

MODELAGEM MATEMÁTICA DA OBTENÇÃO ELETROQUÍMICA DOS POLÍMEROS CONDUTORES NA BASE DOS MONÔMEROS, MODIFICADOS ELETROQUIMICAMENTE NO MODO GALVANOSTÁTICO

V.V. Tkach; V.V. Nechyporuk; P. I. Yagodynets´

Instituto de Biologia, Química e Biorrecursos, Universidade Nacional de Chernitsi, 58012,
Rua de Kotsybyns'ky, 2, Chernivtsi, Ucrânia, Telefone: +380665405513 – Email:
nightwatcher2401@gmail.com

RESUMO: A obtenção eletroquímica dos polímeros condutores a partir dos monômeros, modificados por via eletroquímica foi matematicamente descrita. Os modelos matemáticos correspondentes foram analisados por meio da teoria de estabilidade linear e da análise de bifurcações. As condições do estado estacionário estável e das instabilidades oscilatória e monotônica foram inferidas na base da análise do modelo.

PALAVRAS-CHAVE: eletroquímica orgânica; polímeros condutores; eletropolimerização; oscilações eletroquímicas; teoria de estabilidade linear.

ABSTRACT: The electrochemical confection of conducting polymers from electrochemically modified monomers was described mathematically. The correspondent mathematical models were analyzed by using the linear stability theory and bifurcation analysis. The steady-state stability, oscillatory and monotonic instability conditions were derived, basing on the analysis of the model.

KEYWORDS: organic electrochemistry, conducting polymers, electropolymerization, electrochemical oscillations, linear stability theory

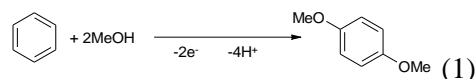
1. INTRODUÇÃO.

A química dos polímeros condutores (PC) é um dos ramos modernos de química dos materiais que vem sendo intensamente investigado durante as 5 últimas décadas. O interesse pela química dos PC explica-se pelo fato de eles serem capazes de combinar em si as propriedades de plásticos (resistência à corrosão, flexibilidade, leveza e versatilidade em formação) com a condutividade de metais. Eles também são facilmente modificados, o que dá a possibilidade de confecção dos PC com as dadas propriedades, por exemplo, com a possibilidade de adsorção específica. [1 – 11].

Os PCs conjugados podem ser obtidos química e eletroquimicamente na base dos alquinos, compostos carbocíclicos e heterocíclicos.

A síntese eletroquímica dos diferentes compostos orgânicos, inclusive a eletropolimerização e modificação, também atrai atenção, porque pode substituir com sucesso um procedimento químico. Em alguns casos, a transformação eletroquímica dos compostos orgânicos pode não ter análogos químicos [12 – 14].

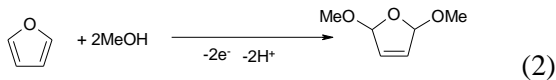
Os monômeros eletrossintetizados podem ser eletropolimerizados a fim de obtenção dos polímeros condutores, como polimetoxibenzeno, e incondutores, como poliacrilonitrila [14].



Porém, não seria conveniente dizer que a eletrossíntese de monômeros não possui



desvantagens, porque esta ocorre através da formação de radicais, cuja modificação pode ocupar os locais ativos de polimerização, como no caso de furano:



Pirrol pode ser metoxilado de mesmo jeito [15].

Outra desvantagem da eletrossíntese e da eletropolimerização pode ser as instabilidades eletroquímicas, manifestando-se elas sob a forma de oscilações eletroquímicas e multiplicidade de estados estacionários. Estas instabilidades apresentam-se durante a eletropolimerização [16 – 25] (inclusive também o “paradoxo de politiofeno”) em particular, bem como no processo da oxidação de compostos orgânicos em geral, ocorrendo também durante a oxidação anódica de hidrogênio [26 – 28] e podendo ser causados,

como provamos por meio da pesquisa teórica, tanto pelos fatores superficiais (a interação entre as partículas adsorvidas), quanto pelos eletroquímicos (influência da oxidação eletroquímica à dupla camada eletroquímica) [29 - 30]. A descrição matemática que incluísse o desenvolvimento do modelo matemático, capaz de descrever adequadamente os processos no sistema, abrir-nos-ia os olhos aos detalhes do mecanismo da síntese dos polímeros condutores a partir dos monômeros, modificados eletroquimicamente, explicar-nos-ia as causas dessas instabilidades e dar-nos-ia dicas de como se podia regular o processo para fazê-lo mais eficiente, ou seja, para intensificar a síntese do polímero condutor com as possibilidades de adsorção específica.

2. O SISTEMA E O SEU MODELO

A fim de descrever matematicamente a eletropolimerização galvanostática de um monômero, modificado eletroquimicamente, introduzimos três variáveis, sendo:

- c – a concentração da substância modificadora na camada pré-superficial;
- θ – o grau de recobrimento do monômero modificado;
- q – a carga do eletrodo.

Para simplificar o modelo, supomos que o reator esteja intensamente agitado (portanto, sendo possível menosprezar o fluxo de convecção), que o eletrólito de suporte esteja em excesso (e assim é possível menosprezar as influências do fluxo de migração e a possível perda do dopante). Supõe-se que o perfil de concentração da substância na camada superficial é linear e a espessura da camada, constante e igual a δ . Também, supõe-se que o monômero inicial ocupe, no começo da reação, a superfície inteira do eletrodo e que a substância modificadora não participe da eletropolimerização.

A substância modificadora entra na camada pré-superficial difundindo-se do interior da solução e sai dela participando na modificação eletroquímica. Logo, a equação de balanço escreve-se do seguinte modo:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{D}{\delta} (c_i - c) - k_m c (1 - \theta) \exp \frac{z_1 F \varphi_0}{RT} \right) = F_1 \quad (01)$$

Sendo D o coeficiente de difusão do modificador, c_i a sua concentração no interior da solução, k_m a constante da velocidade da reação de modificação eletroquímica de monômero, z_1 a quantidade de elétrons transferidos no processo da modificação, φ_0 o salto do potencial, relativo ao da carga zero.

O monômero modificado aparece por meio da modificação eletroquímica do monômero inicial e desaparece, eletropolimerizando-se (segundo o mecanismo da eletropolimerização de Díaz). Então, a equação de balanço do monômero modificado na superfície será descrita como:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{\Gamma_{max}} \left(k_m c (1 - \theta) \exp \frac{z_1 F}{RT} \varphi_0 - k_p \theta^x \exp \frac{z_2 F \varphi_0}{RT} \right) = F_2 \quad (02)$$

Sendo x a ordem de reação da eletropolimerização do monômero, k_p a velocidade padrão desta reação, z_2 a quantidade de elétrons, transferidos nela.

A equação de balanço da carga do eletrodo para o modo galvanostático escrever-se-á assim:

$$\frac{dq}{dt} = i - z_1 F k_m c (1 - \theta) \exp \frac{z_1 F \varphi_0}{RT} - z_2 F k_p \theta^x \exp \frac{z_2 F \varphi_0}{RT} = F_3 \quad (03)$$



3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O comportamento deste sistema vai ser analisado por meio da teoria de estabilidade linear. A matriz funcional de Jacobi, sendo cujos elementos calculados para o estado estacionário como é descrita desta forma:

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \quad (04)$$

Sendo:

$$a_{11} = \frac{\partial F_1}{\partial c} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{D}{\delta} - k_m(1-\theta) \exp \frac{z_1 F \varphi_0}{RT} \right)$$

$$a_{12} = \frac{\partial F_1}{\partial \theta} = \frac{2}{\delta} \left(k_m c \exp \frac{z_1 F \varphi_0}{RT} - k_m c (1-\theta) \exp \frac{z_1 F \varphi_0}{RT} * \frac{(K_0 - K_1) \varphi_0 + K_1 \varphi_1}{K_0(1-\theta) + K_1 \theta} \right)$$

$$a_{13} = \frac{\partial F_1}{\partial q} = 0$$

$$a_{21} = \frac{\partial F_2}{\partial c} = \frac{1}{\Gamma_{max}} \left(k_m(1-\theta) \exp \frac{z_1 F \varphi_0}{RT} \right)$$

$$a_{22} = \frac{\partial F_2}{\partial \theta} = \frac{1}{\Gamma_{max}} \left(k_m(1-\theta) \exp \frac{z_1 F \varphi_0}{RT} * \frac{(K_0 - K_1) \varphi_0 + K_1 \varphi_1}{K_0(1-\theta) + K_1 \theta} - k_m \exp \frac{z_1 F \varphi_0}{RT} - x k_p \theta^{x-1} \exp \frac{z_2 F \varphi_0}{RT} - k_p \theta^x \exp \frac{z_2 F \varphi_0}{RT} * \frac{(K_0 - K_1) \varphi_0 + K_1 \varphi_1}{K_0(1-\theta) + K_1 \theta} \right)$$

$$a_{23} = \frac{\partial F_2}{\partial q} = \Gamma_{max}^{-1} k_m (1-\theta) \frac{z_1 F}{RT} \frac{1}{K_0(1-\theta) + K_1 \theta} - \Gamma_{max}^{-1} k_p \theta \frac{z_2 F}{RT} \frac{1}{K_0(1-\theta) + K_1 \theta}$$

$$a_{31} = \frac{\partial F_3}{\partial c} = 0;$$

$$a_{32} = \frac{\partial F_3}{\partial \theta} = z_1 F \left(k_m \exp \frac{z_1 F \varphi_0}{RT} - k_m(1-\theta) \exp \frac{z_1 F \varphi_0}{RT} * \frac{(K_0 - K_1) \varphi_0 + K_1 \varphi_1}{K_0(1-\theta) + K_1 \theta} \right) - z_2 F \left(k_p \theta^x \exp \frac{z_2 F \varphi_0}{RT} * \frac{(K_0 - K_1) \varphi_0 + K_1 \varphi_1}{K_0(1-\theta) + K_1 \theta} + x k_p \theta^{x-1} \exp \frac{z_2 F \varphi_0}{RT} \right)$$

$$a_{33} = \frac{\partial F_3}{\partial q} = -z_1 F k_m (1-\theta) \frac{z_1 F}{RT} \frac{1}{K_0(1-\theta) + K_1 \theta} - z_2 F k_p \theta \frac{z_2 F}{RT} \frac{1}{K_0(1-\theta) + K_1 \theta}$$

As oscilações do parâmetro eletroquímico, neste caso, do potencial de eletrodo, ocorrem nas condições da bifurcação de Hopf, para cuja realização, é preciso (não obstante que não seja bastante) que a diagonal principal da matriz contenha os elementos positivos (que descrevem a positiva conexão de retorno). É possível provar que o elemento a_{22} pode ser positivo no caso de o monômero inicial ser redutor fraco ($\varphi_0 > 0$) e a causa das oscilações será a influência da eletromodificação à dupla camada. Se o monômero modificado for redutor forte, o comportamento oscilatório também será possível, mas será causado

pela influência da sua eletropolimerização à dupla camada. As oscilações ocorrerão nas condições da concorrência entre as influências dos processos eletroquímicos sobre a dupla camada e a atração entre a camada monomérica e a superfície do ânodo.

A investigação do estado estacionário estável é feita por meio do critério de Routh e Hurwitz. Para simplificar o jacobiano, introduzem-se as novas variáveis

$$\frac{D}{\delta} = \kappa, \quad k_m(1-\theta) \exp \frac{z_1 F \varphi_0}{RT} = \Omega,$$

$$k_m c \exp \frac{z_1 F \varphi_0}{RT} = X_1 k_m c (1 -$$

$$\theta) \exp \frac{z_1 F \varphi_0}{RT} * \frac{\partial \varphi_0}{\partial \theta} = X_2$$

,

$$x k_p \theta^{x-1} \exp \frac{z_2 F \varphi_0}{RT} - k_p \theta^x \exp \frac{z_1 F \varphi_0}{RT} *$$

$$\frac{\partial \varphi_0}{\partial \theta} = L_1 - L_2 = L$$

$$, \quad X_1 - X_2 = X$$

$$k_m(1-\theta) \frac{z_1 F}{RT} \frac{1}{K_0(1-\theta) + K_1 \theta} = \xi_1; \quad z_2 F k_p \theta \frac{z_2 F}{RT} \frac{1}{K_0(1-\theta) + K_1 \theta} = \xi_2$$

E assim o jacobiano poderá representar-se como:

$$\begin{vmatrix} -\kappa - \Omega & X & 0 \\ \Omega & L - X & \xi_1 - \xi_2 \\ 0 & L + X & -\xi_1 - \xi_2 \end{vmatrix}$$

Resolvida a inequação $\text{Det } J < 0$, inferida do critério, deriva-se a condição de estabilidade do estado estacionário, referente à região topológica, limitada pelo valor marginal do parâmetro da eletromodificação Ω , que é:

$$\Omega < \frac{2\kappa X \xi_1 - 2\kappa L \xi_2}{X \xi_2 - X \xi_1 + 2L \xi_2}$$

A inequação pode ser interpretada assim: o estado estacionário mantém-se estável, quando o impacto da velocidade de difusão supera o das velocidades dos processos eletroquímicos e quando a velocidade de eletromodificação é superior à de eletropolimerização.

Este valor marginal é correspondente à instabilidade monotônica, cuja condição principal é $\text{Det } J = 0$, ou seja

$$\Omega = \frac{2\kappa X \xi_1 - 2\kappa L \xi_2}{X \xi_2 - X \xi_1 + 2L \xi_2}$$



Incluindo-se a etapa da difusão e a da adsorção (dessorção) do monômero inicial, reunindo-se as etapas eletroquímicas, considerando o monômero modificado altamente instável sob o potencial do anodo, e considerando-se a substância modificadora em excesso, obter-se-ão as equações para a eletropolimerização galvanostática, descritas em [70] que incluem a etapa da adsorção do monômero inicial e a influência deste fator superficial sobre o comportamento do sistema.

No caso de a primeira etapa ser autocatalítica, as expressões, referentes à velocidade da reação da modificação serão alteradas e, assim, se verá que o fator autocatalítico também será responsável pelo comportamento oscilatório.

4. CONCLUSÕES

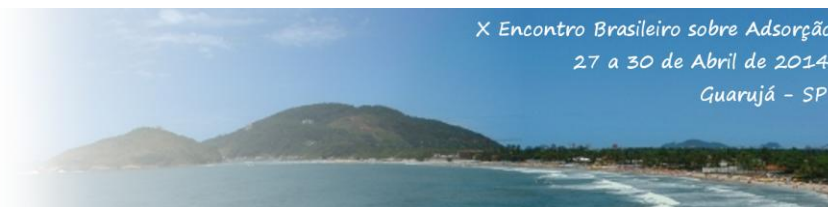
1. Por meio de modelagem matemática é comprovada a presença das estruturas dissipativas temporais, cuja existência se mantém pela difusão de substância modificadora e pela formação do polímero.

2. No caso de o monômero inicial ter ocupado a superfície inteira do ânodo, o comportamento oscilatório é causado pelas influências das reações eletroquímicas sobre a dupla camada elétrica e pela autocatalise na primeira etapa, caso a haja.

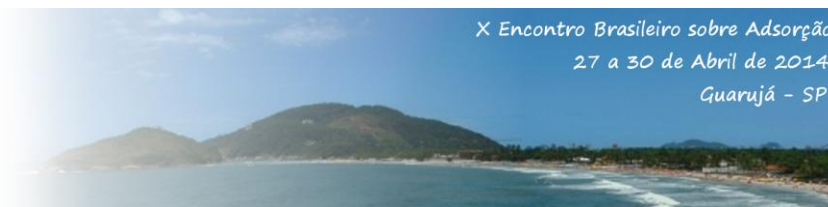
3. O valor marginal do parâmetro de primeira equação eletroquímica, referente à "fronteira" da região topológica dos estados estacionários estáveis, é referente também à instabilidade monotônica.

5. REFERÊNCIAS

1. Sadki S. Scotland Ph., Brodie N.,
The mechanisms of pyrrole
electropolymerization Saboraaud G.,
Chem. Soc. Rev., 2000.,29, 283 – 293
2. Simonet, J.; Rault-Berthelot, The
anodic oxidation of fluorene and some
of its derivatives. Conditions of the
formation of a new conductive
- polymer . Synth. Met. 1985, Vol. 182,
P. 186.
3. Diaz, A.F.; Bargon, J. In Handbook of
Conducting Polymers; Skotheim,
T.A.; Marcel Dekker: New York,
1986, p. 81.
4. Аксіментьєва О.І., Фізико-хімічні
закономірності одержання та
властивості електропровідних
полімерів у тонкому шарі. Автор.
Дис. Докт. Хім. Наук. 02.00.04 –
«фізична хімія», 2000, 25 с.
5. Adamcova, Z.; Dempirova, Film-
forming electropolymerization.L.
Prog. Org. Coat. 1989, 16, 295 – 320
6. Schirmeisen, M.; Beck, F.
Electrocoating of iron and other
metals with polypyrrole, J. Appl.
Electrochem. – 1989. - Vol. 19, P.
401 – 408
7. Ehrenbeck C., Juttner K.
Development of an anion/cation
permeable freestanding membrane
based on electrochemical switching of
polypyrrole. // Electrochim. Acta.
1996. - Vol. 41. - № 4. - P. 511 -518.
8. Hepel M. Composite polypyrrole
films switchable between the anion-
and cation-exchanger states. //
Electrochim. Acta. 1996. - Vol. 41. -
№ 1. - P. 63-76.
9. E.Mackenzie Peters. Preparation and
properties of electrically conducting
polymers formed by
electropolymerization of



- heterocyclic compounds. Thes. Deg. M.Sc. Chem.–SFU, Canada (1987).
10. Bredas J.L., Scott J.C., Yakushi K., Street G.B. Polarons and bipolarons in polypyrrole: evolution of the band structure and optical spectrum upon doping. // *Phys. Rev.* 1984. -Vol. B 30. - P. 1023-1025.
 11. C.S. Lee, J. P. Bell, *J. Mat. Sci.*, 30(1995), 3827
 12. G. Pistoia, *Gass. Chim.*, 26(1974), 127
 13. Guisti P., *J. Polym. Sci.: Polym. Symp.*, 50(1975), 133
 14. С.Г. Майрановский. Электросинтез мономеров, М.: Наука. – 1980. – 330 с.
 15. F. Tedjar, S. Ymmel, M. Yanda, et al., *Coll. Czech. Chem. Comm*, 54(1989), 1299
 16. I.Das, N.R.Agrawal, S.A.Ansari, S.K.Gupta “Pattern formation and oscillatory electropolymerization of thiophene, *Ind. J. Chem.*, 2008, 47A, 1798-1803.
 17. M.S. Ba-Shammakh. “Electropolymerization of pyrrole on mild steel for corrosion protection”, Thes. Ph. D. King Fahd University of Petroleum and Minerals, Dharan, Saudi Arabia
 18. A.S.Liu, M.A.S. Oliveira. “Electrodeposition of polypyrrole films on aluminium from tartrate aqueous solution”. *J. Braz. Chem Soc.* – 2007. - Vol.18. – N. 1. – P. 143 – 152
 19. Sazou D. “The dynamic behavior of the electrochemical polymerization of indole in acetonitrile – water mixtures, *Synth. Met.* 2002, 130, 1, 45-54
 20. I.Das, N. Goel, N.R. Agrawal, S. K. Gupta, "Growth patterns of dendrimers and electric potential oscillations during electropolymerization of pyrrole using mono- and mixed surfactants", *J. Phys. Chem*, 2010, 114, 40, 12888 – 12896
 21. M. Bazzaoui, E.A. Bazzaoui, L. Martins, J.I. Martins “Electropolymerization of pyrrole on zinc-lead-silver alloys’ electrodes in neutral and acid organic media, *Synth. Met.* 2002, 130, 1, 73-83
 22. I.Das, N. Goel, S. K. Gupta, N.R. Agrawal “Electropolymerization of pyrrole: Dendrimers, nano-sized patterns and oscillations in potential in presence of aromatic and aliphatic surfactants”, *J. Electroanal. Chem*, 2012, 670, 1 – 10
 23. Lemos Castagno K.R., “Eletropolimerização de pirrol sobre liga de alumínio 1100”, Tés. D. Sc. *UFRGS.*, Porto Alegre, 2007
 24. . Das, N.R. Agrawal, S.K.Gupta, R.P.Rastogi, “Fractal growth kinetics and electric potential oscillations during electropolymerization of



- pyrrole”, *J. Phys. Chem*, 2009, 113, 5296 – 5301
25. K.Aoki, I. Mukoyama, J.Chen, “Polymerization and dissolution of polythiophene films”, *Russ. J. of Electrochem*, 2004, 3, 319 – 324
26. Hachkar M, Beden B., Lamy C. Oscillating electrocatalytic systems. Part I. Survey of systems involving the oxidation of organics and detailed electrochemical investigation of formaldehyde oxidation of rhodium electrodes// *J. Electroanal. Chem.* – 1990. – N. 281. – P. 81 – 98
27. Takuro K., Tadayoshi Y., Makihiko M., Ryuichiro O., Limit cycle in electrochemical oscillations – potential oscillations during anodic oxidation of H₂ // *Electrochim. Acta.* – 1988. – Vol. 33. – N. 4. – P. 537 – 540
28. Raspel F., Nichols R.J., Kolb D.M. Current oscillations during formic acid oxidation on Pt(100)// *J. Electroanal. Chem.* – 1990. – N. 286. – P. 279 – 283
29. V. Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets’. Estudio matemático de las condiciones de estabilidad en la polimerización electroquímica de compuestos heterocíclicos en presencia de oxidantes. *Afinidad*, v. 70, p. 73-77, 2013.
30. Tkach V.V.,Nechyporuk V.V., Yagodynets’ P.I. As eletropolimerizações galvanostática e potenciodinâmica (em voltagem constante) dos compostos heterocíclicos e a sua descrição matemática. *Tecn. Met. Mat. Min.* – 2013. – V. 10. – N. 3. – P. 249– 256