



Instituto Politécnico, Nova Friburgo  
August 30<sup>th</sup>- September 3<sup>rd</sup>, 2004

Paper CRE04 - MT17

## Análise de Sensibilidade em Modelos de Impedância Eletroquímica do Fe e do Pd

W. L. Cardoso, I. N. Bastos e J. F. V. Vasconcellos

Instituto Politécnico IPRJ, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, UERJ, Caixa Postal 97282, 28601-970 Nova Friburgo RJ

R. P. Nogueira

UPR 15-CNRS, Universidade Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, 75252, Paris Cedex 05 França

Neste trabalho foi empregada a análise de sensibilidade de parâmetros para modelos de impedância eletroquímica do Fe e do Pd. No fenômeno estudado ocorre a evolução de bolhas de gás hidrogênio e isto dificulta o emprego de impedância eletroquímica. A partir de um modelo desenvolvido por Gabrielli et al. (2002) que descreve a resposta em impedância, foi estudada a sensibilidade dos diversos parâmetros, na tentativa de verificar se o modelo proposto estava coerente com os fenômenos considerados. Neste caso, a análise de sensibilidade local foi calculada em relação à frequência de excitação do sinal.

A análise de sensibilidade é o estudo de como as variações dos resultados dos modelos matemáticos podem ser relacionados quantitativa e qualitativamente às diferentes fontes de fatores que modificam o resultado. Neste sentido, pode-se citar que com o emprego da análise de sensibilidade é possível verificar a adequação do modelo ao sistema físico modelado, explicar os parâmetros que mais contribuem com o resultado obtido, a delimitação de domínio onde as variações são mais relevantes, determinação das regiões ótimas para calibração de parâmetros e também determinar as dependências entre variáveis. Em suma, a análise de sensibilidade avalia a contribuição total das diferentes variáveis de entrada na incerteza final do resultado, (Beck et al 1985).

No trabalho de Gabrielli et al. (2002) foi proposta a equação para modelar a impedância eletroquímica. Como esta equação é dependente de vários parâmetros físicos, procedeu-se à análise de sensibilidade destes parâmetros. Na figura 1, é mostrado um diagrama simulado e na figura 2 a análise de sensibilidade do módulo da impedância para o paládio.

$$Z_F = \frac{1}{R_t^{-1} - F \frac{b_3 k_3^2 (1-\theta)^2 c(0)}{bD \coth(b\delta_N) + k_3(1-\theta)} + F \left( k_1 - k_2 + k_3 c(0) - \frac{k_3^2 (1-\theta)^2 c(0)}{bD \coth(b\delta_N) + k_3(1-\theta)} \right) \frac{G}{j\omega\beta + k_1 + k_2}} \quad (1)$$

Pelos resultados obtidos nota-se que o potencial aplicado ao Pd, tem grande efeito na modelagem. Entretanto, o coeficiente de Tafel, b1 é ainda mais importante conforme se vê na figura 2a. O efeito do potencial pode ser facilmente mostrado no deslocamento do diagrama para uma pequena alteração do valor de E em apenas 3 mV, como mostrado na figura 1.

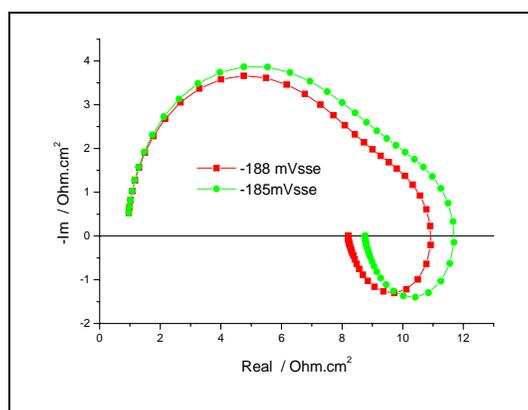
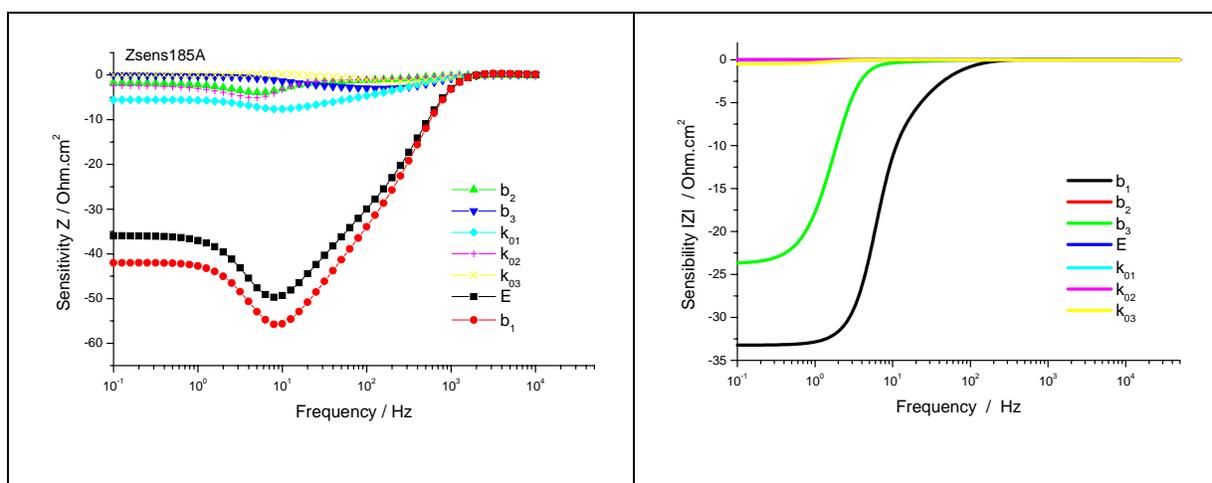


Figura 1 – Diagrama de impedância simulado pela equação 1.



a)

b)

Figura 2 – Efeito da sensibilidade de parâmetros de natureza eletroquímica no módulo da impedância do Pd (a) e do Fe (b).

Já no caso do Fe notamos que somente os coeficientes de Tafel denominados  $b_1$  e  $b_3$  são importantes (figura 2b). Este parâmetro, tanto para o Pd como para o Fe, se relaciona com a taxa de evolução de bolhas, que é o fenômeno mais importante neste modelo.

## REFERÊNCIAS

Beck, J. V., Blackwell, B. and St. Clair Jr., C. R., 1985, Inverse Heat Conduction, Wiley, New York.

C. Gabrielli, F. Huet, R. P. Nogueira, 2002, Electrochimica Acta, N.47, pp.2043-2048.

I. N. Bastos, W. L. Cardoso, J. F. V. Vasconcellos, F. Huet, R.P. Nogueira, C. Gabrielli Sensitivity Analysis of Electrochemical Impedance under Bubble-Induced and Forced Convections, Cobem 2003.