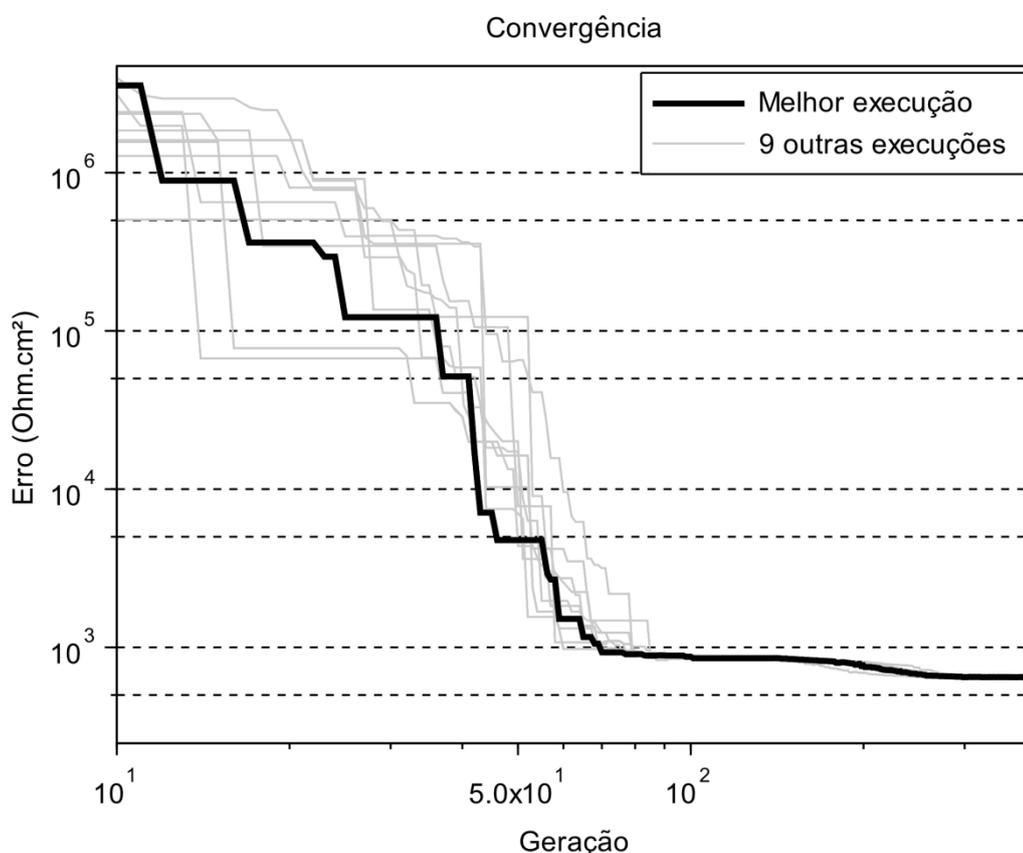
Figura 45 – Esquema do procedimento de ajuste em ampla faixa de potencial: obtenção dos diagramas experimentais a potencial fixo, visualização do diagrama e ajuste do EEC.



Fonte: O autor, 2016.

Além disso, foram realizadas 10 réplicas de cada ajuste, com o objetivo de verificar a convergência do método de otimização. Por se tratar de um método estocástico, é necessário que réplicas de sua aplicação sejam feitas, de forma a garantir que os resultados encontrados não se tratam apenas de uma questão de acaso. A Figura 46 mostra a convergência das 10 réplicas do ajuste feito no primeiro potencial aplicado,  $-0,4 \text{ V x ECS}$ .

Figura 46 – Convergência de 10 execuções do método Evolução Diferencial no potencial  $-0,4 \text{ V x ECS}$ .



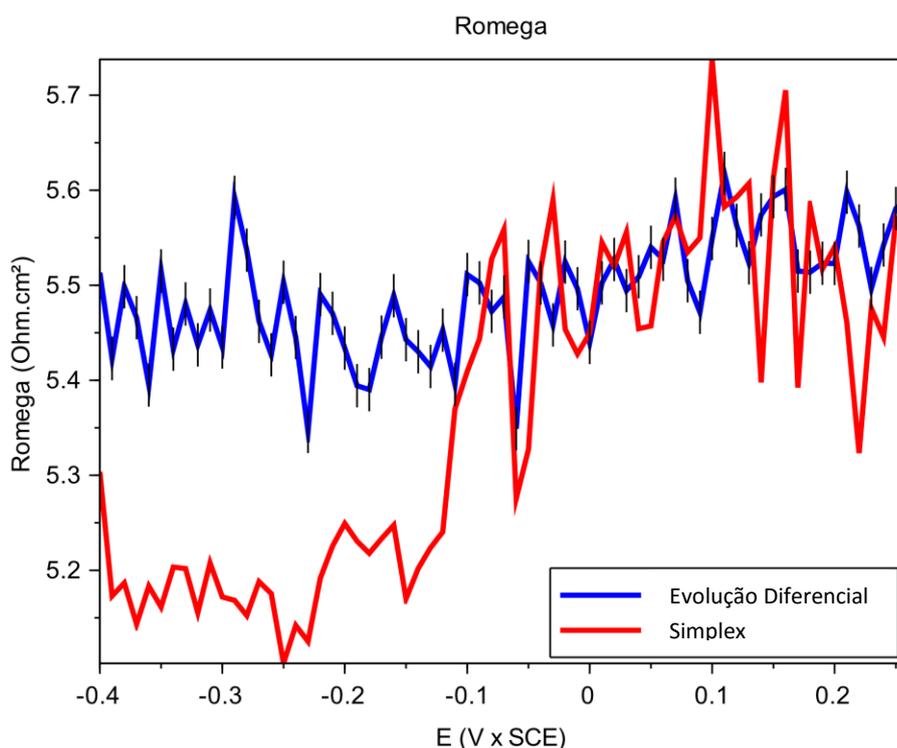
Fonte: O autor, 2016.

Após este procedimento, o ajuste também foi feito aplicando as técnicas normalmente utilizadas em softwares comerciais de ajuste de impedância, usando um método determinístico, no caso, o Simplex, e a função objetivo habitual, que considera apenas a resposta transiente. Assim, torna-se possível avaliar as mudanças que a metodologia proposta causa nos valores estimados dos parâmetros do circuito. As Figuras 47 a 53 mostram a evolução dos parâmetros estimados por ambos os métodos, de acordo com o potencial aplicado. Nestas figuras, a curva azul mostra os valores encontrados com o emprego da regularização da função objetivo e da Evolução Diferencial. A curva vermelha mostra os valores encontrados usando a

função objetivo clássica e o método Simplex. Os intervalos de confiança, expressos como barras verticais em torno dos valores encontrados pelo método proposto, nas Figuras 47 a 52, foram calculados utilizando a metodologia descrita na seção 2.3.1, levando-se em conta a suposição da linearidade entre os parâmetros do modelo.

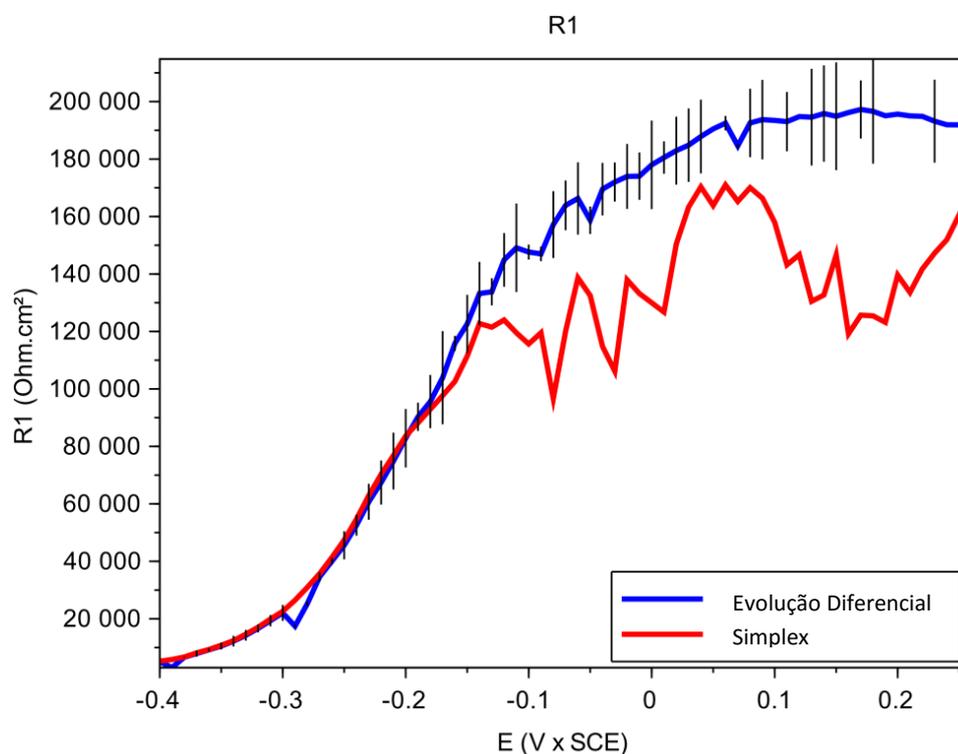
Ambos os métodos encontraram valores similares de  $R_{\Omega}$ , por volta de  $5,5 \Omega$ . Este parâmetro, em meios bem condutores, apresenta valores relativamente pequenos e é aproximadamente constante para todos os potenciais aplicados. Assim, apesar dos valores encontrados pela metodologia clássica estarem, em geral, próximos dos encontrados pela proposta, percebe-se uma dificuldade maior, na metodologia determinística para se obter bons resultados na região catódica. Além disso, o valor do parâmetro pode ser facilmente encontrado no limite do módulo da impedância em altas frequências, e é matematicamente independente dos outros. Assim, a alteração da função objetivo não causa grandes mudanças na estimativa deste valor, sendo a melhora no ajuste atribuída ao uso do método estocástico.

Figura 47 – Variação dos valores estimados para o parâmetro  $R_{\Omega}$  em função do potencial aplicado.



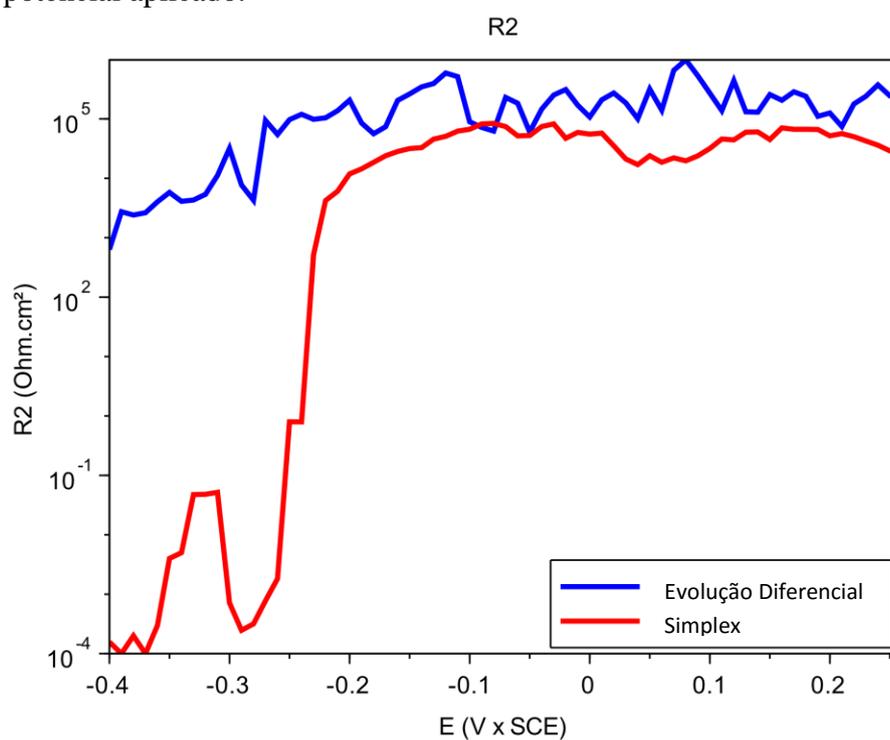
Fonte: O autor, 2016.

Figura 48 – Variação dos valores estimados para o parâmetro  $R_1$  em função do potencial aplicado.



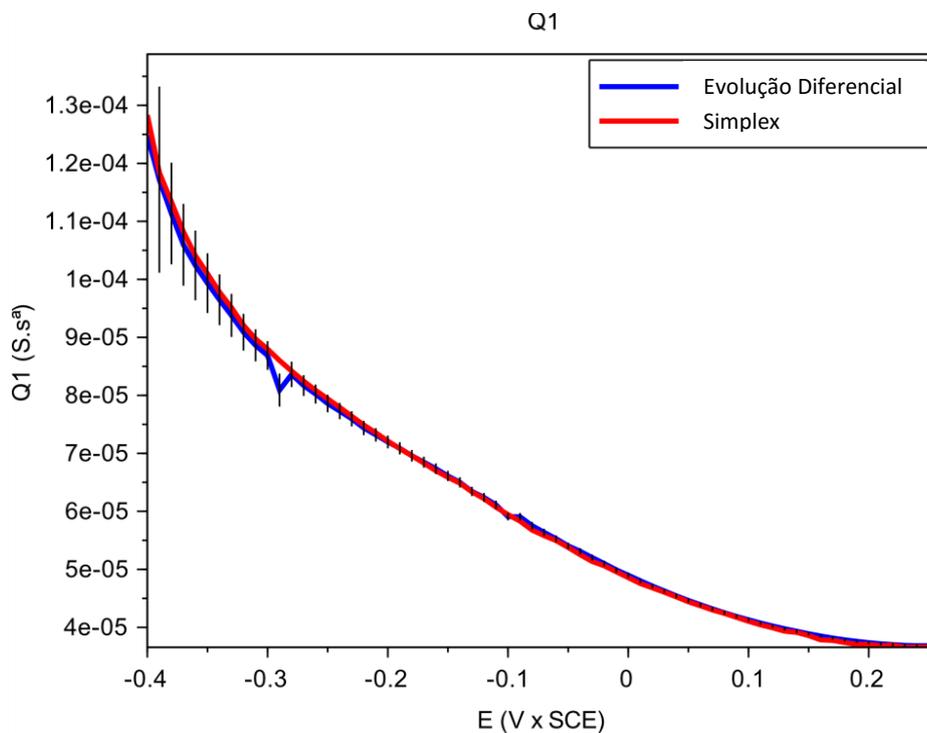
Fonte: O autor, 2016.

Figura 49 – Variação dos valores estimados para o parâmetro  $R_2$  em função do potencial aplicado.



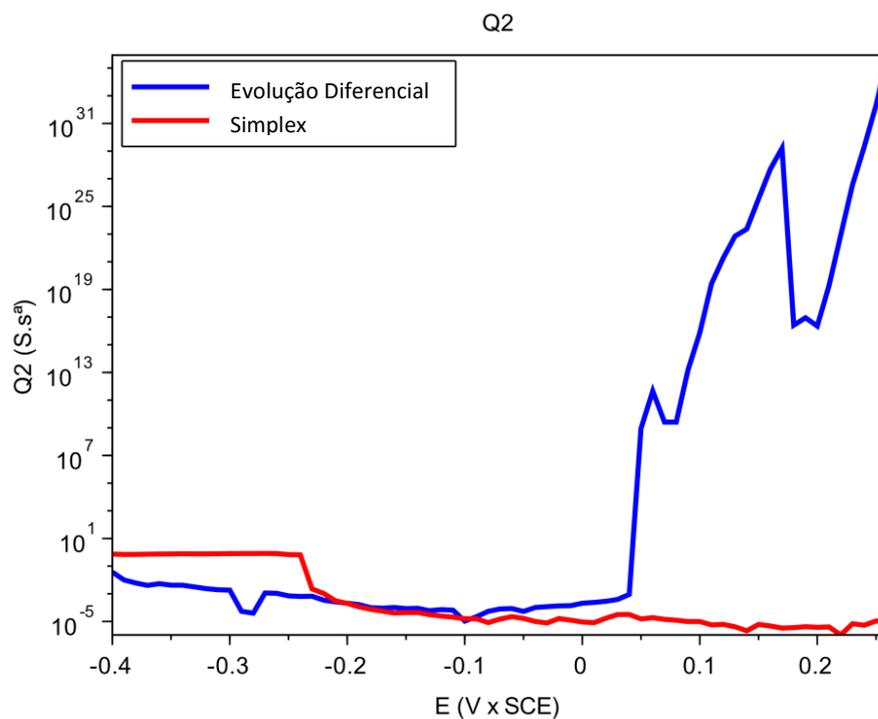
Fonte: O autor, 2016.

Figura 50 – Variação dos valores estimados para o parâmetro  $Q_1$  em função do potencial aplicado.



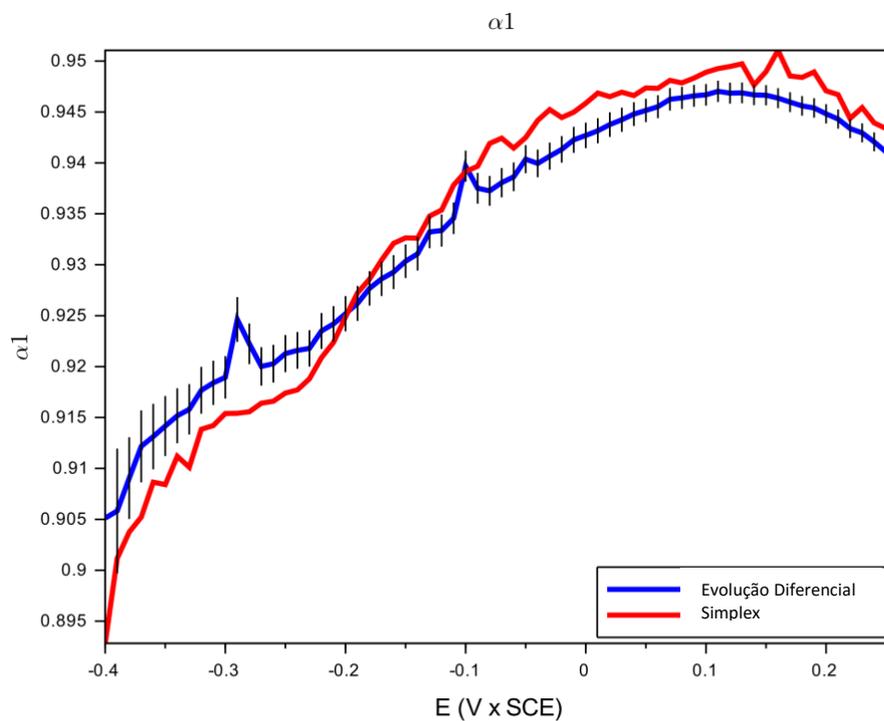
Fonte: O autor, 2016.

Figura 51 – Variação dos valores estimados para o parâmetro  $Q_2$  em função do potencial aplicado.



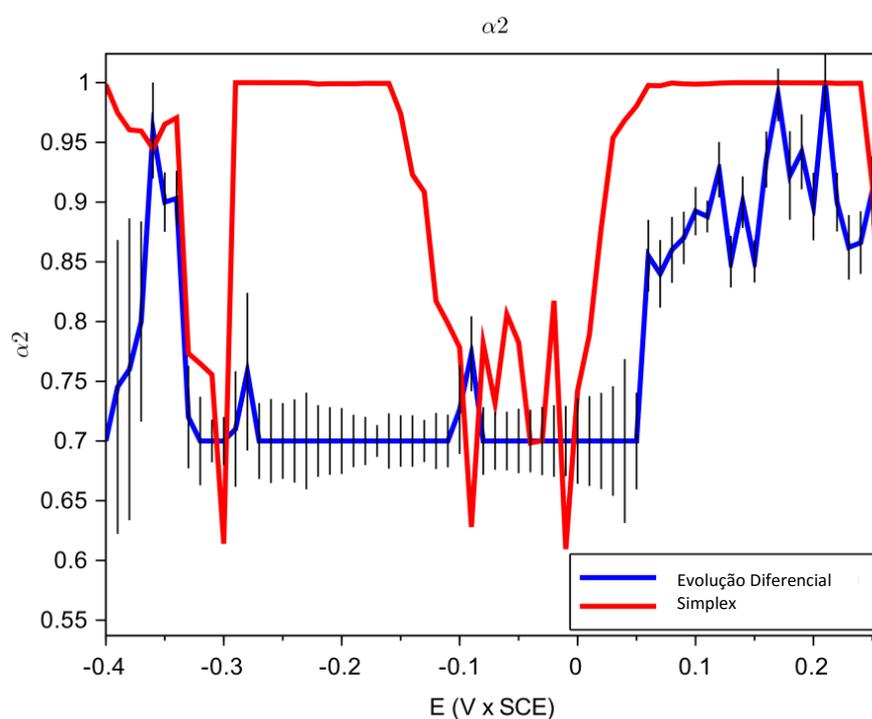
Fonte: O autor, 2016.

Figura 52 – Variação dos valores estimados para o parâmetro  $\alpha_1$  em função do potencial aplicado.



Fonte: O autor, 2016.

Figura 53 – Variação dos valores estimados para o parâmetro  $\alpha_2$  em função do potencial aplicado.

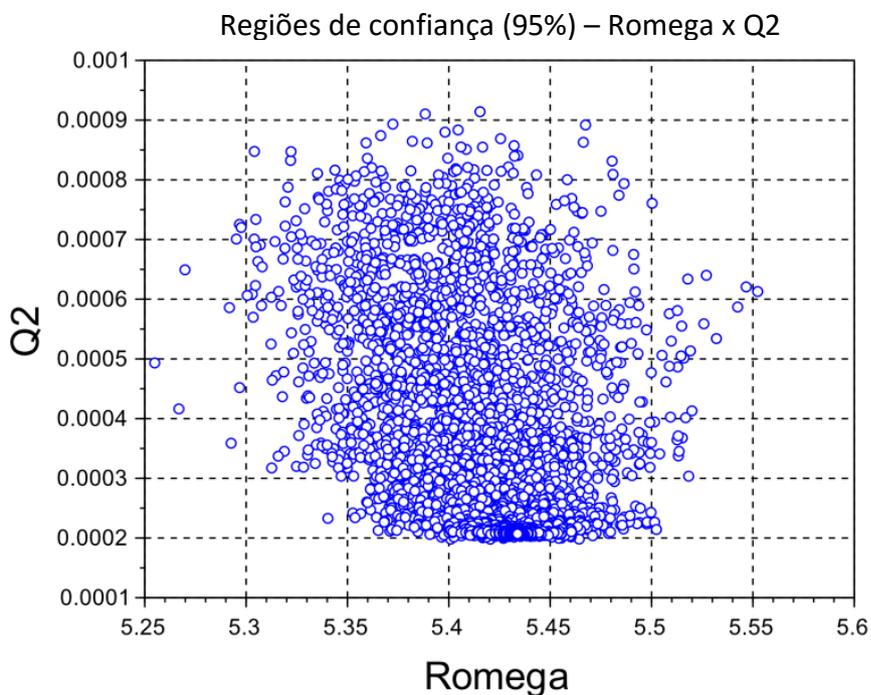


Fonte: O autor, 2016.

Por outro lado, os valores encontrados para as resistências  $R_1$  e  $R_2$  diferem bastante entre as duas metodologias. Em  $R_1$ , a diferença entre os resultados dos métodos distintos aumenta com o potencial. Já a diferença entre os valores encontrados para  $R_2$  foi tão grande que, para inseri-los na mesma figura, foi necessário colocá-los em escala logarítmica, o que tornou os intervalos de confiança imperceptíveis. O fator determinante para esta diferença é o uso de dados estacionários na função objetivo. Como visto no capítulo 3, na extrapolação do circuito equivalente para frequências muito baixas, apenas os elementos puramente resistivos do circuito produzem algum efeito em sua resposta. Neste caso, as resistências  $R_\Omega$ ,  $R_1$  e  $R_2$ , ficam, então, restritas a valores que satisfaçam a resposta estacionária. Estes parâmetros são, portanto, diretamente afetados pela nova função objetivo. Na maior parte das vezes, em estudos de corrosão, encontrar os valores corretos para as resistências em circuitos equivalentes é um dos objetivos principais do estudo, pois permite inferir diretamente sobre a cinética ocorrendo na interface metálica. Identificando-se o valor de uma resistência de transferência de carga, que faz parte de todo um sistema de reações eletroquímicas, é possível calcular a taxa de corrosão que a reação correspondente possui. Por exemplo, em [127] o objetivo é encontrar a taxa de corrosão relacionada ao decaimento de cloro em tubulações de ferro fundido por onde circula água potável. Para isso, apesar de ser necessário determinar todos os parâmetros do circuito equivalente, o elemento que realmente importa no trabalho é a resistência de transferência de carga, usada para calcular a taxa de corrosão. Como mostrado adiante, na análise de sensibilidade, as resistências são muito importantes na impedância em baixa frequência. Estimá-las sem considerar a resposta estacionária implica em valores com pouca ligação com a realidade.

Apesar de apenas os valores de  $R_\Omega$ ,  $R_1$  e  $R_2$  serem diretamente afetados pela mudança na função objetivo, os valores encontrados usando a metodologia usual para  $Q_2$  e  $\alpha_2$  também se distanciaram daqueles encontrados com a metodologia proposta. Isso acontece por que estes parâmetros são afetados indiretamente pela restrição imposta às resistências. Esta influência se mostra evidente quando as regiões de confiança dos parâmetros são analisadas. Com elas, é possível perceber a correlação real entre os parâmetros. É possível descrever a relação estatística entre todos os parâmetros do problema. Para isso, seriam necessários, calculando a combinação 2 a 2 dos 7 parâmetros deste caso, 21 figuras. Porém, apenas serão mostrados aqui aqueles de maior importância na interpretação dos resultados. A Figura 54 mostra a região de 95% de confiança entre os parâmetros  $R_\Omega$  e  $Q_2$ , no potencial -0,20 V x ECS, obtida pelo procedimento descrito na Seção 2.3.1.

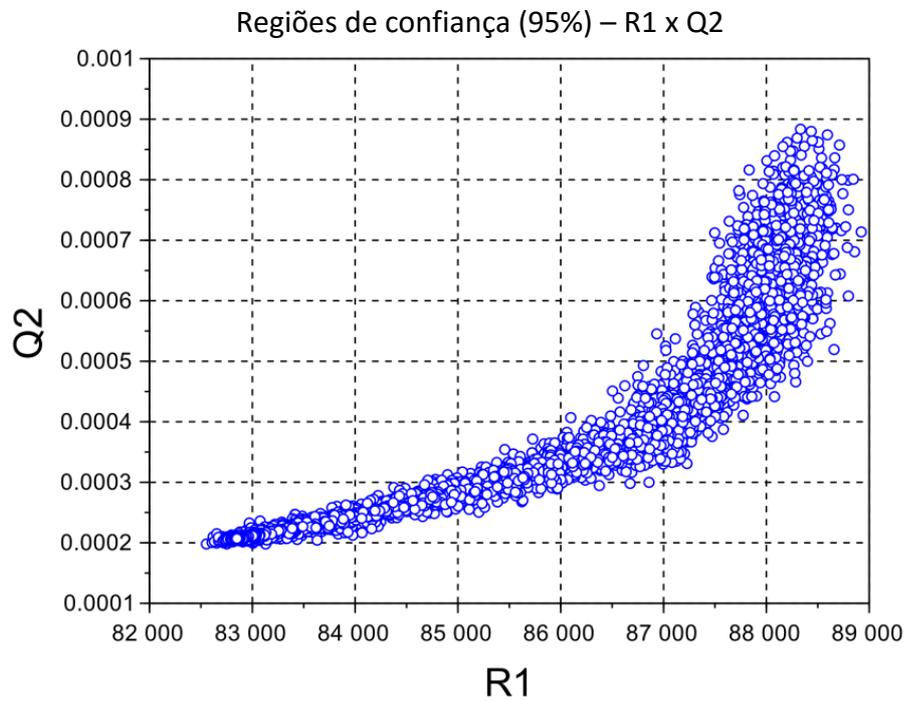
Figura 54 – Região de 95% de confiança entre os parâmetros  $R_\Omega$  [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ] e  $Q_2$  [ $F \cdot \text{cm}^{-2} \text{s}^\alpha$ ].



Fonte: O autor, 2016.

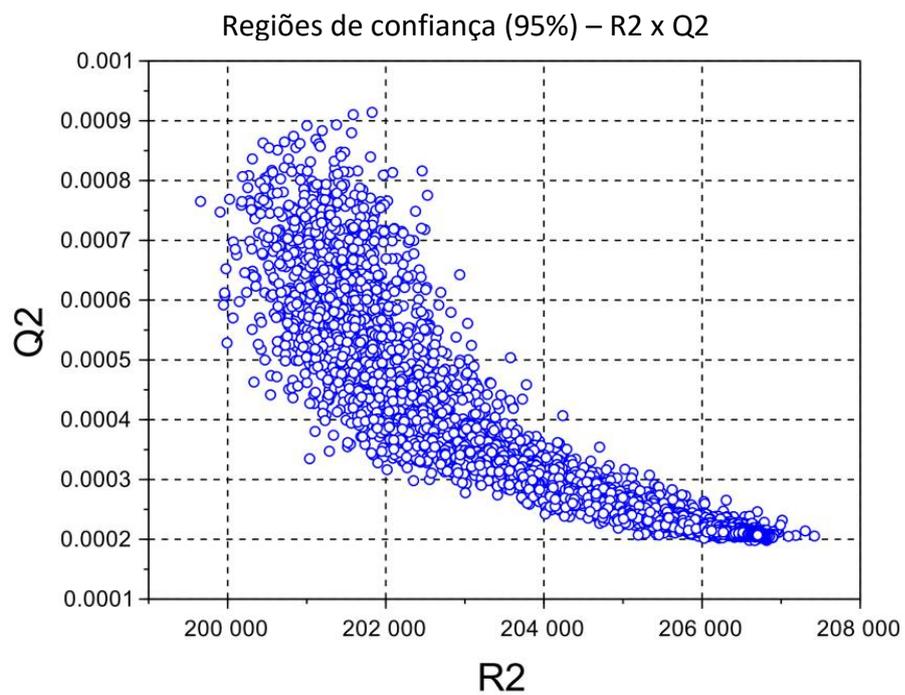
O formato quase circular da região de confiança (ou verossimilhança) mostra que os dois parâmetros,  $R_\Omega$  e  $Q_2$ , são praticamente linearmente independentes, visto que ambos podem variar sem que o outro sofra grandes restrições. Neste caso, é possível perceber por inspeção da equação do modelo, que  $R_\Omega$  é linearmente independente a todos os outros parâmetros, portanto, o de mais fácil determinação. Logo, não é o parâmetro  $R_\Omega$  que afetou a estimação de  $Q_2$ . As Figuras 55 e 56 mostram as regiões de confiança entre os parâmetros  $R_1$  x  $Q_2$ , e  $R_2$  x  $Q_2$ .

Figura 55 – Região de 95% de confiança entre os parâmetros  $R_1$  [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ] e  $Q_2$  [ $F \cdot \text{cm}^{-2} \text{s}^\alpha$ ].



Fonte: O autor, 2016.

Figura 56 – Região de 95% de confiança entre os parâmetros  $R_2$  [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ] e  $Q_2$  [ $F \cdot \text{cm}^{-2} \text{s}^\alpha$ ].



Fonte: O autor, 2016.

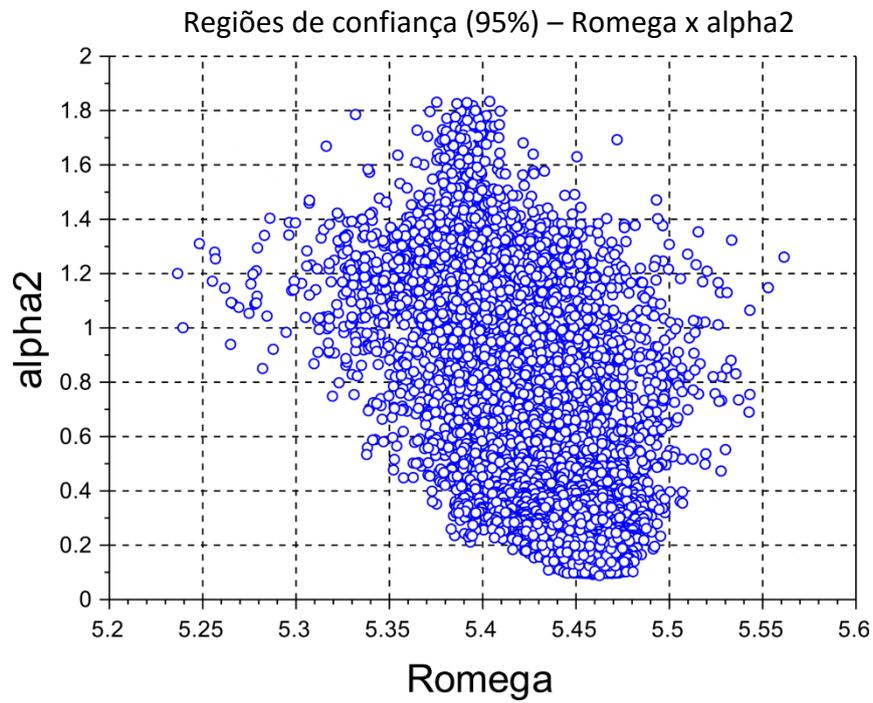
Nestes dois casos, a correlação entre  $Q_2$  e as resistências  $R_1$  e  $R_2$  fica evidente. Com respeito a  $R_1$ , o formato de elipse inclinada e distorcida indica que o modelo não é linear em relação aos dois parâmetros e que eles possuem forte correlação. Por exemplo, se o valor de  $R_1$  crescer, é necessário que o valor de  $Q_2$  também cresça, de forma que a função objetivo continue dentro da região de confiança. Já no caso da correlação de  $Q_2$  com  $R_2$ , o formato da região se distancia ainda mais de uma elipse, indicando a não-linearidade e forte correlação entre os parâmetros, sendo um, portanto, muito sensível a alterações no outro. Assim, justifica-se que os procedimentos encontrem valores diferentes para  $Q_2$ .

A mesma análise pode ser feita com relação ao parâmetro  $\alpha_2$ . Devido a uma restrição imposta na região de busca, o valor máximo de  $\alpha_2$  foi limitado a 1, de forma a garantir que se encontre uma solução fisicamente válida. Na Figura 53, fica evidente que o limite superior imposto fez com que  $\alpha_2$  se mantivesse dentro do intervalo fisicamente coerente, apesar do método aparentemente tentar ultrapassá-lo. Enquanto isso, a Evolução Diferencial foi capaz de encontrar o valor adequado dentro da região de busca, de 0,7 a 1.

As Figuras 57 a 59 mostram as regiões de 95% de confiança para  $\alpha_2$ , em relação às resistências do circuito equivalente. Conclusões semelhantes às descritas para  $Q_2$  podem ser observadas, enfatizando, assim, a importância da estimação correta dos parâmetros puramente resistivos do circuito. Ou seja, utilizar os dados estacionários na função objetivo não apenas ajuda a garantir a correspondência física dos parâmetros com a realidade, como também facilita o processo de otimização, reduzindo as regiões de busca e possíveis áreas de difícil determinação, com alta correlação entre os parâmetros.

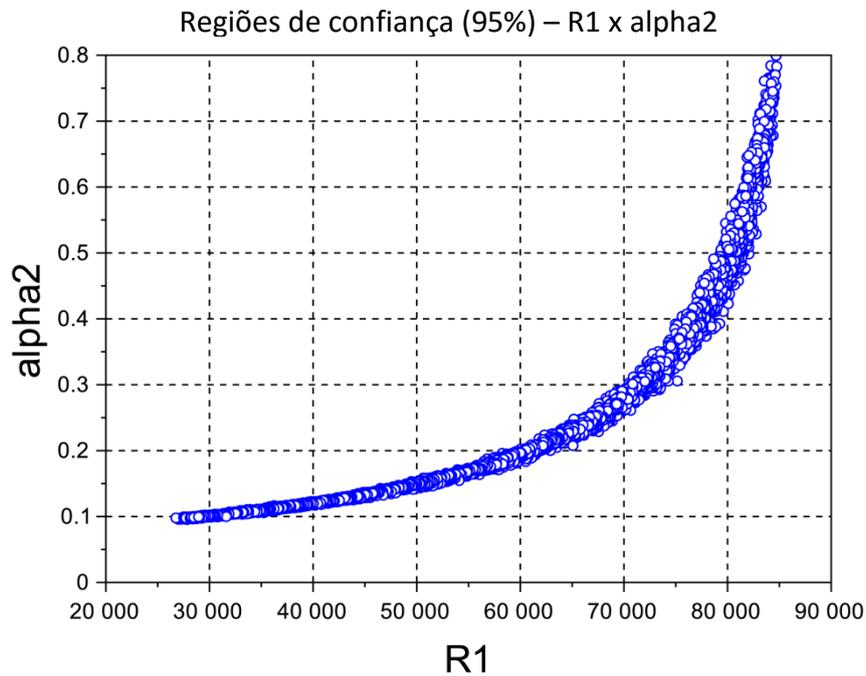
Outra situação, em que as regiões de confiança revelam informações importantes sobre as dificuldades do ajuste, é mostrada, como exemplo, na Figura 60. Nela, é possível notar a existência de diferentes regiões, cada uma seguindo sua própria distribuição, em pontos de mínimo descritos por combinações distintas de parâmetros. Neste caso, que ocorre no potencial  $-0,36 \text{ V} \times \text{ECS}$ , o aparecimento de duas regiões desconexas mostra claramente o risco de se utilizar um método determinístico no ajuste de circuitos elétricos equivalentes. A escolha do intervalo de confiança aceitável é sempre arbitrária no uso de métodos estatísticos. Assim, seria possível que se fosse usado um intervalo mais restrito, como por exemplo 90%, esta região desconexa poderia desaparecer. Porém, isso não invalida os resultados, visto que o valor de 95% é de uso muito comum e plenamente aceitável em ajuste de parâmetros.

Figura 57 – Região de 95% de confiança entre os parâmetros  $R_\Omega$  [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ] e  $\alpha_2$ .



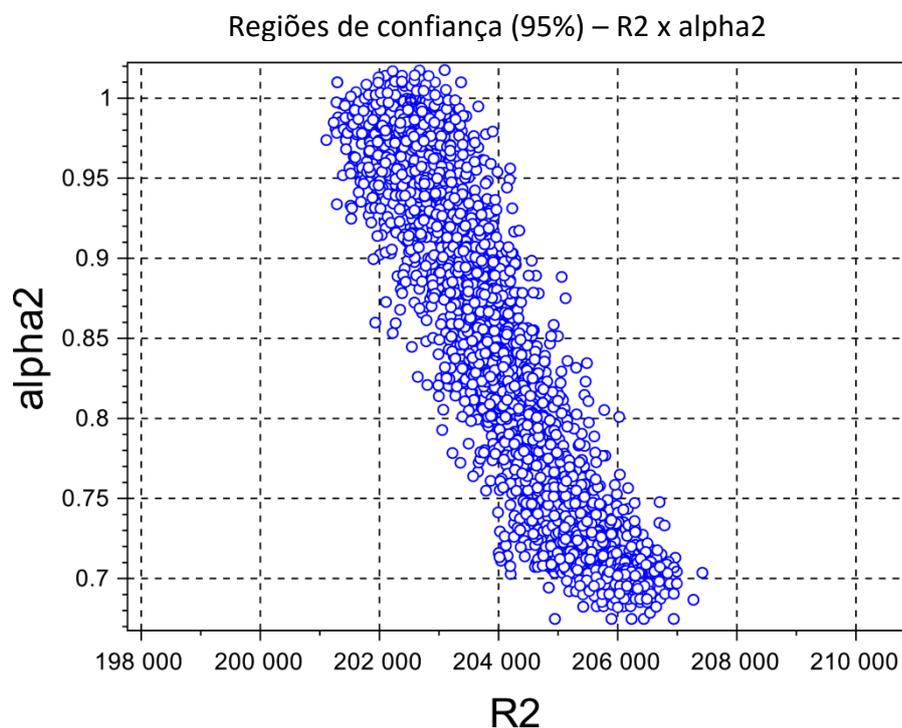
Fonte: O autor, 2016.

Figura 58 – Região de 95% de confiança entre os parâmetros  $R_1$  [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ] e  $\alpha_2$ .



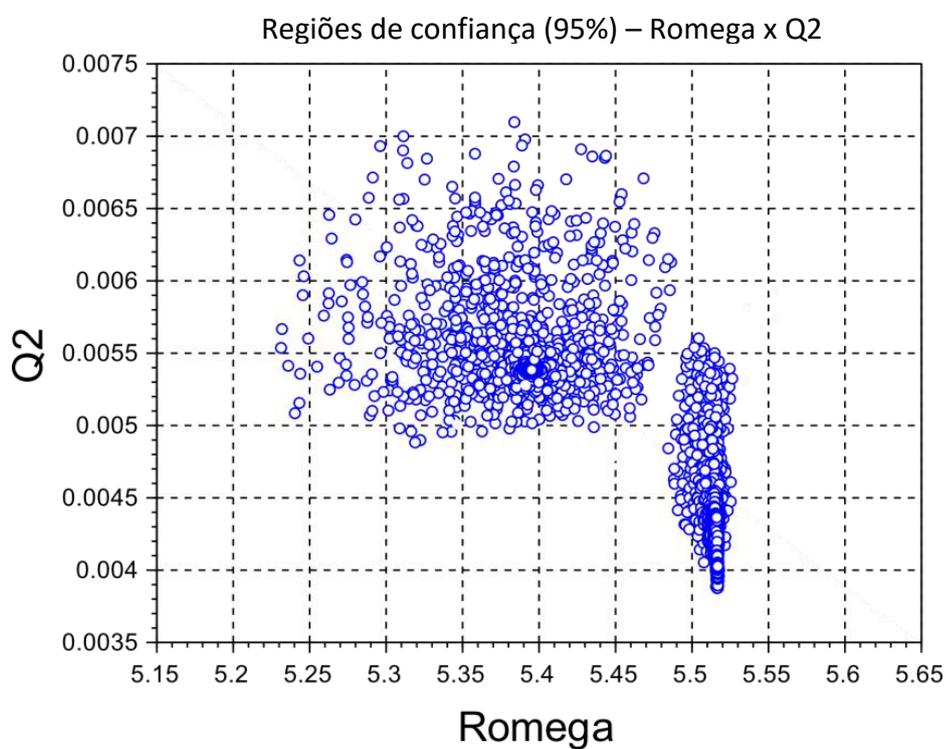
Fonte: O autor, 2016.

Figura 59 – Região de 95% de confiança entre os parâmetros  $R_2$  [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ] e  $\alpha_2$ .



Fonte: O autor, 2016.

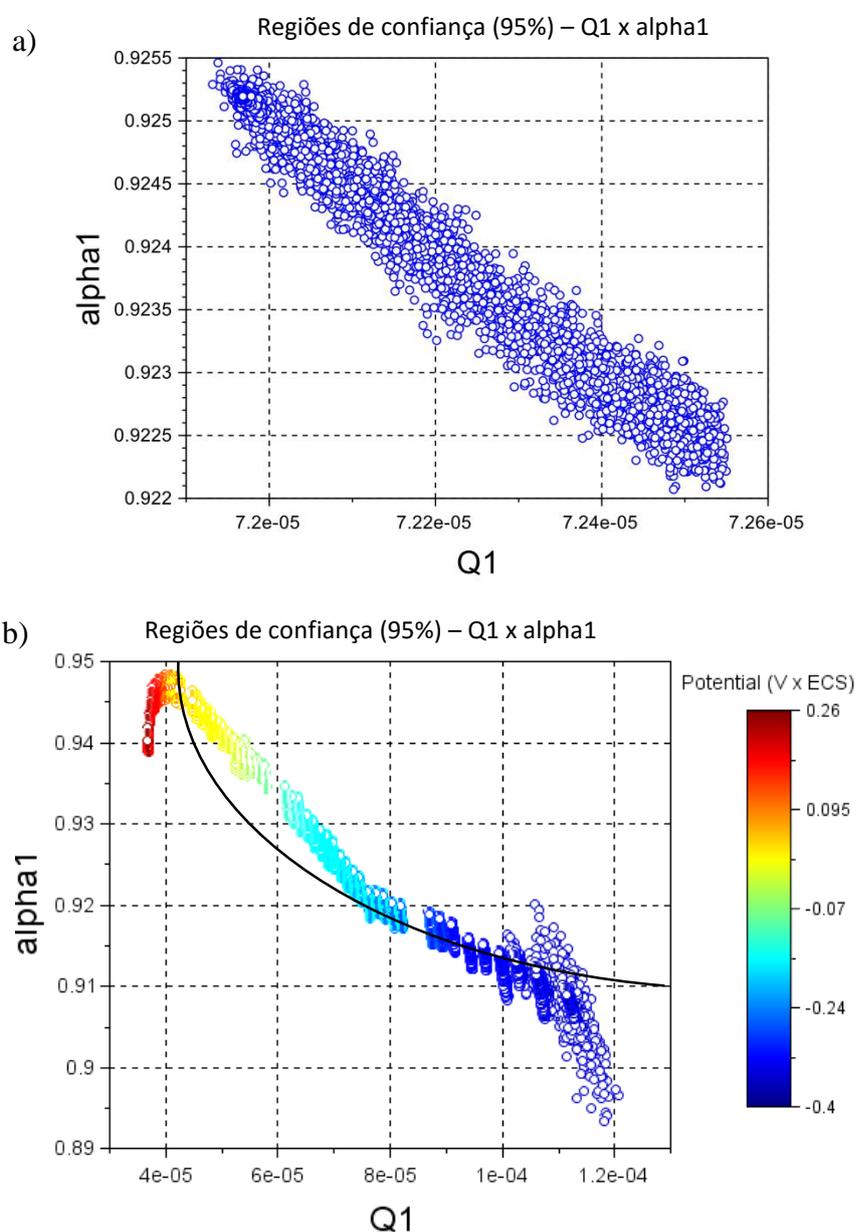
Figura 60 – Região de 95% de confiança entre os parâmetros  $R_2$  [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ] e  $Q_2$  [ $F \cdot \text{cm}^{-2} \text{s}^\alpha$ ], no potencial  $-0,36 \text{ V x ECS}$ .



Fonte: O autor, 2016.

Por fim, é interessante salientar a importância e a validade das regiões de confiança utilizadas neste trabalho. A região de confiança que descreve a relação entre os parâmetros  $Q$  e  $\alpha$  de um CPE, por exemplo, é de grande importância em sistemas eletroquímicos. A Figura 61 mostra um exemplo da relação entre os parâmetros  $Q_1$  e  $\alpha_1$ , no potencial  $-0,20\text{ V x ECS}$  do caso em estudo, e a variação das regiões de confiança dentre estes parâmetros para toda a faixa de potencial aplicado.

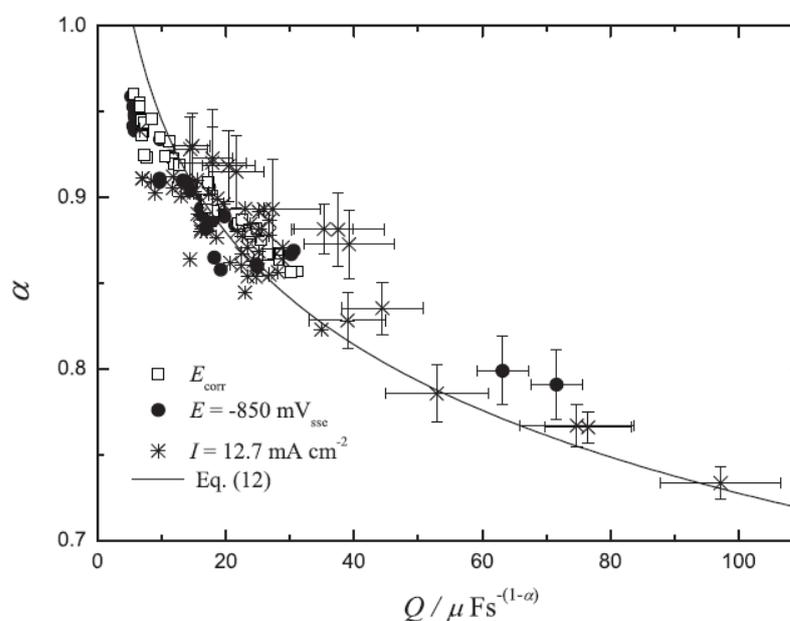
Figura 61 – Regiões de 95% de confiança entre os parâmetros  $Q_1$  [ $F \cdot \text{cm}^{-2} \text{s}^\alpha$ ] e  $\alpha_1$ , (a) no potencial  $-0,20\text{ V x ECS}$  e (b) áreas de valores para toda faixa de potencial.



Fonte: O autor, 2016.

Na Figura 61b, estão apresentados todos os conjuntos de pares de  $Q_1$  e  $\alpha_1$  para diversos potenciais estudados, juntamente com suas regiões de confiança. A utilização de um método estocástico populacional tornou possível a obtenção direta destas regiões, o que não seria possível com o emprego de um método determinístico tradicional. Nota-se que a dependência entre os parâmetros segue uma tendência semelhante à de Córdoba-Torres et al [128]. Nesta referência, é encontrada uma relação matemática entre os parâmetros  $Q$  e  $\alpha$  do CPE de um circuito de Randles clássico, desenvolvido para uma impedância com elemento de difusão a partir da expressão original de Brug et al. [96]. Na referência [128], também são encontrados, experimentalmente, resultados que seguem a tendência de correlação, como mostra a Figura 62.

Figura 62 – Relação dos parâmetros  $Q$  e  $\alpha$  do CPE obtida em [128].



Fonte: [128]

Visto que o circuito utilizado no presente trabalho não é o mesmo do de Córdoba-Torres et al, torna-se necessário estabelecer uma nova descrição matemática para a relação dos parâmetros dos CPEs aqui envolvidos, ainda não desenvolvida. Ainda assim, comparando as Figuras 61b e 62, percebe-se que os parâmetros  $Q_1$  e  $\alpha_1$  seguem uma relação parecida à mostrada em [128].

A metodologia proposta no presente trabalho permite uma análise estatística da correlação entre os parâmetros do CPE por meio, exclusivamente, do ajuste do circuito elétrico equivalente por um método populacional, como a Evolução Diferencial. Assim, o desvio-

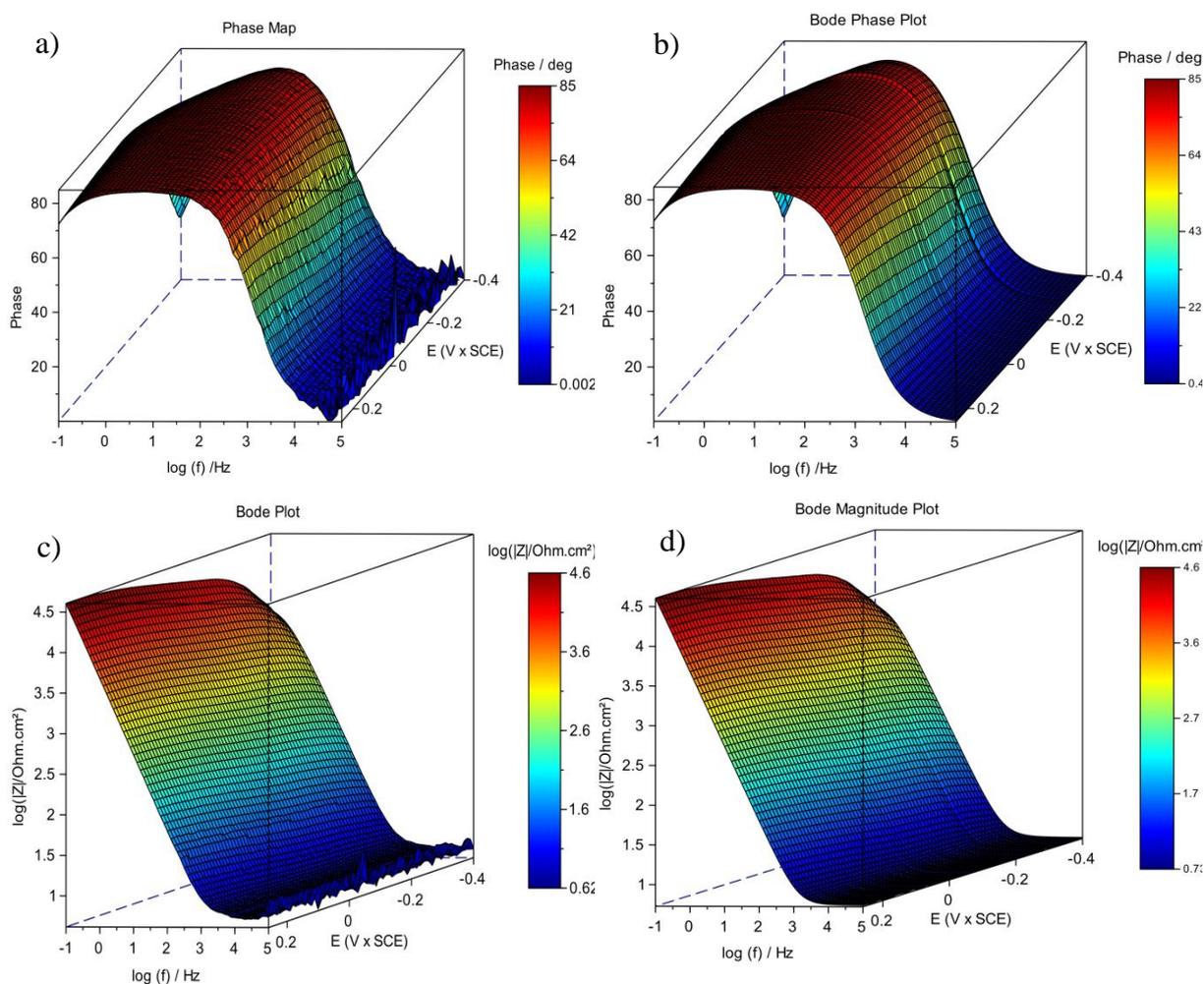
padrão da Figura 62 refere-se à dispersão experimental e, portanto, difere dos pontos das regiões da Figura 61b, que considera os valores otimizados da função objetivo utilizada.

#### 5.1.4 Problema direto – Simulações

Substituindo os valores dos parâmetros estimados no modelo matemático do circuito elétrico equivalente é possível gerar simulações numéricas da impedância. Além disso, utilizando o desenvolvimento mostrado na seção 3.3, a resposta estacionária do sistema, na forma de dados DC, também pode ser simulada com o circuito. A Figura 63 mostra, lado a lado, os dados experimentais da impedância, na forma de mapas 3D, e os dados de impedância simulados utilizando os parâmetros encontrados pela metodologia proposta, com a nova função objetivo e a Evolução Diferencial.

A representação simultânea dos diagramas de impedância para todos os potenciais em eixos tridimensionais, representando a frequência, o potencial e a impedância, respectivamente nos eixos x, y e z, torna possível uma comparação detalhada entre os dados experimentais e simulados. Percebe-se, em geral, uma ótima concordância entre os dados. Por outro lado, os dados simulados possuem uma suavidade distinta dos valores experimentais, tanto em módulo, quanto fase, para a região de alta frequência. Isso ocorre porque o modelo de circuito equivalente não reproduz os ruídos presentes na medida real, apenas os valores dados pela equação da impedância. Assim como mostram as relações de Kramers-Kronig, na Figura 44, a medição em altas frequências apresenta maior intensidade de ruído relativo.

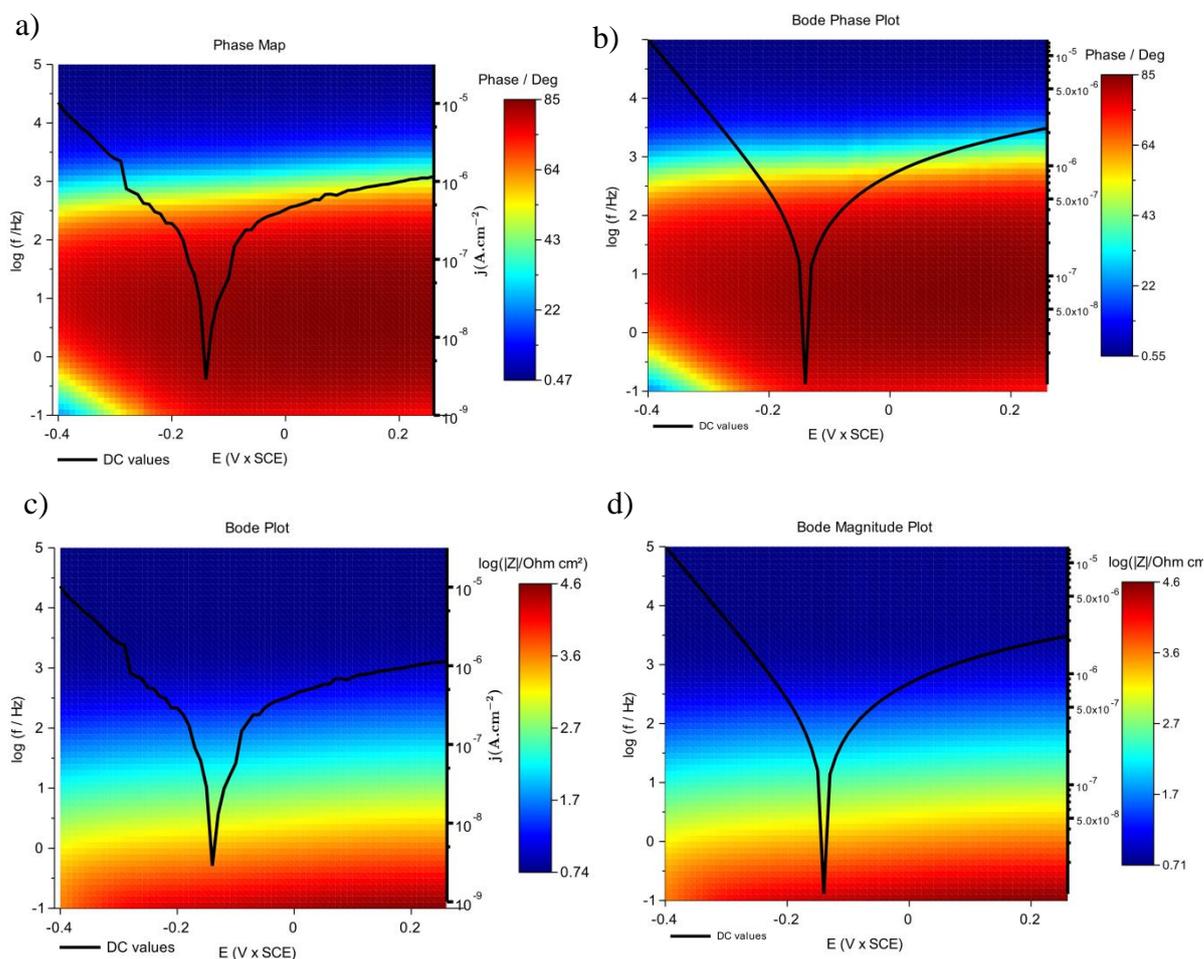
Figura 63 – Mapas 3D de impedância: (a) fase experimental, (b) simulação da fase pelo circuito equivalente, (c) módulo experimental, (d) simulação do módulo pelo circuito equivalente.



Fonte: O autor, 2016.

Apesar dos dados de impedância terem sido corretamente ajustados, isso não garante que o circuito com os parâmetros estimados seja capaz de simular os dados de corrente estacionária. Para comprovar se os parâmetros encontrados pela metodologia proposta são capazes de satisfazer esta condição, a Figura 64 mostra os dados simulados de impedância e resposta de corrente estacionária superposta, para o ajuste proposto, e os dados simulados para o ajuste tradicional, com Simplex e a função objetivo.

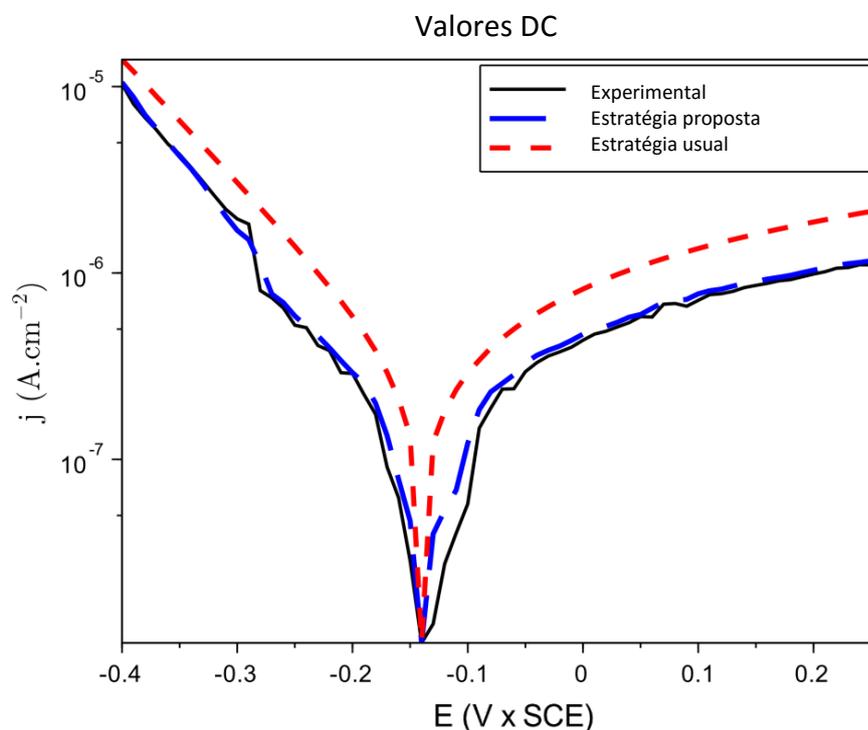
Figura 64 – Mapas 2D de impedância simulada com superposição dos dados DC: (a) fase e (c) módulo com ajuste feito usando a nova função objetivo; (b) fase e (d) módulo com ajuste feito usando a função objetivo tradicional.



Fonte: O autor, 2016.

Observa-se que os dados de impedância, representados em módulo e fase pela escala de cores na Figura 64, foram bem ajustados por ambas as metodologias, visto que se aproximam dos resultados experimentais mostrados na Figura 42. Porém, ao se utilizar o circuito para calcular a resposta estacionária, as curvas de polarização apresentam resultados significativamente diferentes. Enquanto os parâmetros encontrados utilizando a nova função foram capazes de reproduzir com exatidão a resposta de corrente estacionária, os parâmetros encontrados pela metodologia tradicional não são capazes de reproduzir estes valores. Para uma comparação mais minuciosa entre as curvas de polarização, a Figura 65 mostra os resultados simulados e experimentais em uma mesma figura.

Figura 65 – Resposta estacionária simulada pelo circuito equivalente, com parâmetros ajustados pelas duas metodologias, e os valores experimentais.



Fonte: O autor, 2016.

Assim, a utilização de mapas de impedância possibilitou que a relação entre a impedância e a resposta estacionária fosse explicitada e utilizada no processo de resolução do problema inverso. Com isso, os valores estimados para os parâmetros usando a metodologia proposta se mostram mais coerentes com a natureza do sistema, visto que não apenas reproduzem o comportamento transiente, como também são capazes de simular a resposta de corrente estacionária do sistema. Além disso, a utilização do método estocástico Evolução Diferencial proporcionou maior confiabilidade no ajuste, possibilitando a formação de regiões de confiança para os parâmetros, evitando o ajuste incorreto para mínimos locais e removendo a necessidade de se estabelecer uma estimativa inicial precisa.

Para comparação, os resultados para o importante caso do potencial de corrosão obtidos pelos dois métodos são mostrados na Tabela 7. Nota-se que principalmente os parâmetros  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $\alpha_2$  e  $Q_2$  foram sub ou superestimados pelo Simplex. Como, no potencial de corrosão, a corrente total externa é anulada pela soma das correntes anódica e catódica, não há ganho no uso da regularização se apenas neste potencial a impedância é medida. Entretanto, ainda assim, o emprego de métodos estocásticos, como a Evolução Diferencial, pode levar a

melhores resultados que métodos determinísticos como o Simplex, como indicam os valores da função objetivo mostrados na Tabela 7.

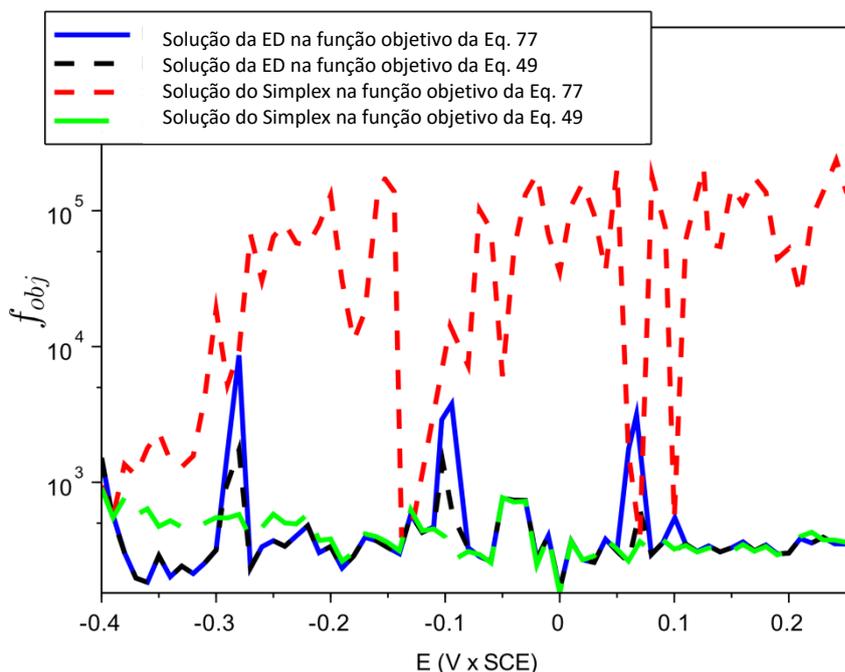
Tabela 7 – Parâmetros calculados por Evolução Diferencial e Simplex para o potencial de corrosão.

	Evolução Diferencial	Simplex	Diferença %
$R_{\Omega}$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	5,4300	5,2021	-4,20
$R_1$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	$1,3320 \cdot 10^5$	$1,2275 \cdot 10^5$	-7,85
$R_2$ [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	$3,4556 \cdot 10^5$	$3,2795 \cdot 10^4$	-90,51
$\alpha_1$	0,9311	0,9326	0,16
$Q_1$ [ $F \cdot \text{cm}^{-2} \text{s}^{\alpha}$ ]	$6,4998 \cdot 10^{-5}$	$6,4861 \cdot 10^{-5}$	-0,21
$\alpha_2$	0,7510	0,9999	33,2
$Q_2$ [ $F \cdot \text{cm}^{-2} \text{s}^{\alpha}$ ]	0,7000	0,9229	31,85
Erro da parte real [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	113,3416	129,0595	13,87
Erro da parte imaginária [ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ]	184,6692	184,3631	-0,17
$f_{obj}$	298,0108	313,4226	5,17

Fonte: O autor, 2016.

A Figura 66 mostra o comportamento das funções objetivo das equações (77) e (49), com e sem o uso de dados estacionários, respectivamente, utilizando os parâmetros encontrados pela Evolução Diferencial e pelo Simplex. Percebe-se que a Evolução Diferencial, usando a equação (77), mesmo somando o erro no desvio dos dados estacionários, resulta em valores da função objetivo semelhantes aos encontrados pelo Simplex, este último, usando apenas os dados transientes (equação 49). Quando os parâmetros encontrados pelo Simplex são avaliados pela função objetivo da equação (77), incluindo, assim, o desvio aos dados estacionários, percebe-se que o desvio aumenta significativamente, como mostra a curva verde da Figura 66. Assim, nota-se que, apesar de os parâmetros estimados pela metodologia clássica conseguirem obter boa aderência com a resposta transiente do sistema, eles não são capazes de simular coerentemente a resposta estacionária.

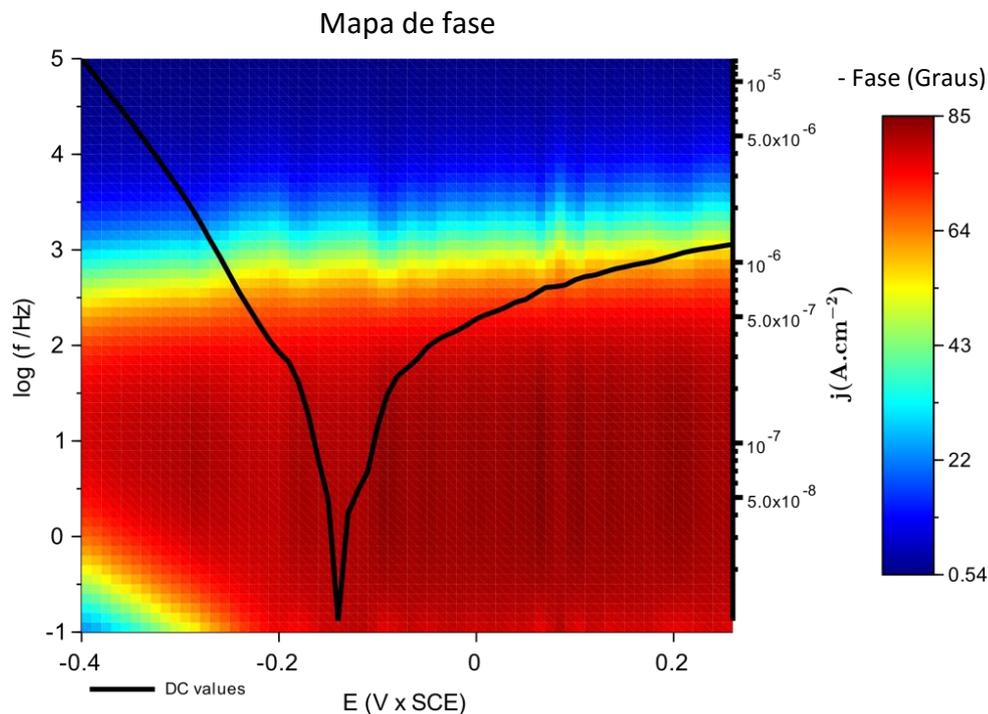
Figura 66 – Comportamento das funções objetivo das equações (77) e (49), com e sem o uso de dados estacionários, respectivamente, utilizando os parâmetros encontrados pela Evolução Diferencial e pelo Simplex.



Fonte: O autor, 2016.

Poderia-se supor que utilizar a regularização com dados da resposta estacionária no procedimento de ajuste, juntamente com um tradicional método de otimização determinístico, como o Simplex, já seria o suficiente para se obter boas simulações tanto da parte transiente quanto da parte estacionária da resposta do sistema. Com isso, reduziria-se o custo computacional e aumentaria a velocidade do processamento, além de, ainda assim, conseguir um conjunto de parâmetros com equivalência física na resposta transiente e estacionária do sistema. Porém, ao se fazer testes com este objetivo, os resultados não são satisfatórios. A Figura 67, por exemplo, mostra a simulação da impedância, sobreposta pela resposta estacionária calculada, utilizando parâmetros encontrados com a aplicação do Simplex à função objetivo da equação 77, que inclui a diferença entre as resistências de polarização experimental e simulada.

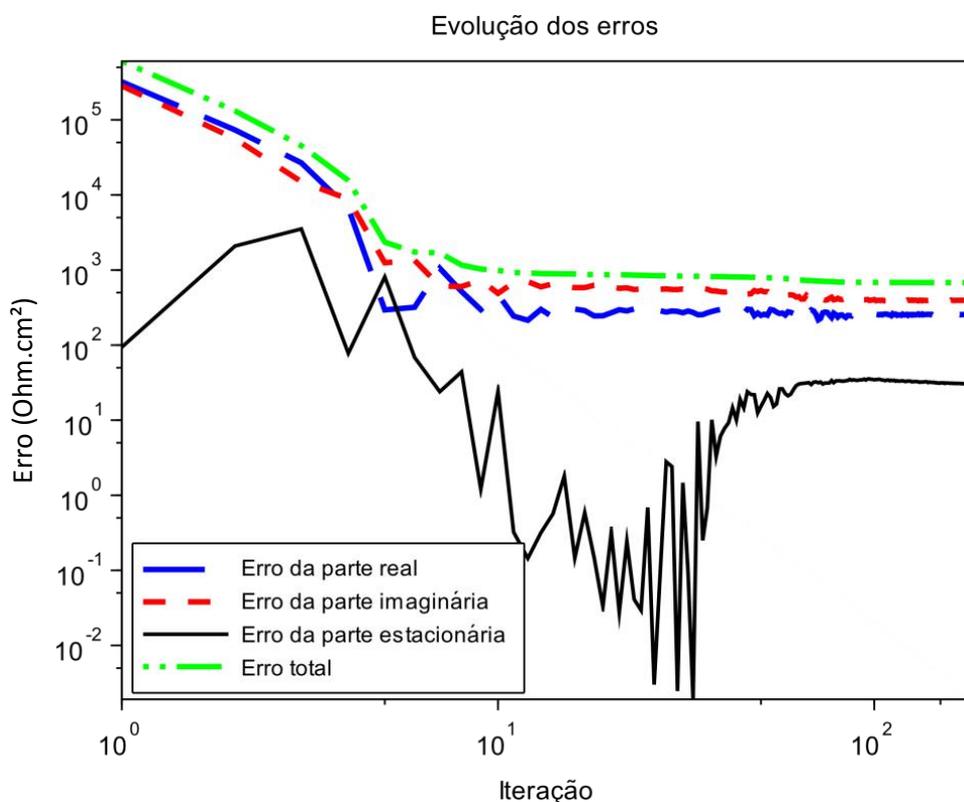
Figura 67 – Mapa de fase 2D de impedância simulada com superposição dos dados DC calculados com ajuste feito usando o Simplex com a nova função objetivo.



Fonte: O autor, 2016.

Analisando a Figura 67, percebe-se que, apesar dos dados da corrente estacionária calculada se aproximarem corretamente dos experimentais mostrados na Figura 65, o ajuste dos dados da impedância propriamente dita não foi satisfatório, na maior parte dos potenciais. Este fato é refletido na distorção encontrada nas simulações. A explicação está relacionada aos dados mostrados nos gráficos das Figuras 68 e 69. Neles, são mostradas as evoluções dos erros da parte real, imaginária e estacionária da impedância simulada, com relação à experimental, no decorrer das iterações, para ambos os métodos, no primeiro potencial aplicado.

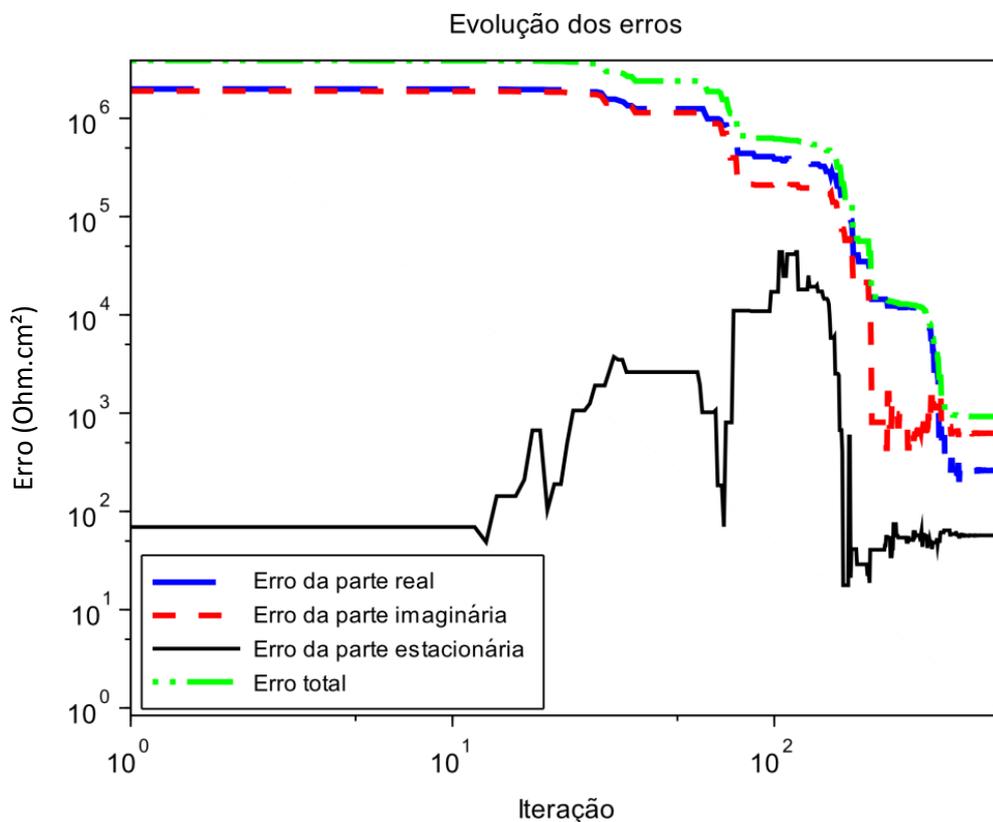
Figura 68 – Evolução da parte real, imaginária e estacionária da função objetivo proposta, com o decorrer das iterações do método Evolução Diferencial, no potencial  $-0,4 \text{ V} \times \text{ECS}$ .



Fonte: O autor, 2016.

A Figura 68 revela que, até que um valor ótimo seja encontrado para a função objetivo, a parte que compõe o erro estacionário oscila bastante. No início, alcançando valores bem altos, este erro chega até a ultrapassar o erro da parte real. Para encontrar o valor ótimo, é necessário que o método de otimização aplicado seja capaz de escapar de mínimos locais, fazendo até com que o erro aumente, quando necessário, até se estabilizar próximo ao valor correto. Um método determinístico de busca local, como o Simplex, não é capaz de fazer isso, por sua própria natureza. Assim, ao inserir os dados estacionários na função objetivo, um obstáculo a mais é colocado na resolução do problema, diminuindo as chances de um método determinístico de busca local encontrar a solução correta. A Figura 68 mostra que reduzir o erro estacionário é fácil, mas, para encontrar o resultado verdadeiro, este desvio precisa aumentar enquanto o erro transiente reduz lentamente. Já na Figura 69, é possível ver que o Simplex possui mais dificuldade para encontrar o menor valor para a função objetivo. No caso deste potencial, o resultado chega até a ser satisfatório, mas a dificuldade de encontrar o menor erro da parte estacionária é evidente.

Figura 69 – Evolução da parte real, imaginária e estacionária da função objetivo proposta, com o decorrer das iterações do método Simplex, no potencial  $-0,4 \text{ V x ECS}$ .



Fonte: O autor, 2016.

Assim, com o resultado mostrado na Figura 69, é possível concluir que apenas a adição do termo de regularização na função objetivo não é suficiente para estimar corretamente os parâmetros que correspondem a uma solução válida tanto para os dados estacionários quanto transientes. Além disso, é aconselhável o uso de um método estocástico como a ED, visto a superioridade de seus resultados, no que diz respeito à correspondência das simulações de dados transientes e estacionários com os experimentais.

### 5.1.5 Análise de sensibilidade

A Análise de Sensibilidade é uma importante ferramenta para o estudo dos parâmetros do circuito elétrico equivalente. Com os valores estimados para os parâmetros, é possível calcular seus coeficientes de sensibilidade usando a equação (61), e verificar se o

circuito realmente funciona como o esperado pela teoria. Utilizando os valores encontrados pela Evolução Diferencial, as curvas com os coeficientes de sensibilidade para a parte real e imaginária da impedância podem ser obtidas para qualquer um dos potenciais aplicados. Além disso, a faixa de frequência pode ser mais ampla que a experimental. Nesta situação, tem-se como interesse as frequências mais baixas pela correspondência com a curva de polarização, mas, também, identificar se os elementos do circuito equivalente respondem nas frequências esperadas.

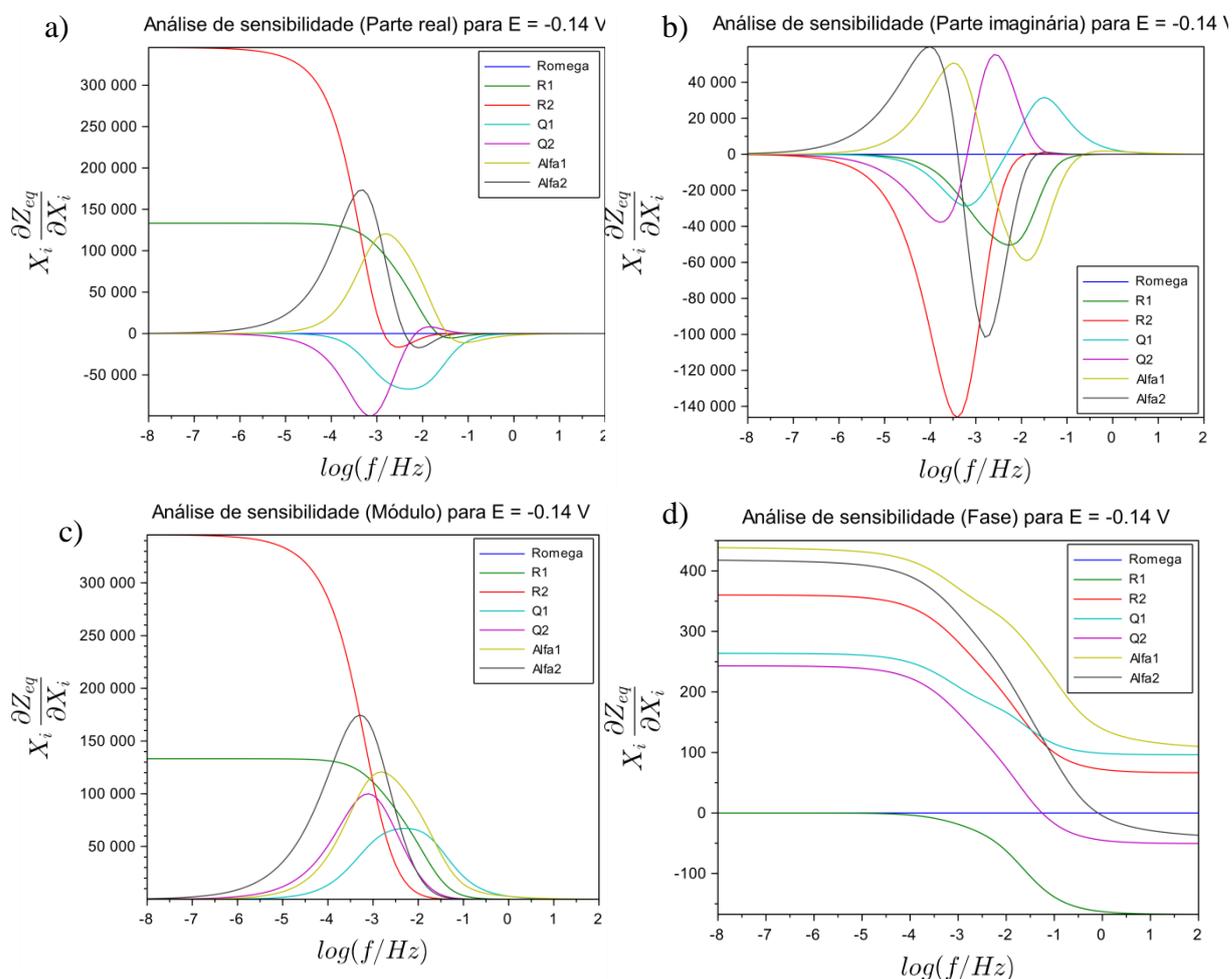
Neste caso, como os processos envolvidos são uniformes em todos os potenciais aplicados, a sensibilidade do modelo com relação a seus parâmetros não sofre grandes alterações no decorrer dos potenciais, mas apenas na variação das frequências. Para ilustrar a Análise de Sensibilidade, os coeficientes de sensibilidade são mostrados na Figura 70 para o potencial de corrosão.

Analisando os resultados dos coeficientes de sensibilidade, é possível perceber tanto na parte imaginária quanto real que a resposta do modelo é mais sensível à variação dos parâmetros correspondentes ao  $CPE_2$  em frequências baixas, enquanto a variação dos parâmetros correspondentes ao  $CPE_1$  possui o máximo de sensibilidade em frequências mais altas. Este fato está de acordo com a descrição teórica do circuito, vista na seção 3.2. Observa-se que, tanto o  $CPE_1$ , quanto o  $CPE_2$ , alcançam valores máximos de influência na resposta em faixas de frequência específicas, mais altas e mais baixas, respectivamente.

A dificuldade do ajuste dos parâmetros em altas frequências é refletida nos coeficientes de sensibilidade, visto que, nestas faixas, o circuito é pouco sensível às variações dos parâmetros. Nos resultados do ângulo de fase, os parâmetros se tornam muito dependentes uns aos outros, não se tornando o melhor fator para uso na função objetivo do ajuste. Para isso, o uso da parte real e imaginária na função objetivo revela-se, realmente, a melhor escolha, haja vista a independência entre cada curva dos coeficientes de sensibilidade.

É importante salientar que a análise de sensibilidade é feita com relação aos parâmetros e o modelo em questão, e não à função objetivo atrelada ao problema de otimização. Assim, sendo os dados da resposta estacionária parte da função objetivo, os parâmetros referentes às resistências terão mais influência no ajuste, pois definirão a resposta do modelo ao se fazer a extrapolação para baixas frequências, inferiores mesmo à frequência mínima medida (experimental). Desta forma, os valores das resistências ficam mais limitados, facilitando o ajuste dos parâmetros remanescentes.

Figura 70 – Análise de sensibilidade no potencial de corrosão.

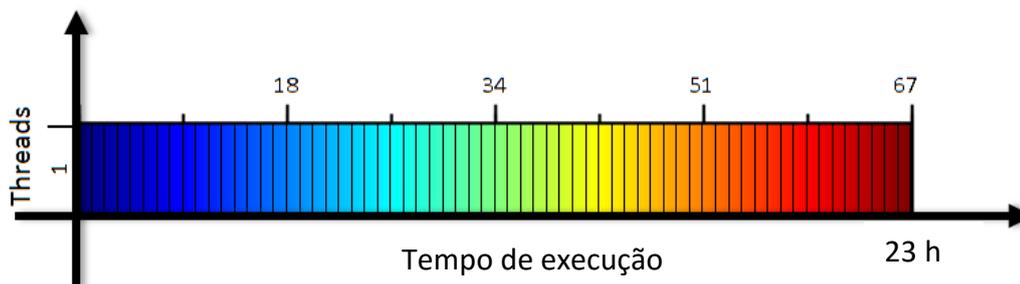


Fonte: O autor, 2016.

### 5.1.6 Paralelização

A Figura 71 mostra um esquema da execução da implementação sequencial do ajuste de circuitos em termos do tempo de execução. Nela, cada cor representa o processo de otimização em um dado potencial. A sequência considera potenciais variando do trecho catódico para o anódico. O programa foi executado no computador pessoal do autor, um notebook Dell XPS L502X, com 8GB de RAM e um processador Intel i7-2670QM 2,20 GHz de 8 núcleos, rodando Windows 7 Home Premium. Nesta execução, o processo completo terminou em, aproximadamente, 23 horas.

Figura 71 – Execução da implementação sequencial com relação ao tempo de processamento. Cada cor representa o processo de otimização em um potencial.

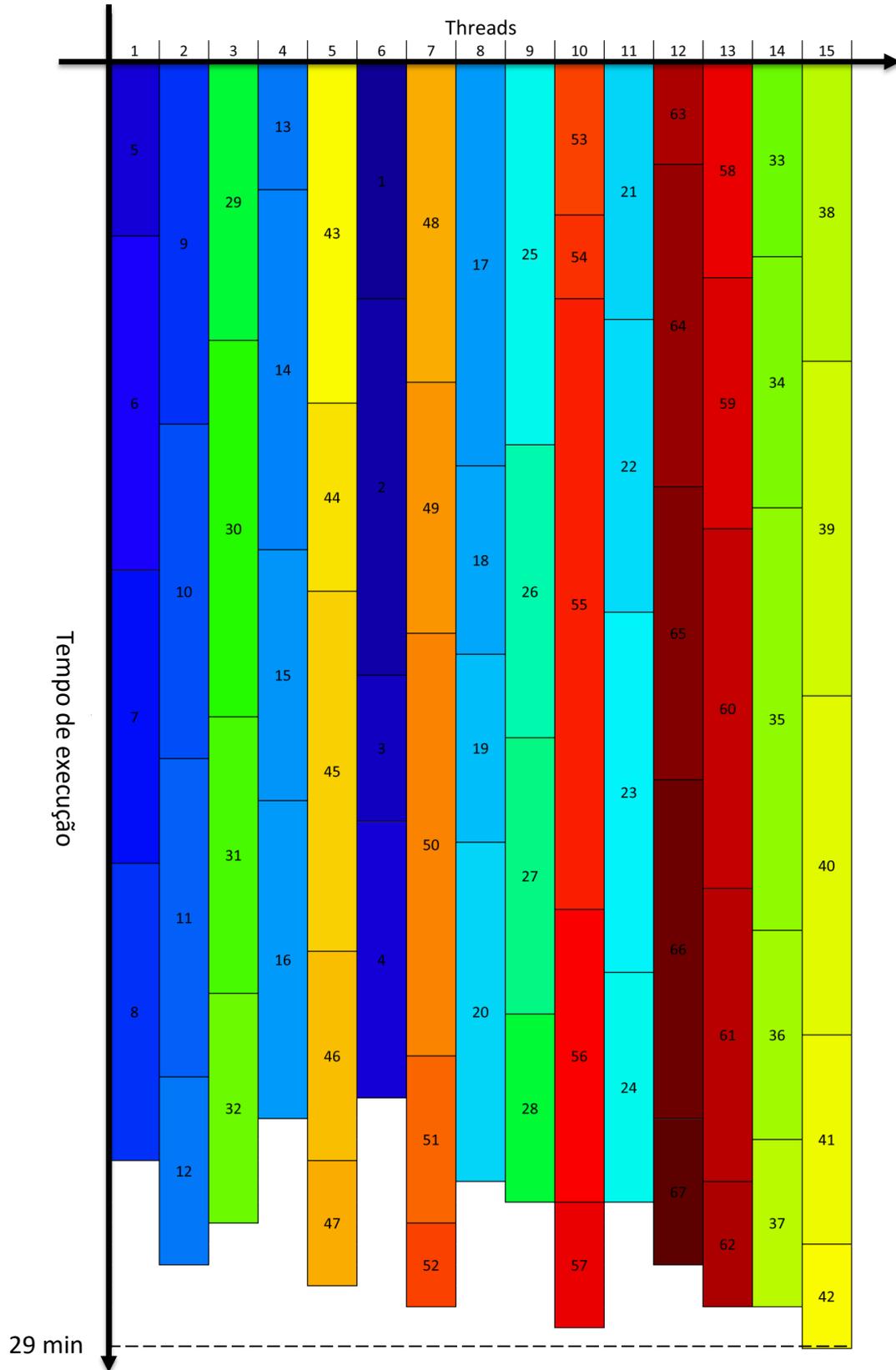


Fonte: O autor, 2016.

A implementação paralela foi executada no cluster do IPRJ-UERJ, um sistema de alto desempenho instalado e configurado em Rack Dell 44U, composto de 7 unidades servidoras PowerEdge com 2 processadores Intel Xeon E5-2620 cada, somando um total de 140 threads disponíveis para processamento de simulações computacionais. Neste caso, foi utilizado apenas um nó, e o número de threads foi limitado a 15, para que não fosse perdida a dependência entre os resultados com o potencial. Para verificar a distribuição dos processos de otimização pelas threads, foi inserida na implementação paralela uma instrução que, a cada início e fim do processamento em um potencial por uma thread, escrevesse em um arquivo o número do potencial executado. Dessa forma, foi possível construir a Figura 72, que mostra como funcionou a lógica de paralelização, em relação ao tempo de execução total. Esta execução completou o procedimento completo de ajuste do circuito elétrico equivalente em 29 minutos, tornando o algoritmo quase 50 vezes mais rápido que o original. Este fato não se deve apenas à paralelização explícita em threads, mas também à paralelização implícita do Scilab, resultante da organização das operações, de forma a aproveitar ao máximo as operações matriciais em vez de operações em variáveis simples, e, também, ao fato do nó utilizado no cluster já ser, por si só, muito mais poderoso que um computador de uso pessoal, como o do autor.

Analisando a Figura 72, também é possível perceber que a execução dos potenciais em cada thread ocorre de forma consecutiva, ou seja, a dependência com o potencial anterior é utilizada em todos os processos de otimização seguintes, fora os que são inicialmente processados pelas threads. A partir deles, todos os ajustes contarão com uma boa informação inicial, acelerando ainda mais o processo de otimização.

Figura 72 – Execução da implementação paralela com relação ao tempo de processamento. Cada cor representa o processo de otimização em um potencial.



Fonte: O autor, 2016.

## 5.2 Ajuste com transição de circuitos equivalentes

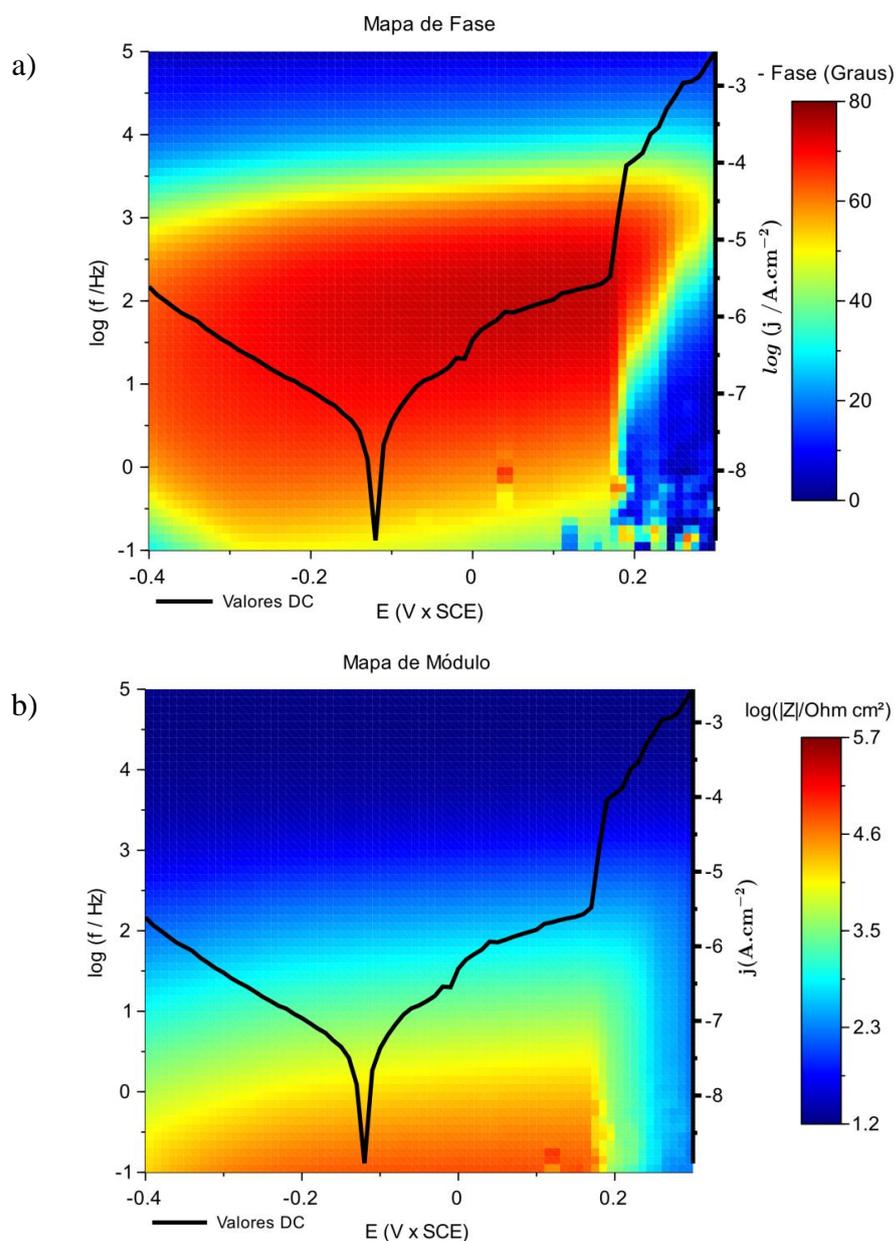
O estudo mostrado na presente seção envolve o processo de ajuste de diferentes circuitos equivalentes para diferentes faixas de potencial, descrito na seção 3.2. Neste caso, a sequência da curva de polarização potencioestática começa em -400 mV e vai até 300 mV x ECS. Nesta faixa de potencial, é possível observar a ocorrência da corrosão localizada na forma de pites, que começa a partir do potencial aplicado de 170 mV x ECS. Assim, a evolução das curvas de impedância possui uma alteração brusca após este potencial. Para este trabalho, as amostras correspondem ao aço UNS S30400. O baixo teor de molibdênio em sua composição favorece a ocorrência de pites em meios cloretados.

Dois EECs foram ajustados, cada um cobrindo uma faixa de potencial específica. Desta maneira, os dados de impedância para todos os potenciais medidos puderam ser modelados. O primeiro circuito foi aplicado para uma faixa em que o processo é uniforme, e o segundo circuito na evolução do pite. Após o pite, há uma transição suave de um circuito associado à superfície passiva para outro que se relaciona com o processo de pite. O ajuste foi feito seguindo a metodologia descrita no capítulo 3, com a Evolução Diferencial, para minimizar a diferença entre os dados experimentais e os calculados, tanto da resposta transiente quanto estacionária, para cada potencial.

### 5.2.1 Mapas de impedância

Utilizando o software EIS-Mapper, desenvolvido no presente trabalho, é possível visualizar todos os diagramas de módulo e fase coletados experimentalmente na mesma Figura 73. Nos resultados apresentados na Figura 73, percebe-se claramente que, no potencial de 0,17 V x ECS, ocorre um aumento súbito da corrente estacionária, caracterizando a formação de pites na superfície da amostra. A região catódica está relacionada à intensidade do processo catódico, visto que não há corrosão no aço e a impedância apenas reflete a intensidade do processo catódico na superfície metálica.

Figura 73 – a) Ângulo de fase e b) Módulo da impedância experimental, sobrepostos pela curva de polarização.

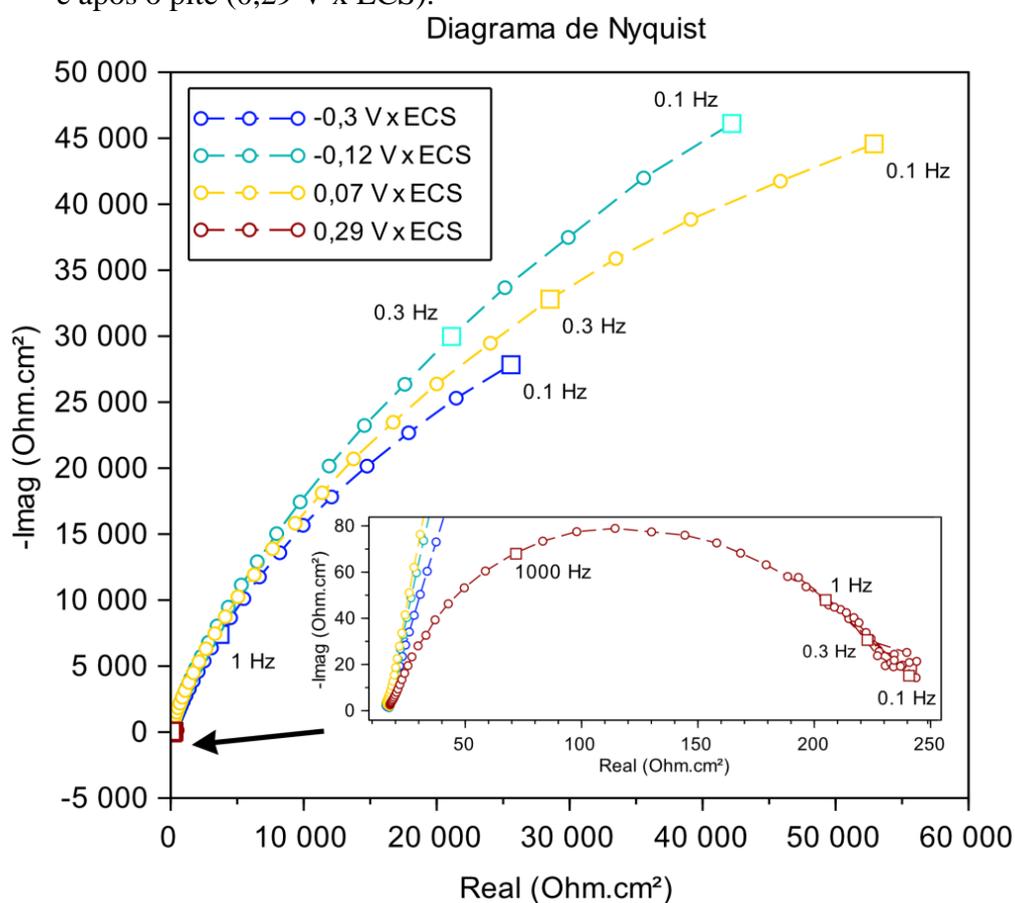


Fonte: O autor, 2016.

Para a faixa de potencial acima do potencial de pite, é possível observar uma grande presença de ruídos, em baixa frequência. Após o potencial de pite, o módulo reduz fortemente e o ângulo de fase máximo ocorre em torno de 1 kHz, com o valor de, aproximadamente,  $40^\circ$ . Além disso, o valor do módulo aumenta com o potencial, do potencial de corrosão até o potencial de pite. Os resultados mostrados na Figura 73 revelam este comportamento, com módulos e ângulos de fase maiores de acordo com o potencial. A frequência característica, por outro lado, cresce até o valor de 1 kHz, com baixo ângulo de fase.

Acima do potencial de corrosão, o filme formado no potencial anódico mostra propriedades cada vez melhores com a elevação de potencial. Esse aspecto pode ser visto no crescimento do módulo e nos maiores ângulos de fase, cujos valores máximos ocorrem em uma faixa de frequência cada vez maior. Assim, o potencial anódico melhora as propriedades do filme, mas com isso também aumenta a diferença de potencial, que é a força motriz para sua quebra. A frequência característica relacionada a um ângulo próximo a  $80^\circ$  aumenta de 50 Hz no potencial de corrosão para 100 Hz logo antes do surgimento dos pites. Após a formação dos pites, o módulo cai para abaixo de  $1 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ . Apesar da presença de ruído no ângulo de fase perto do potencial de pite, é possível perceber um arco capacitivo com baixo ângulo de fase em uma frequência característica próxima a 1 kHz, como mostra o diagrama de Nyquist na Figura 74. O ângulo de fase atinge um valor máximo entre as frequências de 10 Hz–300 Hz, no potencial de circuito aberto. Logo após o pite, o ângulo máximo passa a ter valores mais baixos, próximos a  $40^\circ$ .

Figura 74 – Diagrama de Nyquist em três potenciais: na região catódica ( $-0,3 \text{ V x ECS}$ ), potencial de corrosão ( $-0,12 \text{ V x ECS}$ ), região de passivação ( $0,07 \text{ V x ECS}$ ) e após o pite ( $0,29 \text{ V x ECS}$ ).



Fonte: O autor, 2016.

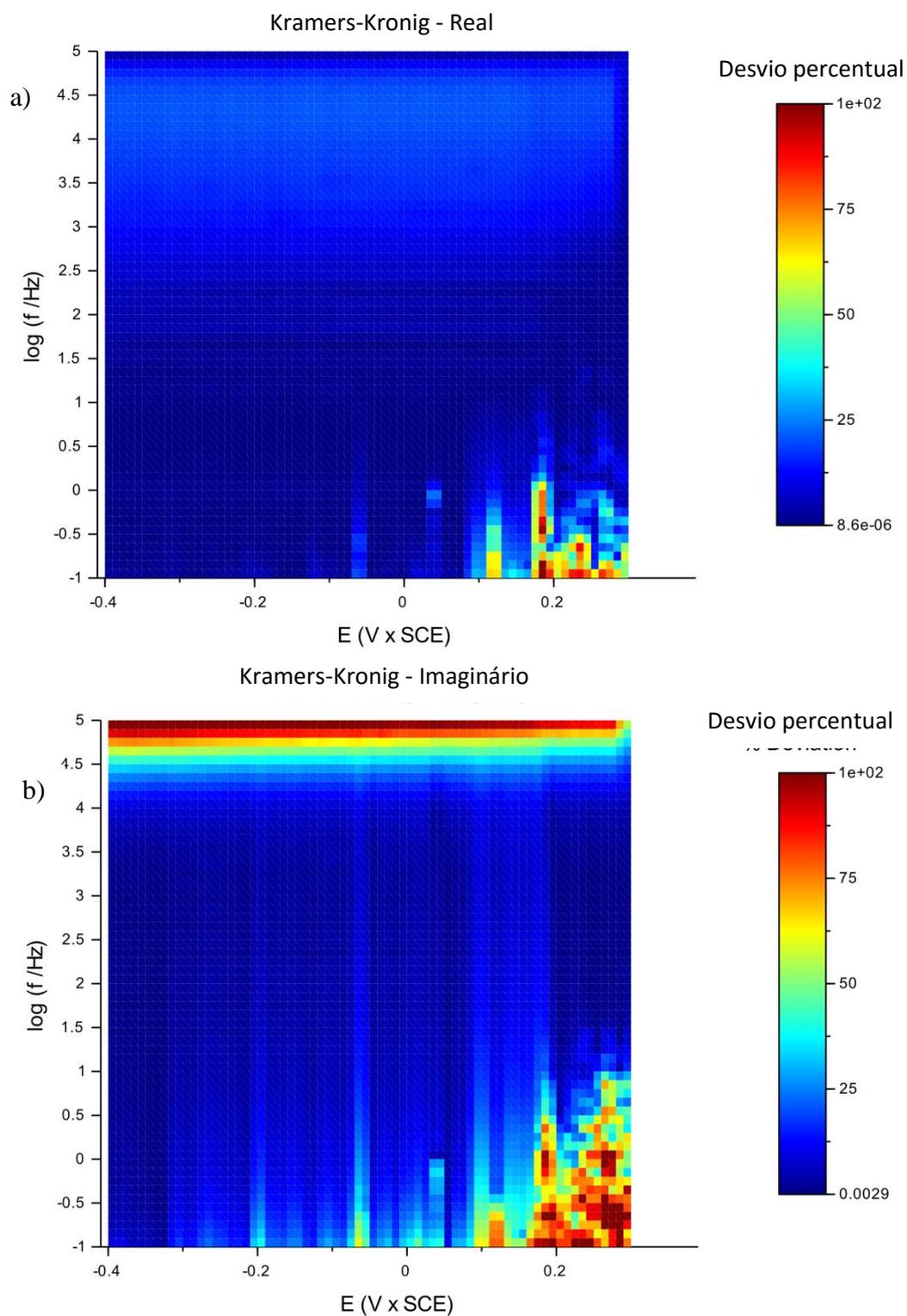
### 5.2.2 Validação dos dados experimentais

Os dados experimentais foram validados pela aplicação das transformadas de Kramers-Kronig. Como descrito anteriormente, estas relações são necessariamente verdadeiras em sistemas que respeitam as condições de linearidade, causalidade e estabilidade. Assim, seu uso é particularmente importante neste caso, para demonstrar que os dados de impedância obtidos em todos os potenciais obedecem estas propriedades. A Figura 75 mostra o desvio relativo percentual entre os dados experimentais e os previstos pelas relações de Kramers-Kronig.

O erro percentual relativo é pequeno para a maior parte do espectro. Entretanto, tanto o erro da componente real quanto da imaginária apresentam valores de maior intensidade após a formação de pites. Analisando a Figura 75, é possível notar que a maior parte dos dados respeita apropriadamente a transformada, havendo pequeno desvio do resultado esperado. Considerando todos os 4331 pontos medidos, o erro médio percentual está abaixo de 12% para a parte real, e abaixo de 27% para a parte imaginária, levando-se em consideração os pontos defeituosos de baixa frequência após o potencial de quebra (pites). Para exemplificar as transformadas de Kramers-Kronig, a Figura 76 mostra os dados experimentais e as transformadas correspondentes para três diferentes potenciais.

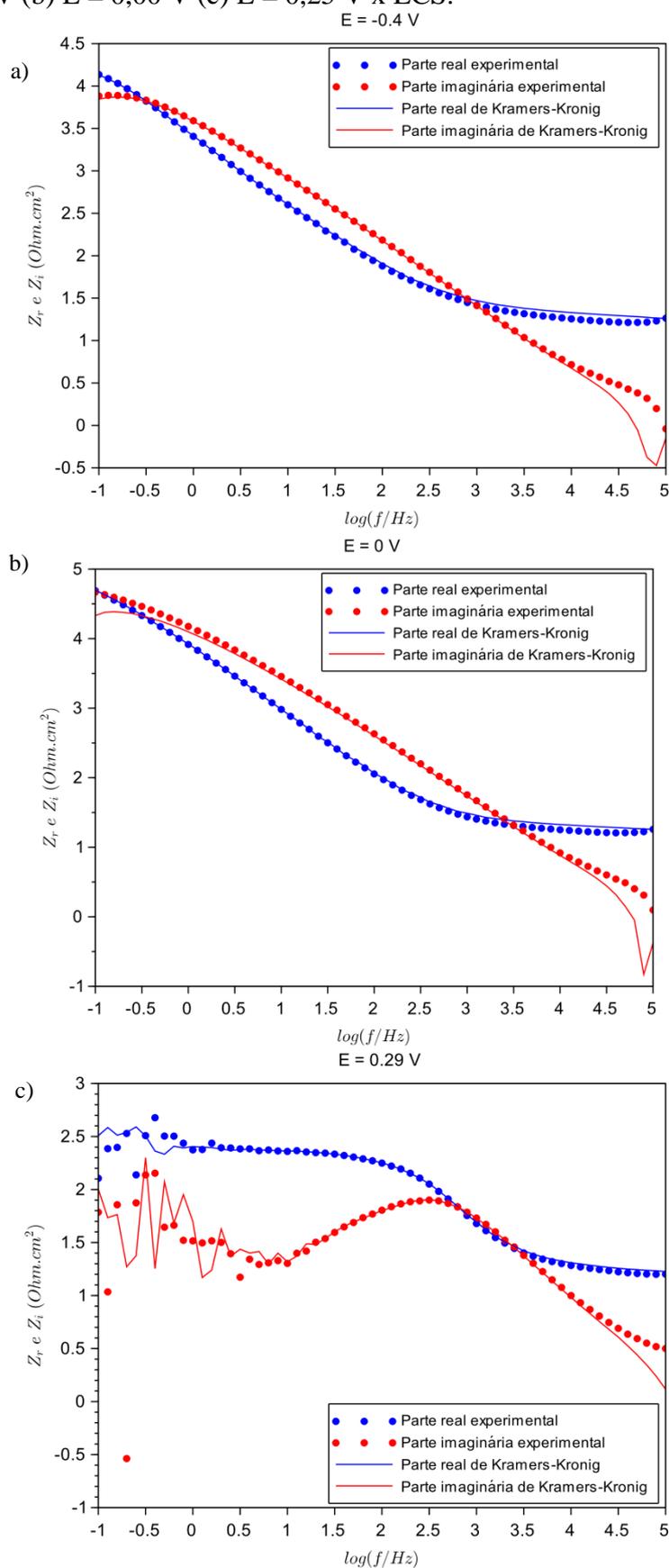
Em altas frequências, o baixo valor do módulo da impedância faz com que o erro relativo aumente. Além disso, em alguns pontos de baixa frequência, após o potencial de pite, o erro da transformada aumenta, devido ao ruído experimental associado à instabilidade da superfície. O desvio é relativamente maior na parte imaginária da impedância para frequências acima de 10 kHz. Provavelmente, a razão para isso é a baixa amplitude da parte imaginária, que aumenta o erro relativo. Outra possibilidade é a própria avaliação da transformada de Kramers-Kronig, cujos limites de integração são um problema típico, pois não existem dados experimentais mensuráveis em frequências extremas [130]. Ainda assim, os desvios relativos aqui encontrados são menores que os encontrados para dados ruidosos de EIS [122] e considerados válidos. Em geral, o erro percentual é pequeno para a maioria dos pontos medidos. Assim, este fato serve como validação do procedimento experimental de se esperar 100 segundos antes da medição em um novo potencial, a 10 mV acima. Além disso, a taxa média de varredura utilizada, por volta de 70  $\mu\text{V/s}$ , é inferior à da curva de polarização usualmente empregada para aços inoxidáveis no mesmo eletrólito [131].

Figura 75 – Parte (a) real e (b) imaginária do erro relativo de Kramers-Kronig.



Fonte: O autor, 2016.

Figura 76 – Transformadas de Kramers-Kronig para diferentes potenciais. (a)  $E = -0,40$  V (b)  $E = 0,00$  V (c)  $E = 0,25$  V x ECS.



Fonte: O autor, 2016.

### 5.2.3 Problema inverso – Ajuste de múltiplos circuitos elétricos equivalentes

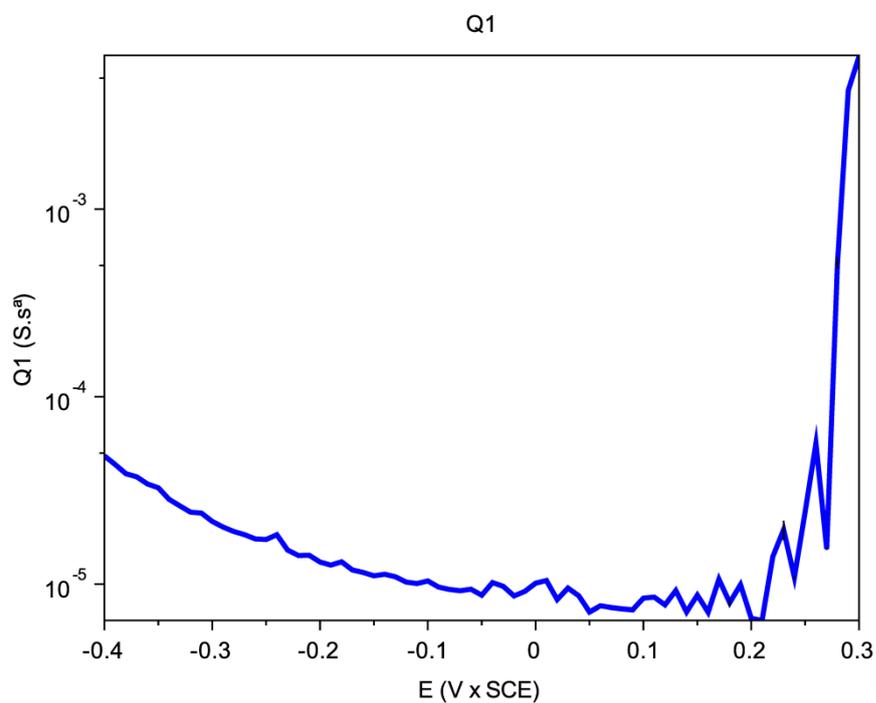
Por definição, cada elemento do circuito equivalente serve como modelo para um fenômeno físico específico do sistema de corrosão. Superada a etapa da escolha do circuito elétrico equivalente, que normalmente está a cargo de pessoas especializadas em eletroquímica, o desafio é ajustar corretamente o espectro obtido experimentalmente ao circuito mais adequado.

No caso mostrado nesta seção, a espectroscopia da impedância é aplicada numa mesma célula eletroquímica, dentro de uma ampla faixa de potencial. Como discutido na seção 1.2, o potencial aplicado pode alterar fortemente os fenômenos físicos que ocorrem no eletrodo. Deste modo, um único circuito equivalente não é suficiente para representar todo o comportamento da impedância obtido em diversos potenciais, quando há clara mudança dos processos na interface. Torna-se, então, necessário ajustar diferentes circuitos equivalentes aos dados de impedância obtidos em todos os potenciais aplicados. Para isso, duas faixas principais de potencial foram identificadas, onde, claramente, ocorrem diferentes fenômenos eletroquímicos.

Com o objetivo de modelar os dados de impedância, o comportamento eletroquímico foi dividido em processos de corrosão uniforme e localizado. O comportamento uniforme envolve as regiões catódica, próximas ao potencial de corrosão, e as regiões de passivação. Para a faixa de potencial após o pite, um circuito diferente foi utilizado, considerando uma conexão em paralelo entre o circuito usado na faixa anterior, relacionado à área de passivação restante, e a área onde ocorrem as reações devidas aos pites. Os circuitos utilizados, assim como a metodologia de ajuste, foram os propostos na seção 3.2.

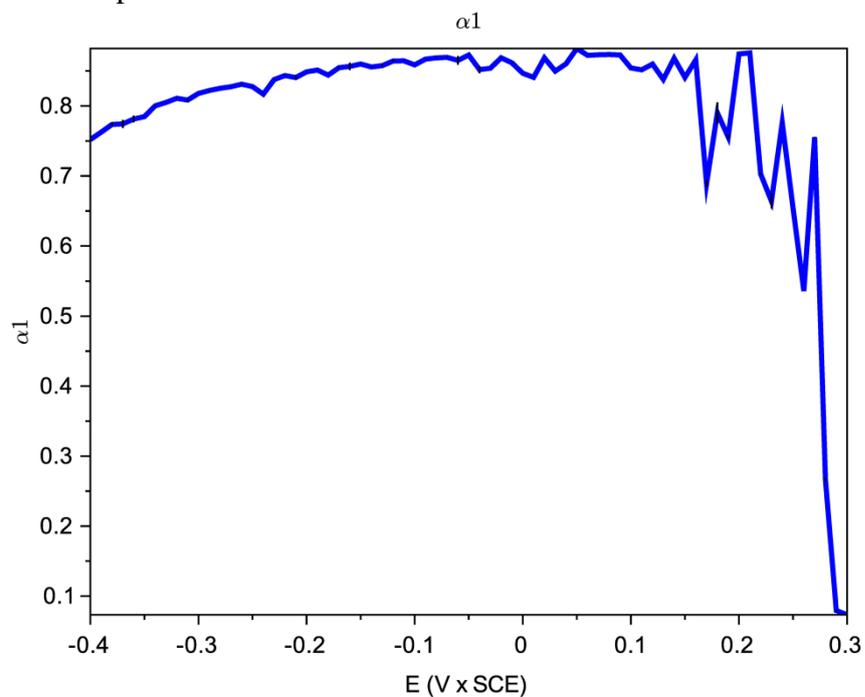
Os parâmetros a serem estimados são  $R_{\Omega}$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $\alpha_1$ , e  $\alpha_2$  para todos os potenciais, e  $C_{pit}$ ,  $R_{pit}$ ,  $W$  e  $n$  apenas para os potenciais acima do potencial de pite. Os dados de entrada do modelo são o potencial aplicado, as frequências angulares  $\omega$  e a saída é a impedância, com partes real e imaginária. Alguns dos parâmetros estimados podem ser vistos nas Figuras 77 a 80. Ressalta-se que em todas essas figuras a barra de erro da medida está presente, mas, dependendo das escalas, a barra pode ficar pequena e não aparecer na figura. A barra de erro pode variar em cada potencial aplicado, pois ela é estimada a partir da matriz de variâncias e covariâncias, seguindo a aproximação mostrada na equação 51.

Figura 77 – Evolução dos valores estimados para o parâmetro  $Q_1$  em função do potencial aplicado.



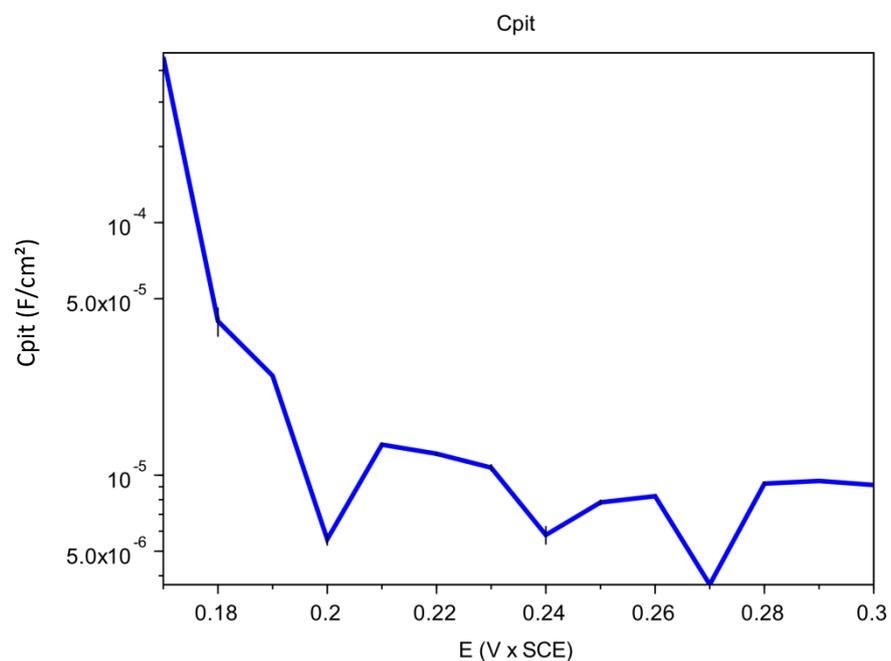
Fonte: O autor, 2016.

Figura 78 – Evolução dos valores estimados para o parâmetro  $\alpha_1$  em função do potencial aplicado.



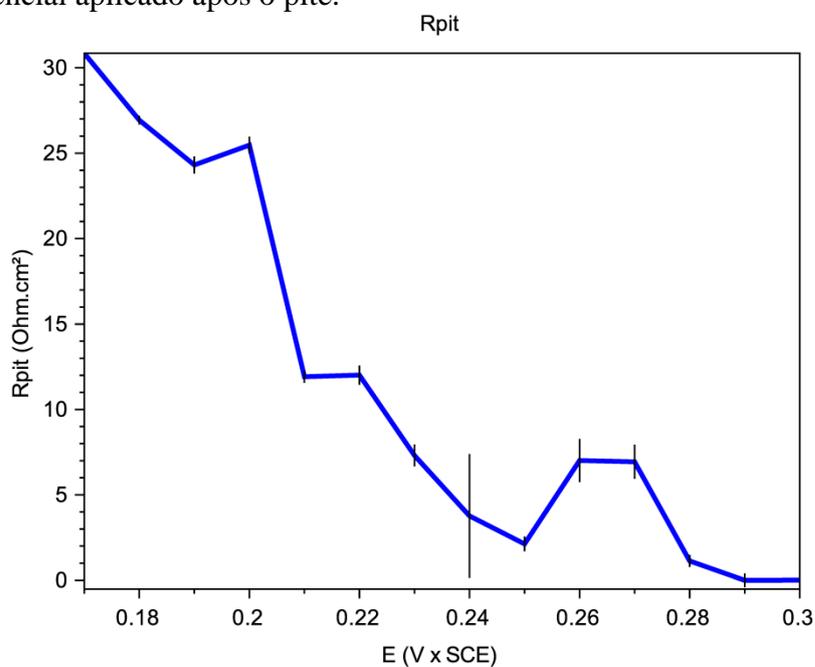
Fonte: O autor, 2016.

Figura 79 – Evolução dos valores estimados para o parâmetro  $C_{pit}$  em função do potencial aplicado após o pite.



Fonte: O autor, 2016.

Figura 80 – Evolução dos valores estimados para o parâmetro  $R_{pit}$  em função do potencial aplicado após o pite.



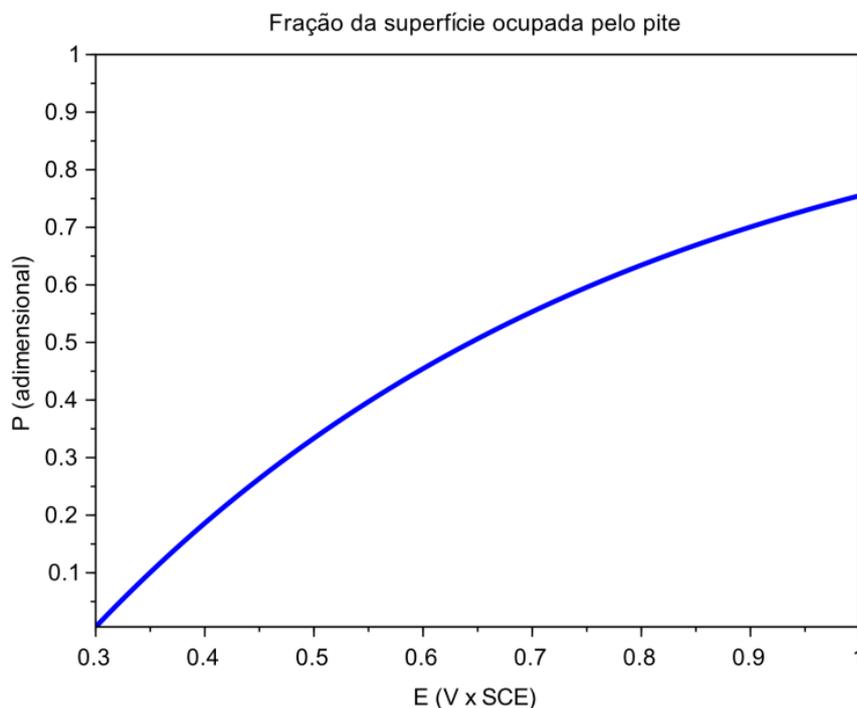
Fonte: O autor, 2016.

No total, 11 parâmetros foram estimados para os circuitos equivalentes deste trabalho. Analisando a evolução dos valores destes parâmetros com o potencial, é possível perceber como o potencial os afeta. Por exemplo, o parâmetro  $Q_1$ , do elemento  $CPE_1$ , que está relacionado com a capacitância do filme de passivação, tem seu valor reduzido de acordo com a elevação de potencial, até o potencial de pite. Após este potencial,  $Q_1$  cresce abruptamente. Por outro lado, o parâmetro  $\alpha_1$  aumenta lentamente, o que significa a evolução de um comportamento puramente capacitivo no CPE. Assim, na região de passivação, o aumento de potencial produz um filme com comportamento próximo ao de uma capacitância. Esta tendência se altera com o pite, quando  $\alpha_1$  cai fortemente e alcança valores muito baixos, fora do intervalo considerado consistente pela literatura, entre 0,7 e 1 [128]. Para o CPE, este caso se aproximaria de um componente puramente resistivo. Após o potencial de pite, o parâmetro  $Q_1$  aumenta rapidamente diversas ordens de grandeza, indicando uma baixa resistência causada pelo dano ao metal. Nessa mesma faixa de potencial,  $\alpha_1$  cai para baixos valores, ficando abaixo do admissível para se considerar o CPE um modelo correto. Segundo Nogueira [129], valores de alfa inferiores a cerca de 0,7 indicaria que o CPE já não constitui um modelo aceitável para os processos interfaciais, ainda que os valores ajustados reproduzam bem os dados experimentais. Esse fato indica que, nesta faixa de potencial, o circuito ajustado anteriormente já não possui mais analogia física com o fenômeno que está ocorrendo, no caso, predominantemente as reações no pite. Este é um dos resultados que motivam novas investigações. O resultado mostra que, de fato, o modelo utilizado precisa ser alterado com o potencial, e que não existe um único circuito que descreva um sistema, que funcione em qualquer potencial aplicado.

Além disso,  $R_{pit}$  diminui com o aumento de potencial, e, com isso, a corrente estacionária aumenta rapidamente, como mostrada na curva de polarização. O decaimento da capacitância do pite  $C_{pit}$ , mostrado na Figura 79, indica que o tamanho da cavidade do pite está aumentando com o aumento de potencial, fazendo com que suas paredes se tornem mais distantes, de forma a reduzir a capacitância envolvida no processo de corrosão localizada.

A estimativa da fração da área em função do potencial pode ser visto na Figura 81. Essa figura é simplesmente a estimativa da Eq. (70) para  $K = 2,0 V^{-1}$ .

Figura 81 – Fração da superfície ocupada por pites.



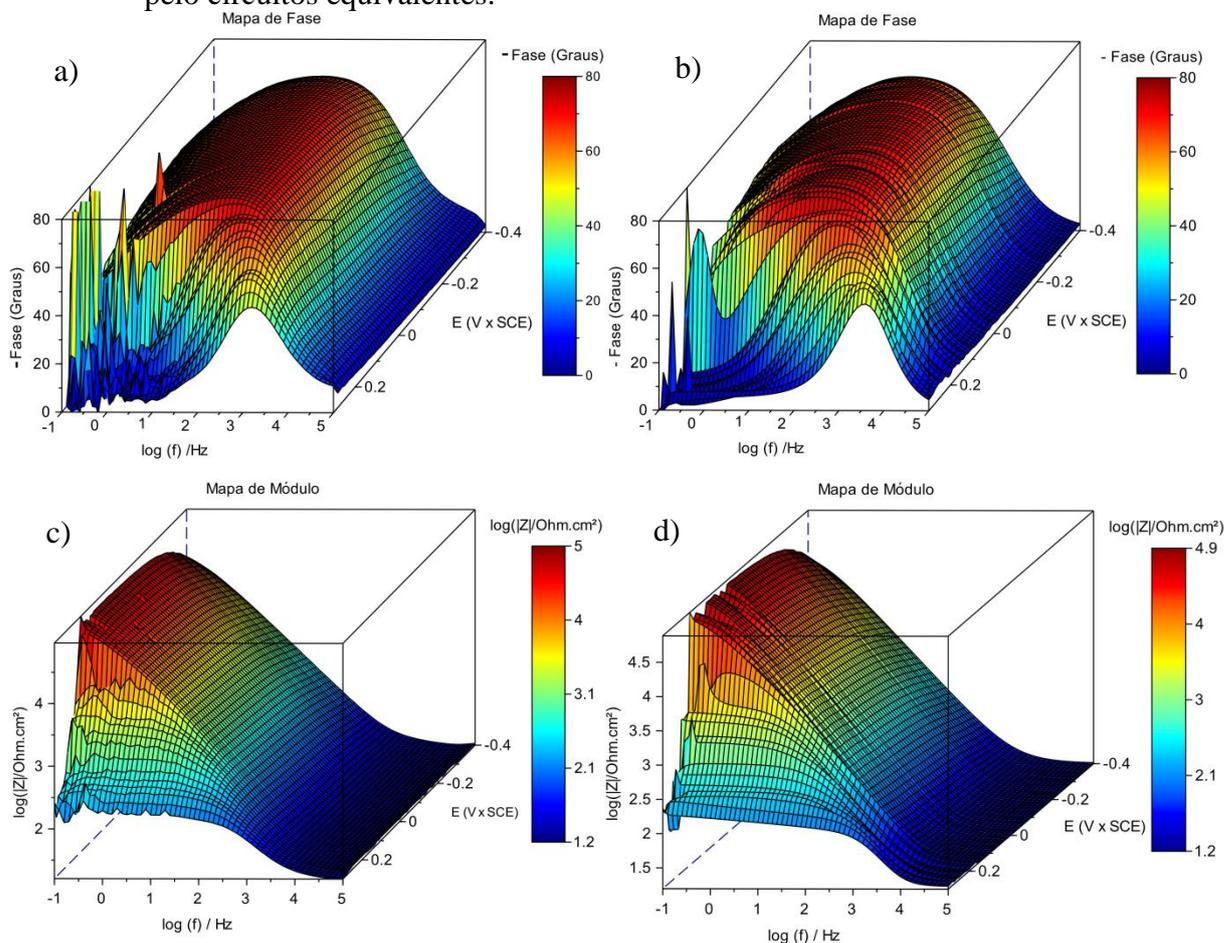
Fonte: O autor, 2016.

#### 5.2.4 Problema direto – Simulações

Com o circuito equivalente ajustado corretamente para cada potencial, é possível calcular as simulações de impedância e corrente estacionária para o sistema eletroquímico. Para isso, os parâmetros encontrados são substituídos nas equações que traduzem a impedância do modelo, e as frequências e os potenciais medidos são inseridos como entrada, para cada potencial. A Figura 82 mostra, lado a lado, os dados de impedância experimentais e simulados, representados na forma de mapas 3D de impedância.

As simulações possuem boa correspondência aos dados experimentais, exceto quanto às regiões com excesso de ruído, especialmente em baixas frequências em potenciais próximos ao de pite. A transição entre os circuitos equivalentes se mostra bem sucedida para modelar os fenômenos que ocorrem concomitantemente, ou seja, a fração de superfícies em que os processos uniformes que ainda ocorrem, e a fração onde a corrosão localizada já teve início.

Figura 82 – Mapas 3D de impedância: (a) fase experimental, (b) simulação da fase pelos circuitos equivalentes, (c) módulo experimental, (d) simulação do módulo pelo circuitos equivalentes.



Fonte: O autor, 2016.

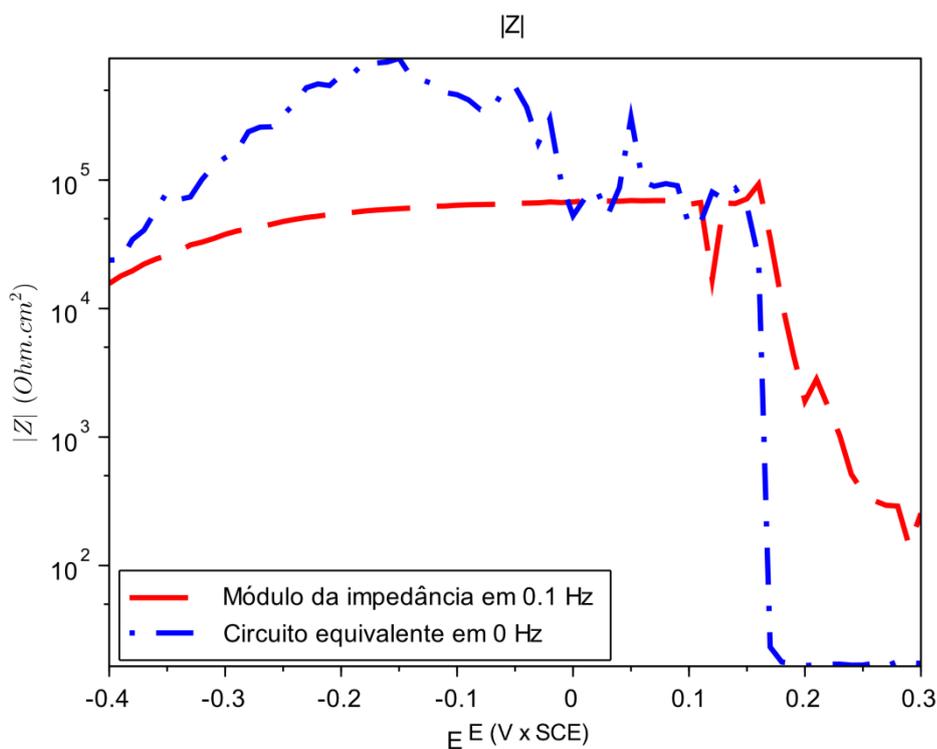
Uma crítica que se pode fazer às medidas de impedância após iniciado os pites é que o pite é em si um processo não estável, no sentido em que a frente de propagação avança a cada tempo. Assim, a cada medida de impedância corresponderia a uma nova configuração da interface. Neste sentido, os diagramas obtidos deveriam ser entendidos como sendo correspondentes àquele instante específico, e por isso de difícil reprodução experimental. Ademais, a configuração da superfície com pite é também estocástica no aspecto espacial. Porém, mesmo com essas restrições, não impede que sejam medidos os diagramas e ajustados os parâmetros.

Um dos objetivos deste trabalho é mostrar a eficiência do circuito equivalente corretamente ajustado para simular não apenas a resposta transiente do sistema, como também a resposta estacionária. Experimentalmente, mesmo quando a espectroscopia é feita para frequências muito baixas, não é possível medir a impedância para uma frequência nula, que

caracterizaria a resposta estacionária do sistema. A Figura 83 mostra uma comparação entre o módulo da impedância na frequência mais baixa medida, e o módulo da impedância que o circuito equivalente possui, quando matematicamente a frequência zero é aplicada.

Após a formação dos pites, o módulo da impedância experimental na menor frequência disponível sofre uma queda (próximo a 0,14 V x ECS), mas não se aproxima dos valores simulados para frequência nula. Os valores ficam próximos apenas na região de passivação, com o potencial se aproximando do de pite. Para os potenciais inferiores, a diferença entre os valores é ampla. Este fato é uma consequência do deslocamento da frequência característica da impedância com presença de pite ser na ordem de 1 kHz, com predominância de processos cinéticos e não de natureza semicondutora do filme intacto. Assim, o módulo próximo de 0,1 Hz já é baixo o suficiente para tornar as estimativas similares. Esta frequência mínima é relativamente alta para um diagrama isolado, mas para ser possível obter um mapa com dezenas de diagramas individuais, é preciso limitar as baixas frequências por questões práticas de duração do ensaio experimental.

Figura 83 – Módulo da impedância simulada em frequência nula, e na menor frequência experimentalmente disponível.

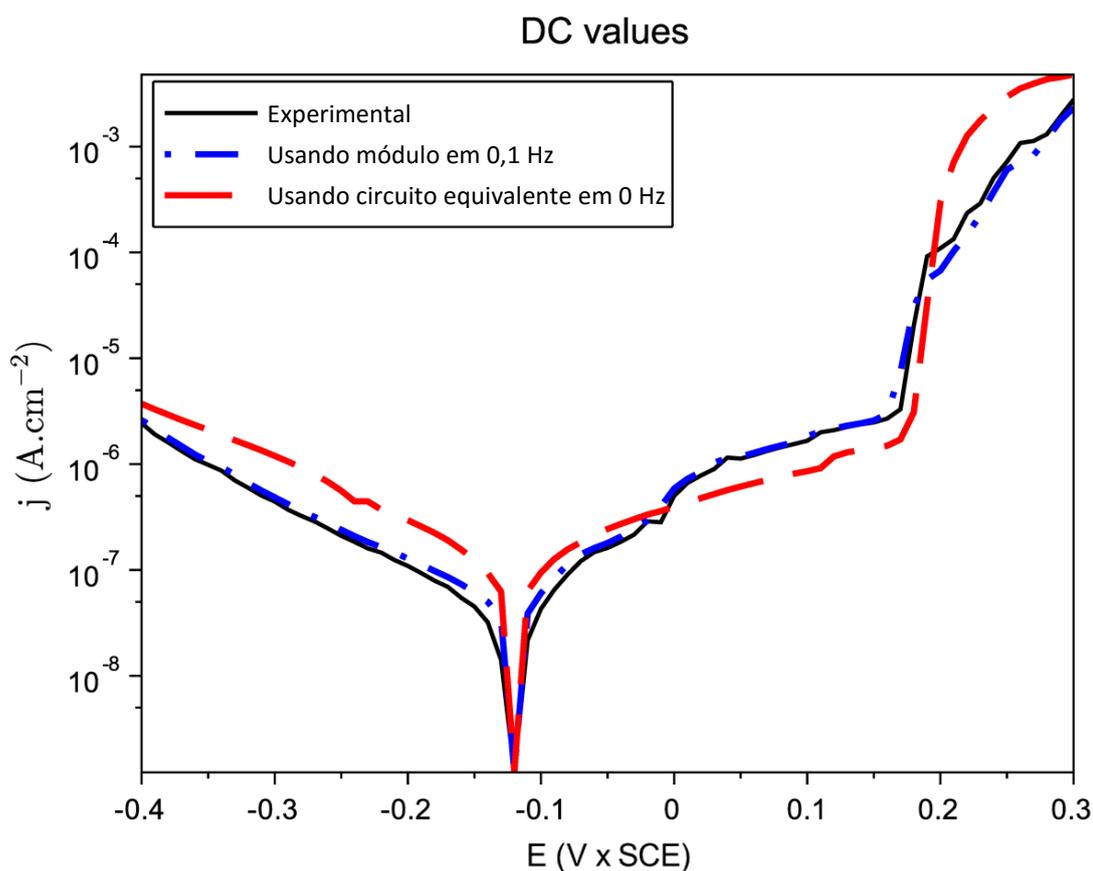


Fonte: O autor, 2016.

Usando o procedimento descrito na Seção 3.3, a resposta de corrente estacionária pode ser calculada a partir dos dados de impedância. Assim, a Figura 84 mostra as curvas estacionárias corrente-potencial, possibilitando uma comparação entre os métodos de avaliação.

Percebe-se que, quando os dados de impedância são ajustados para uma ampla faixa de potencial, o circuito equivalente se mostra como uma boa ferramenta para estudo tanto da impedância em si, quanto da corrente estacionária. Como as resistências representam a capacidade de uma superfície de resistir à passagem de corrente, o ajuste correto dos parâmetros resistivos de um circuito equivalente é de grande importância para o cálculo da taxa de corrosão e, assim, decisivo para uma analogia verdadeira com a realidade física dos fenômenos.

Figura 84 – Curvas corrente-potencial: experimental, calculados na menor frequência disponível experimentalmente, simulados pelos circuitos equivalentes em frequência nula.



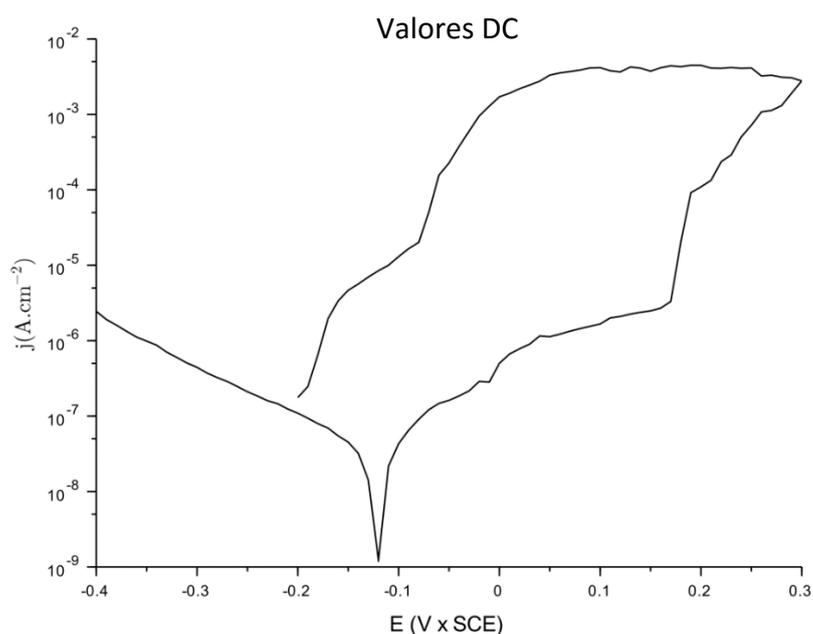
Fonte: O autor, 2016.

### 5.3 Reversão de potencial

Outro estudo realizado corresponde à obtenção de dados de impedância em ampla faixa de potencial com reversão de potencial. O procedimento experimental é o mesmo, porém, o potencial é gradativamente reduzido após a formação dos pites. A Figura 85 mostra a curva de valores de corrente estacionária quando é feita a reversão de potencial, neste caso. A curva de histerese é usada para estudar o desenvolvimento de pites e a persistência de os pites se tornarem inativos por causa da reversão do potencial. O potencial onde a curva toca novamente a curva varrida no sentido anódico constitui numa medida da resistência ao pite do metal naquele meio. Assim, mapas de impedância foram levantados para potenciais mais catódicos que o potencial de pite, que no caso da Figura 85, é próximo de 0,3 V x ECS.

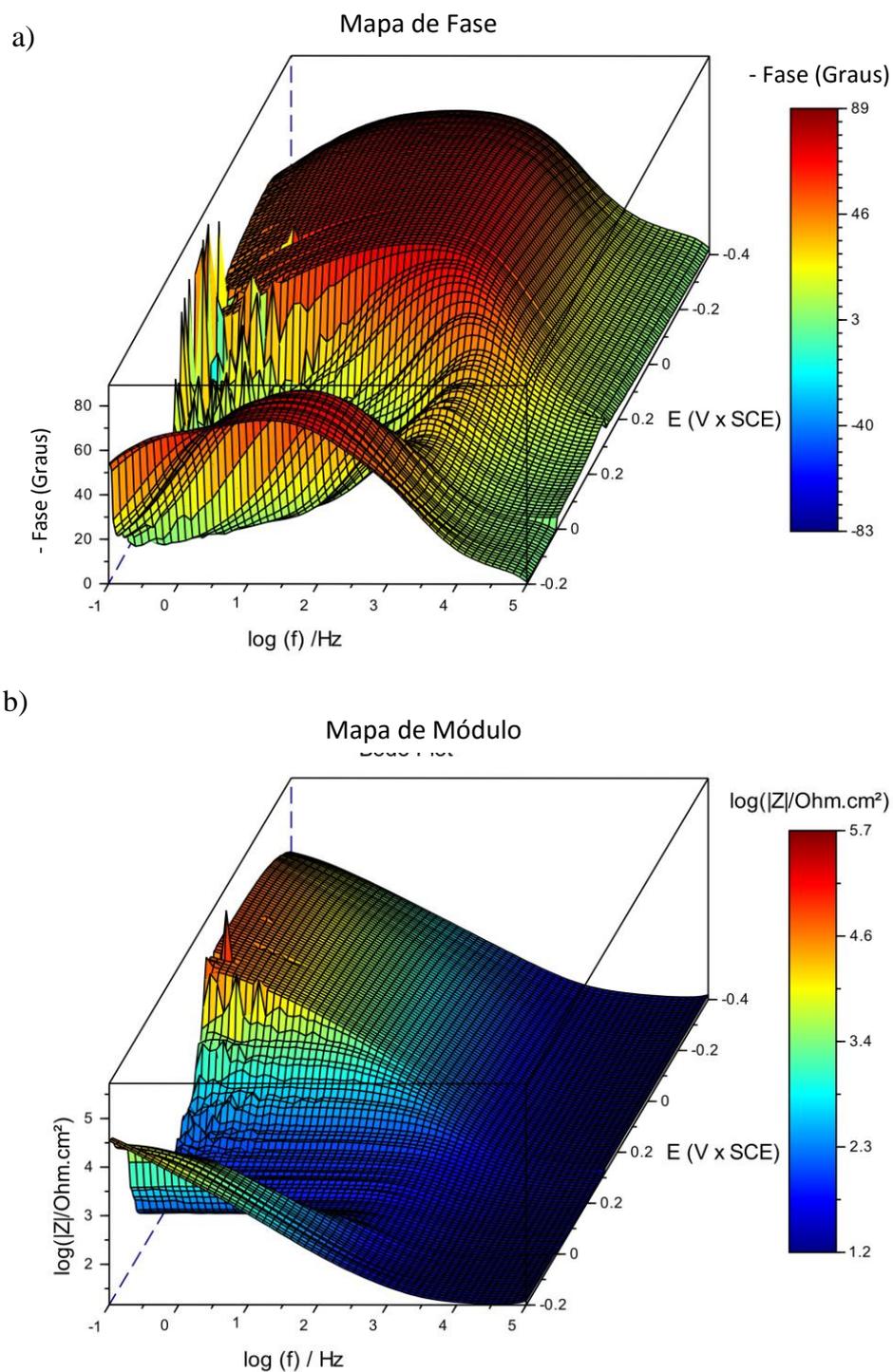
Analisando a Figura 85, percebe-se que, mesmo retornando o potencial gradativamente a valores mais baixos, a corrente estacionária de resposta também reduz, mas fica sempre acima dos valores originais. As Figuras 86 e 86 mostram os mapas de impedância para este caso. A Figura 87 indica que há dois potenciais com o mesmo valor de corrente, após a reversão. As linhas traçadas unem pontos com o mesmo potencial, mas sob excursão anódica e depois sob reversão. Nota-se que a corrente é sempre mais elevada para a curva revertida.

Figura 85 – Curva de polarização com reversão de potencial no potencial 0,3 V x ECS.



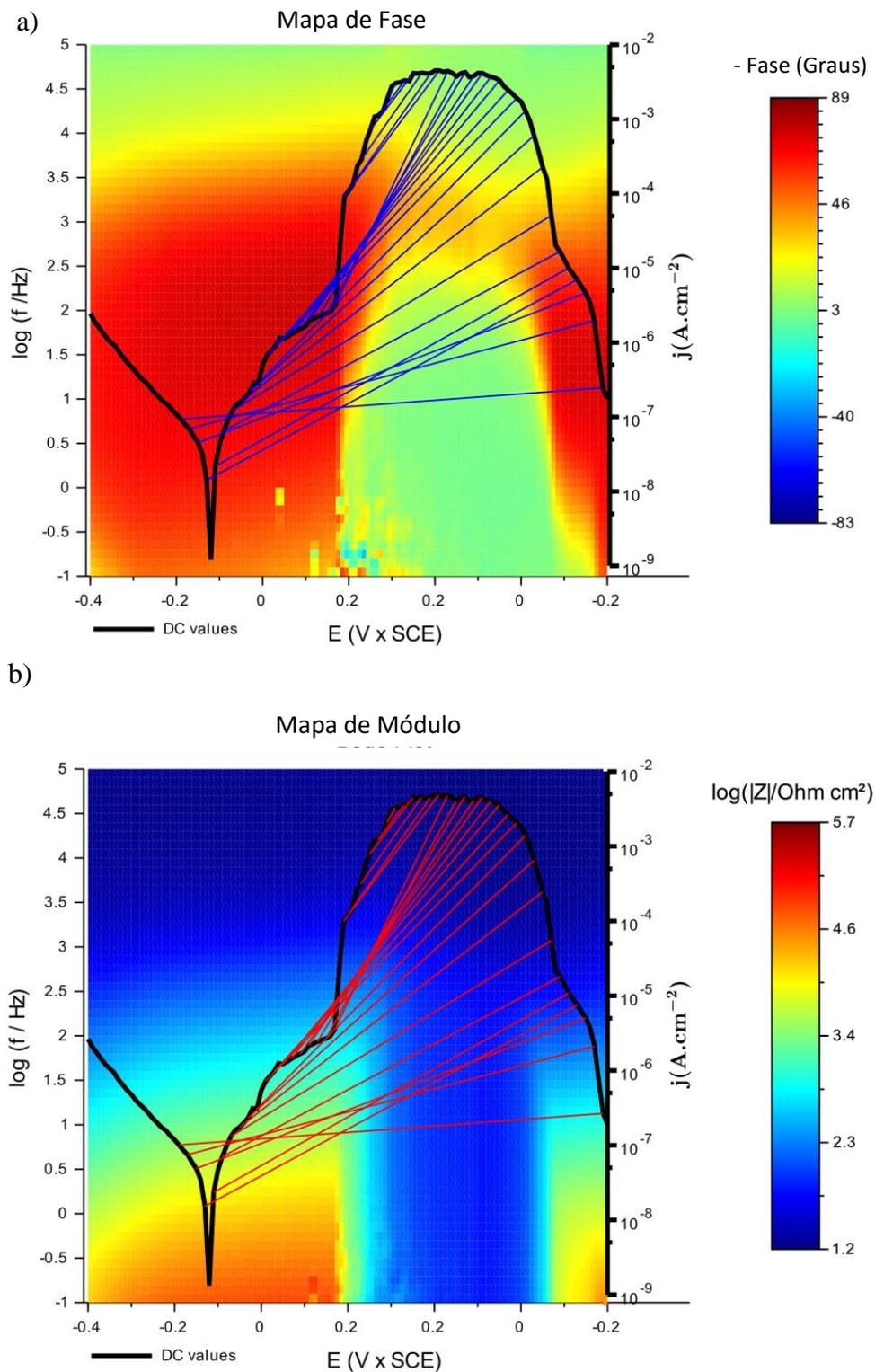
Fonte: O autor, 2016.

Figura 86 – a) Ângulo de fase e b) Módulo da impedância experimental, para o potencial aumentando de  $-0,4 \text{ V x ECS}$  até  $0,3 \text{ V x ECS}$ , e reduzindo novamente a  $-0,2 \text{ V x ECS}$ .



Fonte: O autor, 2016.

Figura 87 – a) Ângulo de fase e b) Módulo da impedância experimental, superpostos à curva de polarização, para o potencial aumentando de  $-0,4 \text{ V x ECS}$  até  $0,3 \text{ V x ECS}$ , e reduzindo novamente a  $-0,2 \text{ V x ECS}$ .



A reversão de potencial ocorreu em  $0,3 \text{ V x SCE}$ , após a formação do pite. Após o pite, o módulo decresce bruscamente. Embora exista um grande espalhamento do ângulo de fase perto do potencial de pite, logo em seguida ocorrem ângulos capacitivos com frequência característica em torno de 300 Hz. Com a redução de potencial, a intensidade da dissolução localizada se reduz, porém, nunca alcançam os mesmos valores correspondentes aos mesmos potenciais durante a subida. Na Figura 87, este fato fica evidenciado pelas retas que ligam os pontos de mesmo potencial. Percebe-se que a corrente está sempre acima da correspondente anterior, e o módulo da impedância sempre inferior. Isso é representado pela inclinação positiva das retas. Por outro lado, as características da fase conseguem praticamente restabelecer o estado antecedente à formação dos pites. Este fenômeno está relacionado à repassivação da superfície do metal, ou seja, a formação de uma nova camada de passivação que se forma na superfície rompida pelo pite. A cavidade formada pelo pite, entretanto, não se refaz, mas há uma inibição da intensidade dos processos eletroquímicos que ocorrem na interface metálica. De todo modo, o método gráfico de apresentação desses resultados é inédito, e pode contribuir no estudo de pites, ressaltando-se, como já discutido, que os diagramas obtidos com corrosão localizada podem ser afetados por evolução temporal da interface.

## CONCLUSÕES

Atualmente os estudos da espectroscopia de impedância eletroquímica utilizam, em sua maioria, a analogia dos complexos fenômenos físico-químicos a circuitos elétricos equivalentes, e o problema inverso envolvido no processo de ajuste, na maioria das vezes, não recebe a devida atenção. Em geral, em laboratórios de pesquisa de materiais, a estimação de parâmetros é feita utilizando-se pacotes de software fechados, que produzem resultados aparentemente satisfatórios, mas cujo funcionamento interno pode ser obscuro. Informações como método de otimização empregado, função objetivo minimizada, e até critério de parada utilizado, podem ser determinantes na obtenção de resultados mais corretos e fisicamente coerentes. Poucas vezes é vista uma análise estatística dos ajustes, mostrando não apenas os valores de parâmetros encontrados, como também regiões de confiança que descrevam a correlação e dependência entre os parâmetros. A solução encontrada, geralmente por métodos determinísticos, pode não ser a única, se a função objetivo possuir diversos mínimos locais ou características multimodais. Isso pode ocorrer, principalmente, no ajuste de circuitos com muitos parâmetros a serem determinados. Assim, o erro na determinação de um único parâmetro pode gerar, como consequência, a interpretação incorreta do fenômeno, como o cálculo equivocado de uma taxa de corrosão.

Além disso, as funcionalidades básicas de visualização dos resultados existentes nos softwares atuais não permitem a construção dos mapas de impedância, que possibilitam a análise da relação direta, para toda a faixa de potencial aplicado, entre a curva de polarização e os diagramas de impedância. Os efeitos do potencial nos diagramas de impedância podem revelar informações importantes sobre o sistema, como o tipo de corrosão que está ocorrendo, a faixa de frequências em que o filme de passivação possui as melhores características, de acordo com o potencial, etc. Enfim, para tornar possível descrever a associação das respostas estacionária e transiente de um sistema eletroquímico, é importante que esteja disponível este tipo de visualização.

Os resultados mostram que uma das principais vantagens de se fazer medições de impedância em uma ampla faixa de potencial está na análise por circuitos elétricos equivalentes. Estando disponíveis os dados experimentais para uma ampla faixa de potencial, a modelagem desses dados por meio de circuitos elétricos equivalentes pode ser feita. Diferentemente de estudos habituais, em que os parâmetros são estimados para potenciais isolados, o procedimento proposto no presente trabalho torna possível avaliar a evolução contínua dos parâmetros com o

potencial, utilizá-la no ajuste do potencial seguinte. Com isso, a análise dos efeitos do potencial nas reações eletroquímicas que ocorrem no sistema pode ser feita com maior precisão. Visto que estas reações são fortemente dependentes do potencial aplicado, o circuito elétrico equivalente precisa ser alterado de acordo com os fenômenos presentes. Para uma mesma região de potencial, onde ocorrem fenômenos semelhantes, a evolução com o potencial de cada parâmetro do circuito análogo pode ser estudado. Quando os fenômenos mudam, o modelo também deve mudar, mas sem desconsiderar os fenômenos anteriores que possam continuar ocorrendo ainda que de modo atenuado.

Assim, as mudanças propostas no presente trabalho para a metodologia de ajuste e análise de impedância possibilitam a resolução destas questões. A utilização do circuito elétrico equivalente para a simulação não só da impedância para uma ampla faixa de potencial, como da resposta de corrente estacionária, permite a introdução de um termo de regularização na função objetivo empregada. Este termo, que restringe diretamente a região de busca dos parâmetros puramente resistivos do circuito para valores que condizem com a realidade física da resposta do sistema, indiretamente também influencia na estimação dos outros parâmetros. Com isso, a função objetivo, que antes poderia compor um problema mal-posto, possui uma possibilidade maior de possuir um mínimo global. Além disso, a utilização de um método de otimização estocástico populacional, consagrado em outras áreas de estudo, não apenas aumenta as probabilidades de se encontrar o ponto ótimo global, como também possibilita a geração das regiões de confiança em torno dos valores encontrados, fornecendo significado estatístico para o ajuste. Estas regiões de confiança não podem ser obtidas diretamente com o emprego técnicas de otimização determinísticas.

Empregando o conteúdo teórico apresentado neste trabalho para disponibilizar ferramentas computacionais que executam a metodologia proposta de forma prática e incorporando todas as funcionalidades necessárias para um estudo abrangente dos dados obtidos pela espectroscopia de impedância, o software desenvolvido foi capaz de gerar gráficos que permitem a visualização dos dados experimentais e simulações de impedância em ampla faixa de potencial. Além disso, os ajustes feitos foram superiores aos da metodologia empregada em softwares comerciais, seguindo o critério de correspondência tanto da resposta transiente, quanto da estacionária. Os resultados obtidos mostram ainda o ganho alcançado utilizando a implementação paralela, em termos de tempo de execução.

Em termos mais sintéticos, destacam-se as seguintes realizações deste trabalho:

- Implementação de um software capaz de proporcionar a visualização de múltiplos diagramas de impedância.
- Levantamento experimental de diagramas de impedância no modo potencioestático distando apenas 10 mV entre si para os aços inoxidáveis UNS S30400 e UNS S31600 em meio 3,5% NaCl a 25 °C.
- Ajuste sequencial de parâmetros de circuitos elétricos equivalentes com o método estocástico Evolução Diferencial, usando uma função objetivo original.
- Estimativa das regiões de confiança descrevendo a correlação dos parâmetros associados aos circuitos.
- Emprego de recursos computacionais em cluster de computador no processo de regressão não-linear.
- Estimativa e comparação da resposta estacionária pelo cálculo da impedância simulada por circuito equivalente.

Em geral, os resultados obtidos mostram que a utilização de um método de otimização estocástico populacional não apenas aumenta as probabilidades de se encontrar o ponto ótimo global, como também possibilita a geração das regiões de confiança em torno dos valores encontrados. Além disso, fica evidente a diferença entre os dados simulados pelos circuitos ajustados pelas diferentes metodologias. Apenas o circuito ajustado com a nova função objetivo possui equivalência tanto com os dados transientes quanto com os dados estacionários, para toda a faixa de potencial envolvida. Foi visto também que os melhores resultados foram obtidos utilizando a regularização com dados estacionários em conjunto com o método estocástico, ou seja, a metodologia proposta.

O presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo principal de contribuir cientificamente com o avanço e aprimoramento das técnicas existentes no estudo de sistemas eletroquímicos. Para isso, foram aplicados conceitos e teorias interdisciplinares, tanto matemáticas, quanto computacionais e eletroquímicas. Desta forma, espera-se que os conhecimentos específicos de um campo de pesquisa sejam expandidos para outros usuários de sistemas eletroquímicos de espectroscopia por impedância.

Como sugestões de trabalhos futuros, maior desenvolvimento pode ser alcançado nessa área por meio da aplicação da metodologia proposta utilizando diferentes modelos para casos específicos, como, por exemplo, em sistemas envolvendo transpassivação [132], em que são necessários circuitos com elementos indutivos para diferentes faixas de potencial. Além

disso, são apresentados a seguir algumas possibilidades de desenvolvimento futuro desta linha de pesquisa.

Durante a execução deste trabalho, outras técnicas de modelagem se mostraram promissoras, como o uso do Ajuste Vetorial [9] da resposta em frequência. Até onde é conhecimento do autor, o Ajuste Vetorial foi usado em apenas um trabalho com dados de EIS, mesmo assim, com o objetivo de avaliar um modelo de potenciostato para medidas em campo [133]. Esta abordagem é aplicável à impedância, sendo rotineiramente usada em fenômenos de transientes eletromagnéticos [134-136]. Além disso, o Ajuste Vetorial não considera a resposta estacionária em seu funcionamento. Estudar uma maneira de incluir a forma de regularização proposta no presente trabalho no procedimento de Ajuste Vetorial constitui um trabalho importante a ser feito para aplicá-lo a impedância eletroquímica.

A utilização de técnicas computacionais avançadas, como a Programação Genética [16], permite determinar, além dos parâmetros, a própria topologia do circuito que melhor se adequa aos dados experimentais no domínio da frequência. Estes procedimentos, porém, não podem ser usados sem ressalvas, pois não garantem a analogia física do circuito obtido, o que pode comprometer o objetivo principal da modelagem. Apesar disso, a exploração mais profunda deste tema caracteriza um interessante trabalho futuro.

De forma subsidiária à modelagem da impedância por circuitos elétricos equivalentes, a análise dos dados por Distribuição de Tempos de Relaxação (DRT – *Distribution of Relaxation Times*) [137] também pode ser aplicada em trabalhos futuros, pois é capaz de informar as principais constantes de tempo presentes nos diagramas. O objetivo principal deste método é identificar as diversas constantes de tempo, possibilitando o acesso direto a estas características do sistema em estudo. Uma grande vantagem desta abordagem é não necessitar de circuito elétrico equivalente completo, específico para cada caso. Em vez disso, a técnica consiste no procedimento de se ajustar os dados experimentais a uma série de elementos de Voigt [138], de forma a revelar as constantes de tempo relacionadas a cada processo análogo a um circuito RC simples, com uma resistência e um capacitor em paralelo. Por outro lado, o problema de otimização caracterizado por este ajuste é extremamente mal-posto, tornando imprescindível a aplicação de técnicas de regularização [139].

Estudar o efeito do próprio modelo utilizado para a impedância é outro trabalho a ser feito, aplicando, por exemplo, o Modelo do Erro de Aproximação (*Approximation Error Approach*) descrito na seguinte referência [140]. Basicamente, nesta abordagem, o erro causado pela falta de precisão na definição do modelo é tratado como um fator auxiliar na regressão,

representando um ruído de medição. Assim, são estimadas estatísticas de amostras para o ruído, com base em modelos mais precisos da impedância. Essa é mais uma abordagem interessante a ser empregada em trabalhos futuros.

Outra possibilidade de estudo futuro relacionado ao ajuste de circuitos elétricos equivalentes seria o emprego de inferência Bayesiana na formulação do problema inverso. O principal objetivo da abordagem Bayesiana é calcular a distribuição de probabilidade posterior para os parâmetros, a partir de um conhecimento prévio de suas distribuições, agregado aos dados experimentais disponíveis [141]. Para isso, poderia ser empregado um método de amostragem randômica, como o método de Monte Carlo de Cadeia de Markov (MCMC – *Markov Chain Monte Carlo*).

Todos os trabalhos futuros aqui propostos podem constituir funcionalidades adicionais no software EIS-Mapper. Assim, com ferramentas cada vez mais complexas e de uso prático, o software pode ser incrementado e consolidado como um robusto instrumento de análise, modelagem e simulação de espectros de impedância.

## TRABALHOS REALIZADOS NO DOUTORADO

### 1. Artigos

- a. M. A. A. Kappel, R. Fabbri, R. P. Domingos, I. N. Bastos, “Novel electrochemical impedance simulation design via stochastic algorithms for fitting equivalent circuits.”, *Measurement*, 2015. (submetido)
- b. M. A. A. Kappel, I. N. Bastos, J. M. M. Luz Filho, R. Fabbri, R. P. Domingos, “Mapas de impedância eletroquímica aplicados à corrosão”, *Corrosão & Proteção*, ABRACO, Maio/Julho, pp. 15-19, 2014.
- c. M. A. A. Kappel, R. Fabbri, R. P. Domingos, R. P. Nogueira, I. N. Bastos, “Fitting multiple equivalent electric circuits for simulations of electrochemical impedance and steady-state response on a wide potential range.”, 2016. (em desenvolvimento).
- d. M. A. A. Kappel, F. C. Peixoto, G. M. Platt, R. P. Domingos, I. N. Bastos, “Statistical study on equivalent electrical circuit fitting to Electrochemical Impedance using a stochastic method”, *Applied Soft Computing*, 2015. (pedido de revisão).
- e. M. A. A. Kappel, D. P. Silva, J. M. Sánchez-Amaya, R. P. Domingos, I. N. Bastos, “Non-stationary Analysis Applied to Tribocorrosion Signals”. *Revista Virtual de Química*, v. 7, p. 1651-1662, 2015.
- f. I. B. Barros, M. A. A. Kappel, P. M. Santos, F. V. Veiga Junior, E. Delia, I. N. Bastos. “The inhibitory action of Bauhinia purpurea extracts on the corrosion of carbon steel in sulfuric acid medium”, *Materials Research (São Carlos. Impresso)*, v. 19, pp. 187-194, 2016.
- g. M. A. A. Kappel, D. C. Knupp, R. P. Domingos, I. N. Bastos, “Analysis of Hydrogen Permeation in Metals by Means of a New Anomalous Diffusion Model and Bayesian Inference”, *Computer, Materials & Continua*, 2016 (aceito para publicação).
- h. G. M. Platt, F. D. Moura Neto, R. P. Domingos, M. A. A. Kappel, I. N. Bastos, “A Framework to Solve Nonlinear Systems with Multiple Solutions - An Application to Mechanical Engineering”, *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, 2015. (submetido)

### 2. Trabalhos em congressos

- a. M. A. A. Kappel, I. N. Bastos, R. P. Domingos. “Evolução Diferencial aplicada ao ajuste de Circuitos Equivalentes em Mapas de Impedância Eletroquímica”. 17 ENMC / 5 ECTM, Petrópolis, 2014.
- b. M. A. A. Kappel, I. N. Bastos, R. P. Domingos, R. Fabbri; R. P. Nogueira. “Mapping electrochemical impedance and new simulations of equivalent electric circuits.” 1st International Electrochemistry Workshop and Forum, 2014, Rio de Janeiro. IQ: GIESA, 2014. v. 1. p. 1-7., 2014.
- c. I. N. Bastos, M. A. A. Kappel, J. Morvan; R. P. Domingos, R. Fabbri. “Mapas de impedância eletroquímica aplicados à corrosão” Intercorr 2014, 2014, Fortaleza. Abraco, 2014. Prêmio Prof. Vicente Gentil de Corrosão (Segundo melhor trabalho Intercorr 2014).
- d. E. V. da Costa, M. A. A. Kappel, I. C. Matos, I. N. Bastos; “Ajuste de diagramas de impedância eletroquímica por circuito equivalente de ligas Ni-Cr soldadas”, 13ª Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos – COTEQ 2015.

- e. M. A. A. Kappel, F. C. Peixoto, R. P. Domingos, I. N. Bastos, “Estudo estatístico do ajuste de circuitos elétricos equivalentes a impedância eletroquímica com a utilização de métodos estocásticos”, 18 ENMC / 6 ECTM, Salvador, 2015.
- f. L. Sá, D. P. Silva, M. A. A. Kappel, L. C. R. Aliaga, I. N. Bastos, “Ajuste de circuitos elétricos equivalentes de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica em Tribocorrosão”, 18 ENMC / 6 ECTM, Salvador, 2015.
- g. M. A. A. Kappel, D. C. Knupp, R. P. Domingos, I. N. Bastos, “Analysis of hydrogen permeation in Metals by means of a new anomalous diffusion model and Bayesian Inference”, 18 ENMC / 6 ECTM, Salvador, 2015.
- h. M. A. A. Kappel, R. P. Domingos, I. N. Bastos, “Programação Genética Cartesiana aplicada ao projeto de circuitos digitais.”, 16 ENMC / 4 ECTM, Ilhéus, 2013.

### **3. Registro de programa de computador**

- a. M. A. A. Kappel; I. N. Bastos; R. P. Domingos; R. Fabbri, “EIS - Mapper - Electrochemical Impedance Spectroscopy Mapper”, 2015, Programa de Computador. Número do Registro: BR502013001515-9, Data de Registro: 17/03/2015, INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

## REFERÊNCIAS

- [1] KOCH, G. H.; BRONGERS, M.P.H.; THOMPSON N.G.; VIRMANI, Y. P.; PAYER, J.H. *Corrosion costs and preventive strategies in the United States*. Federal Highway Administration, USA, 2002.
- [2] ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. *Electrochemical impedance spectroscopy*. John Wiley & Sons, Inc., USA, 2008.
- [3] MATTOS, O. R.; BARCIA, O.E. The role of chloride and sulphate anions in the iron dissolution mechanism studied by impedance measurement, *Electrochimica Acta*, v. 35, p. 1003-1009, 1990.
- [4] HU, J-M.; ZHANG, J-Q.; CAO, C-N.; HSING, I-M. Kinetics investigation of H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> electrooxidation in PEFCs by the combined use of equivalent circuit fitting and mathematical modeling of the Faradaic impedance, *Electrochimica Acta*, v. 49, p. 5227-5234, 2004.
- [5] ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. An Integrated Approach to Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Electrochimica Acta*, v. 53, p. 7360–7366, 2008.
- [6] MACDONALD, M. U.; REAL, S.; MACDONALD, D. D.; Applications of Kramers-Kronig transforms in the analysis of electrochemical impedance data – III. Stability and Linearity, *Electrochimica Acta*, v. 35, n. 10, p. 1559-1566, 1990.
- [7] SILVERMAN, D.C. Corrosion prediction in complex environments using electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta*, v. 38, p. 2075-2078, 1993.
- [8] RAMOS, P.M.; JANEIRO, F.M. Gene expression programming for automatic circuit model identification in impedance spectroscopy: performance evaluation, *Measurement*, v. 46, p. 4379–4387, 2013.
- [9] FERNANDES, A. B.; NEVES, W. L. A.; LIMA, A. C. S. Método de ajuste vetorial aplicado a síntese de respostas em frequência, Anais do XV CBA - Congresso Brasileiro de Automática, Gramado, 2004.
- [10] DELLIS, J-L.; CARPENTIER, J-L. Nelder and Mead algorithm in impedance spectra fitting, *Solid State Ionics*, v. 62, p. 119-123, 1993.
- [11] GONZÁLEZ, F.; GREINER, D.; ASNÁREZ, J. J.; MENA, V.; SOUTO, R. M.; SANTANA, J. J. Simulación de procesos químicos mediante algoritmos evolutivos: aplicación al ajuste de parâmetros de impedância em sistemas electroquímicos, *Afinidad*, v. 72, p.278-283, 2015.
- [12] ORAZEM, M.; AGARWAL, P.; GARCIA-RUBIO, L. Critical issues associated with interpretation of impedance spectra, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 378(1-2), p. 51–62, 1994.

- [13] MOURA NETO, F. D.; DA SILVA NETO, A. J.; *An Introduction to Inverse Problems with Applications*, Springer, 2013, ISBN 978-3-642-32557-1.
- [14] YEO, S.Y.; WANG, Y.; CHILCOTT, T.; ANTONY, A.; COSTER, H.; LESLIE, G. Characterizing nanostructure functionality of a cellulose triacetate forward osmosis membrane using electrical impedance spectroscopy, *Journal of Membrane Science*, v. 467, p. 292–302., 2014.
- [15] YANG, Y.; WANG, Z-Y.; DING, Q.; HUANG, L.; WANG, C.; ZHU, D-Z. Moisture content prediction of porcine meat by bioelectrical impedance spectroscopy, *Mathematical and Computer Modelling*, v. 58, p. 819–825, 2013.
- [16] JAHNKE, H-G.; HEIMANN, A.; AZENDORF, R.; MPOUKOUVALAS, K.; KEMPSKI, O.; ROBITZKI, A.A.; CHARALAMPAKI, P. Impedance spectroscopy — An outstanding method for label-free and real-time discrimination between brain and tumor tissue in vivo, *Biosensors & Bioelectronics*, v. 46, p. 8–14, 2013.
- [17] SMITH, D. R.; PENDRY, J. B.; WILTSHIRE, M.C K. Metamaterials and negative refractive index, *Science*, v. 305, p. 788-792, 2004.
- [18] TUONG, P.V.; PARK, J.W.; LAM, V.D.; KIM, K.W.; CHEONG, H.; JANG, W.H.; LEE, Y.P. Simplified perfect absorber structure, *Computational Materials Science*, v. 61, p. 243–247, 2012.
- [19] HEAVISIDE, O. *Electrical Papers*, volume 1, New York: MacMillan, 1894.
- [20] HEAVISIDE, O. *Electrical Papers*, volume 2, New York: MacMillan, 1894.
- [21] MACDONALD, D. D. Reflections on the history of electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta*, v. 51 (8–9), p. 1376–1388, 2006.
- [22] PILLA, A. A. A Transient Impedance Technique for the Study of Electrode Kinetics: Application to Potentiostatic Methods, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 117 (4), p. 467-477, 1970.
- [23] NERNST, W. Methode zur Bestimmung von Dielektrizitätskonstanten, *Zeitschrift für Elektrochemie*, v. 14, p. 622-663, 1894, apud Orazem et al. [2].
- [24] WHEATSTONE, C. An Account of Several New Instruments and Processes for determining the Constants of a Voltaic Circuit, *Philosophical Transactions of the Royal Society*, v. 133, p. 303-327, 1843.
- [25] HOPKINSON, J.; WILSON, E. On the Capacity and Residual Charge of Dielectrics as Affected by Temperature and Time, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. Series A., v. 189, p. 109-135, 1897.
- [26] DEWAR, J.; FLEMING, J. A. A Note on Some Further Determinations of the Dielectric Constants of Organic Bodies and Electrolytes at Very Low Temperatures, *Proceedings of the Royal Society of London*, v. 62, p. 250-266, 1898.

- [27] AYRES, C. H., Measurement of the Internal Resistance of Galvanic Cells”, *Physical Review (Series I)*, v. 14, p. 17-37, 1902.
- [28] FICK, A. ijber Diffusion, *Annalen der Physik*, v. 170, p. 59-86, 1855, apud Orazem et al. [2].
- [29] WARBURG, E. ijber das Verhalten sogenannter unpolarisirbarer Elektroden gegen Wechselstrom, *Annalen der Physik und Chemie*, v. 67, p. 493-499, 1899, apud Orazem et al. [2].
- [30] WARBURG, E. ijber die Polarisationscapacitat des Platins, *Annalen der Physik*, v. 6, p. 125-135, 1901, apud Orazem et al. [2].
- [31] REMINGTON R. E., The High-Frequency Wheatstone Bridge as a Tool in Cytological Studies: With some Observations on the Resistance and Capacity of the Cells of the Beet Root, *Protoplasma*, v. 5, p. 338-399, 1928.
- [32] FRICKE, H.; MORSE, S. The Electric Resistance and Capacity of Blood for Frequencies between 800 and 4 1 /2 Million Cycles, *Journal of General Physiology*, v. 9, p. 153-167, 1925.
- [33] FRICKE, H. The Electric Capacity of Suspensions with Special Reference to Blood, *Journal of General Physiology*, v. 9, p. 137-152, 1925.
- [34] MCCLENDON, J. F.; RUFÉ, R., BARTON, J.; FETTER, F. Colloidal Properties of the Surface of the Living Cell: 2. Electric Conductivity and Capacity of Blood to Alternating Currents of Long Duration and Varying in Frequency from 260 to 2,000,000 Cycles per Second, *Journal of Biological Chemistry*, v. 69, p. 733-754, 1926.
- [35] BOZLER, E.; COLE, K. S. Electric Impedance and Phase Angle of Muscle in Rigor, *Journal of Cellular and Comparative Physiology*, v. 6, p. 229-241, 1935.
- [36] COLE, K. S. Electric Phase Angle of Cell Membranes, *Journal of General Physiology*, v. 15, p. 641-649, 1932.
- [37] COLE K. S. Electric Impedance of Suspensions of Spheres, *Journal of General Physiology*, v. 12, 29-36, 1928.
- [38] FRICKE, H. The Theory of Electrolytic Polarization, *Philosophical Magazine*, v. 14, p. 310-318, 1932.
- [39] COLE, K. S.; COLE, R. H. Dispersion and Absorption in Dielectrics 1: Alternating Current Characteristics, *Journal of Chemical Physics*, v. 9, p. 341-351, 1941.
- [40] RANGLES, J. E. B., Kinetics of Rapid Electrode Reactions, *Discussions of the Faraday Society*, v. 1, p. 11-19, 1947.
- [41] FRUMKIN, A.; The Study of the Double Layer at the Metal-Solution Interface by Electrokinetic and Electrochemical Methods, *Transactions of the Faraday Society*, v. 33, p. 117-127, 1940.

- [42] GRAHAME, D. C. The Electrical Double Layer and the Theory of Electrocapillarity, *Chemical Reviews*, v. 41, p. 441-501, 1947.
- [43] GRAHAME, D. C. Die Elektrische Doppelschicht, *Zeitschrift fur Elektrochemie*, v. 59, p. 773-778, 1955, apud Orazem et al. [2].
- [44] EPELBOIN, I.; LORIC, G. Sur un Phenomene de Resonance observe en Basse Frequence au Cours des Electrolyses Accompagnees d'une Forte Surtension Anodique, *Journal de Physique et le Radium*, v. 21, p. 74-76, 1960, apud Orazem et al. [2].
- [45] DE LEVIE, R., Electrochemical Responses of Porous and Rough Electrodes, *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, v. 6, p. 329-397, 1967.
- [46] ARMSTRONG, R. D.; FIRMAN, R. E.; THIRSK, H. R. AC Impedance of Complex Electrochemical Reactions, *Faraday Discussions*, v. 56, p. 244-263, 1973.
- [47] EPELBOIN, I.; KEDDAM, M.; LESTRADE, J. C. Faradaic Impedances and Intermediates in Electrochemical Reactions, *Faraday Discussions*, v. 56, p. 264-275, 1975.
- [48] SHEPPARD, R. J.; JORDAN, B. P.; GRANT, E. H. Least Squares Analysis of Complex Data with Applications to Permittivity Measurements, *Journal of Physics D-Applied Physics*, v. 3, p. 1759-1764, 1970.
- [49] SHEPPARD, R. J. Least-Squares Analysis of Complex Weighted Data with Dielectric Applications, *Journal of Physics D-Applied Physics*, v. 6, p. 790-794, 1973.
- [50] MACDONALD, J. R.; GARBER, J. A., Analysis of Impedance and Admittance Data for Solids and Liquids, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 124, p. 1022-1030, 1977.
- [51] MACDONALD, J. R.; SCHOONMAN, J.; LEHNEN, A. P., The Applicability and Power of Complex Nonlinear Least Squares for the Analysis of Impedance and Immittance Data, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 131, p. 77-95, 1982.
- [52] BOUKAMP, B. A Nonlinear Least Squares Fit Procedure for Analysis of Immittance Data of Electrochemical Systems, *Solid State Ionics*, v. 20, p. 31-44, 1986.
- [53] MACDONALD, D. D.; Urquidi-Macdonald, M. Application of Kramers-Kronig Transforms in the Analysis of Electrochemical Systems: 1. Polarization Resistance, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 132, p. 2316-2319, 1985.
- [54] KRONIG, R. DE L. On the Theory of Dispersion of X-Rays, *Journal of the Optical Society of America and Review of Scientific Instruments*, v. 12, p. 547-557, 1926.
- [55] KRAMERS, H. A. Die Dispersion und Absorption von Rontgenstrahlen, *Physik Zeitschrift*, v. 30, p. 522-523, 1929, apud Orazem et al. [2].
- [56] OLTRA, R.; KEDDAM, M. Application of impedance technique to localized corrosion, *Corrosion Science*, v. 28, p. 1-18, 1988.

- [57] MANSFELD, F., SHIH, H. A fitting procedure for impedance spectra obtained for cases of localized corrosion, *Corrosion*, v. 45, p. 610-614, 1989.
- [58] MANSFELD, F. Analysis and interpretation of EIS data for metals and alloys, *Technical Report*, No. 26, Solartron Limited, USA, 1999.
- [59] KOZA, J. R. *Genetic Programming: On the Programming of Computers by Means of Natural Selection*, Cambridge, MA, USA: MIT Press, 1992.
- [60] BUSCHEL, P., TROLTZSCH, U., KANOUN, O. Use of stochastic methods for robust parameter extraction from impedance spectra, *Electrochimica Acta*, v. 56, p. 8069–8077, 2011.
- [61] BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J.R. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, 2nd ed., Wiley Interscience Publications, 2005.
- [62] POUND, B. G.; MACDONALD, D. D. *Development of Noise Impedance Techniques for the Measurement of Corrosion Rates*, Final Report by SRI International on Sohio Contract NTMEM- 2219, 1985.
- [63] SMYRL, W.; Digital Impedance for Faradaic Analysis. I. Introduction to Digital Signal Analysis and Impedance Measurements for Electrochemical and Corrosion systems, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 132, p. 1551–1555, 1985.
- [64] OKAJIMA, Y.; SHIBUTA, Y.; SUZUKI, T. A phase-field model for electrode reactions with Butler–Volmer kinetics, *Computational Materials Science*, v. 50, p. 118–124, 2010.
- [65] BRIGHAM, E. O. *The Fast Fourier Transform and its applications*; Prentice Hall Signal Processing Series, Englewood Cliffs, New Jersey, 1988, p. 35-37.
- [66] HIRSCHORN, B.; ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B.; VIVIER, V.; FRATEUR, I.; MUSIANI, M. Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters, *Electrochimica Acta*, v. 55, p. 6218–6227, 2010.
- [67] ORAZEM, M. E.; PÉBÈRE, N.; TRIBOLLET, B. Enhanced Graphical Representation of Electrochemical Impedance Data, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 153, p. B129-B136, 2006.
- [68] SOLTIS, J. Passivity breakdown, pit initiation and propagation of pits in metallic materials – Review, *Corrosion Science*, v. 90, p. 5–22, 2015.
- [69] SHIBATA, T.; TAKEYAMA, T. Stochastic Theory of Pitting Corrosion, *Corrosion*, v. 33, p. 243-251, 1977.
- [70] TIAN, W.; LI, S.; DUB, N.; CHEN, S.; WU, Q. Effects of applied potential on stable pitting of 304 stainless steel, *Corrosion Science*, v. 93, p. 242–255, 2015.
- [71] HOSEINPOOR, M.; MOMENI, M.; MOAYED, M.H.; DAVOODI, A. EIS assessment of critical pitting temperature of 2205 duplex stainless steel in acidified ferric chloride solution, *Corrosion Science*, v. 80, p. 197–204, 2014.

- [72] EBRAHIMI, N.; MOMENI, M.; KOSARI, A.; ZAKERI, M.; MOAYED, M.H. A comparative study of critical pitting temperature (CPT) of stainless steels by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), potentiodynamic and potentiostatic techniques, *Corrosion Science*, v. 59, p. 96–102, 2012.
- [73] YI, Y.; CHO, P.; AL ZAABI, A.; ADDAD, Y.; JANG, C. Potentiodynamic polarization behaviour of AISI type 316 stainless steel in NaCl solution, *Corrosion Science*, v. 74, p. 92–97, 2013.
- [74] ESTEBAN, J. M., ORAZEM, M. E. On the Application of the Kramers-Kronig Relations to Evaluate the Consistency of Electrochemical Impedance Data, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 138, p. 1, 1991.
- [75] KAISARE, N. S.; RAMANI, V.; PUSHPAVANAM, K.; RAMANATHAN, S. An analysis of drifts and nonlinearities in electrochemical impedance spectra, *Electrochimica Acta*, v. 56, p. 7467–7475, 2011.
- [76] LUCAS, J.; GÉRON, E.; DITCHI, T.; HOLÉ, S.; Practical Use of the Kramers-Kronig Relation at Microwave Frequencies. Application to Photonic Like Lines and Left Handed Materials, *Piers Online*, v. 7, p. 4, 2011.
- [77] BOUKAMP, B. A.; MACDONALD, J. R. Alternatives to Kronig-Kramers transformation and testing, and estimation of distributions, *Solid State Ionics*, v. 74, p. 85-101, 1994.
- [78] BOUKAMP, B. A. A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Immittance Data Validation, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 142, p. 1885-1894, 1995.
- [79] AGARWAL, P.; ORAZEM, M.E. Measurement Models for Electrochemical Impedance Spectroscopy I. Demonstration of Applicability, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 139, p. 1917-1927, 1992.
- [80] MACDONALD, D. D.; URQUIDI-MACDONALD, M. Kramers-Kronig Transformation of Constant Phase Impedances, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 137, p. 2, 1990.
- [81] SCHÖNLEBER, M.; KLOTZ, D.; IVERS-TIFFÉE, E. A Method for Improving the Robustness of linear Kramers-Kronig Validity Tests, *Electrochimica Acta*, v. 131, p. 20–27, 2014.
- [82] BOUKAMP, B. A. Practical application of the Kramers-Kronig transformation on impedance measurements in solid state electrochemistry, *Solid State Ionics*, v. 62, p. 131-141, 1993.
- [83] ORAZEM, M. E.; ESTEBAN, J. M.; MOGHISSI, O. C. Practical Applications of the Kramers-Kronig Relations, *Corrosion*, v. 47, p. 248-259, 1991.
- [84] RUGGIERO, M. A. G.; LOPES, V. L. R. *Cálculo Numérico – Aspectos teóricos e computacionais*, 2ª Edição. São Paulo, Makron, 1997.

- [85] SEAMAN, A.; DAO, T.; MCPHEE, J. A survey of mathematics-based equivalent-circuit and electrochemical battery models for hybrid and electric vehicle simulation, *Journal of Power Sources*, v. 256, p. 410-423, 2014.
- [86] CLOSE, C. M. *Circuitos Lineares*, 1ª Edição, São Paulo, LTC, 1972.
- [87] BEAUNIER, L.; EPELBOIN, I.; LESTRADE, J. C.; TAKENOUTI, H. Etude Electrochimique, et par Microscopie Electronique B Balayage, du Fer Recouvert de Peinture, *Surface Technology*, v. 4, p. 237-254, 1976, apud Orazem et al. [2].
- [88] BOUSSELMI, L.; FIAUD, C.; TRIBOLLET, B.; TRIKI, E. Impedance Spectroscopic Study of a Steel Electrode in Condition of Scaling and Corrosion: Interphase Model, *Electrochimica Acta*, v. 44, p. 4357-4363, 1999.
- [89] MACDONALD, J.R. Note on the parameterization of the constant-phase admittance element, *Solid State Ionics*, v.13, p. 147-149, 1984.
- [90] DE LEVIE, R. On the impedance of electrodes with rough interfaces, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, v. 261, p. 1-9, 1989.
- [91] PAJKOSSY, T. Impedance spectroscopy at interfaces of metals and aqueous solutions — Surface roughness, CPE and related issues, *Solid State Ionics*, v. 176, p. 1997-2003, 2005.
- [92] MACDONALD, M. A.; ANDREAS, H. A. Method for equivalent circuit determination for electrochemical impedance spectroscopy data of protein adsorption on solid surfaces, *Electrochimimica Acta*, v. 129, p. 290-299, 2014.
- [93] EBRAHIMI, N.; MOMENI, M.; KOSARI, A.; ZAKERI, M.; MOAYED, M.H. A comparative study of critical pitting temperature (CPT) of stainless steels by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), potentiodynamic and potentiostatic techniques, *Corrosion Science*, v. 59, (2012) 96-102.
- [94] CÓRDOBA-TORRES, P.; MESQUITA, T. J.; NOGUEIRA, R. P. On the Relationship between the Origin of Constant-Phase Element Behavior in Electrochemical Impedance Spectroscopy and Electrode Surface Structure, *Journal of Physical Chemistry C*, v. 119 (8), pp 4136-4147, 2015.
- [95] CÓRDOBA-TORRES, P.; MESQUITA, T. J.; NOGUEIRA, R. P. Toward a better characterization of constant-phase element behavior on disk electrodes from direct impedance analysis: Methodological considerations and mass transport effects, *Electrochimica Acta*, v. 92, p. 323-334, 2013.
- [96] BRUG, G.J.; VAN DEN EEDEN, A.L.G.; SLUYTERS-REHBACH, M.; SLUYTERS, J.H. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 176, p. 275-295, 1984.
- [97] CIUCCI, F. Revisiting parameter identification in electrochemical impedance spectroscopy: Weighted least squares and optimal experimental design, *Electrochimica Acta*, v. 87, p. 532-545, 2013.

- [98] ALDRICH, J. R. A. Fisher and the Making of Maximum Likelihood 1912 – 1922, *Statistical Science*, v. 12, No. 3, p. 162-176, 1997.
- [99] JOHNSON, R.A.; WICHERN, D.W. *Applied Multivariate Statistical Analysis*. 6 ed., Prentice-Hall, p. 149-155.
- [100] CARSON, S. L.; ORAZEM, M. E.; CRISALLE, D.; GARCIA-RUBIO, L. H. On the Error Structure of Impedance Measurements: Simulation of Frequency Response Analysis (FRA) Instrumentation, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 150, p. E477-E490, 2003.
- [101] BARD, Y. *Nonlinear Parameter Estimation*. Academic Press, New York, 1974.
- [102] WALKER, H. M. Degrees of Freedom, *Journal of Educational Psychology*, v. 31 (4), p. 253–269, 1940.
- [103] SCHWAAB, M.; BISCAIA, E. C.; MONTEIRO, J. L.; PINTO, J. C. Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization, *Chemical Engineering Science*, v. 63, p. 1542 – 1552, 2008.
- [104] SCHWAAB, M. *Análise de Dados Experimentais: I. Fundamentos de Estatística e Estimacão de Parâmetros*, Editora E-papers, p. 358-361, 2007.
- [105] BEALE, E.M.L. Confidence-regions in non-linear estimation. *Journal of the Royal Statistical Society B-Statistical Methodology*, v. 22 (1), pp. 41–88, 1960.
- [106] NELDER, J. A.; MEAD, R. A Simplex method for function minimization, *Computer Journal*, v. 7, p. 308–313, 1965.
- [107] LAGARIAS, J. C.; REEDS, J. A.; WRIGHT, M. H.; WRIGHT, P. E. Convergence properties of the Nelder-Mead Simplex Method in low dimensions, *SIAM Journal on Optimization*, v. 9, No. 1, p. 112–147, 1998.
- [108] DELLIS, J-L.; CARPENTIER, J-L. Nelder and Mead algorithm in impedance spectra fitting, *Solid State Ionics*, v. 62, p. 119-123, 1993.
- [109] STORN, R.; PRICE, K. Differential Evolution – A Simple and Efficient Heuristic for Global Optimization over Continuous Spaces, *Journal of Global Optimization*, v. 11, p. 341–359, 1997.
- [110] SHARIFI-ASL, S.; TAYLOR, M. L.; LU, Z.; ENGELHARDT, G. R.; KURSTEN, B.; MACDONALD, D. D. Modeling of the electrochemical impedance spectroscopic behavior of passive iron using a genetic algorithm approach, *Electrochimica Acta*, v. 102, p. 161–173, 2013.
- [111] BASTOS, I. N.; CARVALHO, M. P. M.; FABBRI, R.; NOGUEIRA, R. P. Visualization of EIS at large potential range - new insights, arXiv:1310.1629v2 [cond-mat.mtrl-sci] 2013
- [112] KAPPEL, M. A. A. ; BASTOS, I. N. ; DOMINGOS, R. P. ; FABBRI, R. EIS - Mapper - Electrochemical Impedance Spectroscopy Mapper, 2015, Programa de Computador.

Número do Registro: BR502013001515-9, Data de Registro: 17/03/2015, INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

- [113] KAPPEL, M. A. A.; BASTOS, I. N.; LUZ FILHO, J. M. M.; FABBRI, R.; DOMINGOS, R. P. Mapas de impedância eletroquímica aplicados à corrosão, *Corrosão & Proteção*, ABRACO, Maio/Julho, p. 15-19, 2014.
- [114] DÍAZ, B.; JOIRET, S.; KEDDAM, M.; NÓVOA, X.R.; PÉREZ, M.C.; TAKENOUTI, H. Passivity of iron in red mud's water solutions, *Electrochimica Acta*, v. 49, p. 3039–3048, 2004.
- [115] SÁNCHEZ, M.; GREGORI, J.; ALONSO, C.; GARCIA-JAREÑO, J.J.; TAKENUTI, H.; VICENTE, F. Electrochemical impedance spectroscopy for studying passive layers on steel rebars immersed in alkaline solutions simulating concrete pores, *Electrochimica Acta*, v. 52, p. 7634–7641, 2007.
- [116] ALEKSANDRA, K.; DARJA KEK, M.; MONIKA, J. The corrosion behaviour of austenitic and duplex stainless steels in artificial saliva with the addition of fluoride, *Corrosion Science*, v. 53, p. 776-783, 2011.
- [117] LUOA, H.; DONGA, C.F.; LI, X.G.; XIAO, K. The electrochemical behaviour of 2205 duplex stainless steel in alkaline solutions with different pH in the presence of chloride, *Electrochimica Acta*, v. 64, p. 211-220, 2012.
- [118] MARCELIN, S.; PÉBÈRE, N.; RÉGNIER, S. Electrochemical characterization of a martensitic stainless steel in a neutral chloride solution, *Electrochimica Acta*, v. 87, p. 32-40, 2013.
- [119] COSTA MATTOS, H.S.; BASTOS, I.N.; GOMES, A.J.C.P. A thermodynamically consistent modelling of stress corrosion tests in elasto-viscoplastic materials, *Corrosion Science*, v. 80, p. 143–153, 2014.
- [120] COSTA MATTOS, H.S.; BASTOS, I.N.; GOMES, A.J.C.P. A simple model for slow strain rate and constant load corrosion tests of austenitic stainless steel in acid aqueous solution containing sodium chloride, *Corrosion Science*, v. 50, p. 2858-2866.
- [121] HARRINGTON, D. A.; VAN DEN DRIESSCHE, P. Mechanism and equivalent circuits in electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta*, v. 56, p. 8005– 8013, 2011.
- [122] SGURA, I.; BOZZINI, B. Numerical issues related to the modelling of electrochemical impedance data by non-linear least-squares, *International Journal of Non-Linear Mechanics*, v. 40, p. 557-570, 2005.
- [123] CALDERÓN, J.A.; BARCIA, O.E.; MATTOS, O.R. Reaction model for kinetic of cobalt dissolution in carbonate/bicarbonate media, *Corrosion Science*, v. 50, p. 2101–2109, 2008.
- [124] BAUDIN, M.; LEDRU, S, Parallel Computing In Scilab, Scilab Online Documentation, <http://wiki.scilab.org/Documentation/ParallelComputingInScilab>, acesso em: 28/07/2015.

- [125] MCKENNEY, P. E., *Is Parallel Programming Hard, And, If So, What Can You Do About It?*, Linux Technology Center, IBM Beaverton, pp. 39-40, 2015.
- [126] KAPPEL, M. A. A.; FABBRI, R.; DOMINGOS, R. P.; BASTOS, I. N. Novel electrochemical impedance simulation design via stochastic algorithms for fitting equivalent circuits, *Measurement*, 2015. (Submetido).
- [127] FRATEUR, I.; DESLOUIS, C.; ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. Modeling of the Cast Iron/Drinking Water System by Electrochemical Impedance Spectroscopy, *Electrochimica Acta*, v. 44, p. 4345-4356, 1999.
- [128] CÓRDOBA-TORRES, P.; MESQUITA, T.J.; DEVOS, O.; TRIBOLLET, B.; ROCHE, V.; NOGUEIRA, R.P. On the intrinsic coupling between constant-phase element parameters  $\alpha$  and Q in electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochimica Acta*, v. 72, p. 172-178, 2012.
- [129] NOGUEIRA, R. P. Comunicação privada, 2015.
- [130] ESTEBAN, J. M.; ORAZEM, M. E. On the Application of the Kramers-Kronig Relations to Evaluate the Consistency of Electrochemical Impedance Data, *Journal of the Electrochemistry Society*, v. 138, p. 67-76, 1991.
- [131] ABBASI AGHUY, A.; ZAKERI, M.; MOAYED, M.H.; MAZINANI, M. Effect of grain size on pitting corrosion of 304L austenitic stainless steel, *Corrosion Science*, v. 94, p. 368–376, 2015.
- [132] HUANG, C. A.; CHANG, Y. Z.; CHEN, S. C., The electrochemical behavior of austenitic stainless steel with different degrees of sensitization in the transpassive potential region in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> containing chloride, *Corrosion Science*, v. 46, p. 1501–1513, 2004.
- [133] ANGELINI, E.; CARULLO, A.; CORBELLINI, S.; FERRARIS, F.; GALLONE, V.; GRASSINI, S.; PARVIS, M.; VALLAN, A. Handheld-Impedance-Measurement System With Seven-Decade Capability and Potentiostatic Function, *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, v. 55, no. 2, p. 436-441, 2006.
- [134] GRIVET-TALOCIA, S.; BANDINU, M. Improving the Convergence of Vector Fitting for Equivalent Circuit Extraction From Noisy Frequency Responses, *IEEE Transactions On Electromagnetic Compatibility*, v. 48, no. 1, p. 104-120, 2006.
- [135] DESCHRIJVER, D.; MROZOWSKI, M.; DHAENE, T.; DE ZUTTER, D. Macromodeling of Multiport Systems Using a Fast Implementation of the Vector Fitting Method, *IEEE Microwave And Wireless Components Letters*, v. 18, No. 6, p. 383-385, 2008.
- [136] DESCHRIJVER, D.; DHAENE, T.; DE ZUTTER, D. Robust Parametric Macromodeling Using Multivariate Orthonormal Vector Fitting, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*, v. 56, No. 7, p. 1661-1667, 2008.
- [137] DION, F.; LASIA, A. The use of regularization methods in the deconvolution of underlying distributions in electrochemical processes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 475, p. 28–37, 1999.

- [138] ORAZEM, M.; SHUKLA, P.; MEMBRINO, M. Extension of the measurement model approach for deconvolution of underlying distributions for impedance measurements, *Electrochimica Acta*, v. 47 (13-14), p. 2027–2034, 2002.
- [139] SACCOCCIOA, M.; WAN, T. H.; CHEN, C.; CIUCCIA, F. Optimal Regularization in Distribution of Relaxation Times applied to Electrochemical Impedance Spectroscopy: Ridge and Lasso Regression Methods – A theoretical and Experimental Study, *Electrochimica Acta*, v. 147, p. 470–482, 2014.
- [140] NISSINEN, A.; KOLEHMAINEN, V.; KAIPIO, J. P. Reconstruction of domain boundary and conductivity in electrical impedance tomography using the approximation error approach. *International Journal of Uncertainty Quantification*, v. 1, pp. 231-242, 2011.
- [141] KAIPIO, J.; SOMERSALO, E. I. *Statistical and Computational Inverse Problems*. 1st. ed. New York: Springer Science, 2004.

\* \* \*