



Eclética Química

ISSN: 0100-4670

atadorno@iq.unesp.br

Universidade Estadual Paulista Júlio de

Mesquita Filho

Brasil

Tkach, V.V.; Nechyporuk, V.V.

AS CAUSAS DO COMPORTAMENTO OSCILATÓRIO DE SISTEMAS ELETROQUÍMICOS DEVIDO  
A IMOBILIZAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS DIFERENTES ATRAVÉS DA POLIMERIZAÇÃO  
ELETROQUÍMICA DE COMBINAÇÕES HETEROCÍCLICAS.

Eclética Química, vol. 37, 2012, pp. 68-71

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho

Araraquara, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=42938350007>

- ▶ [Como citar este artigo](#)
- ▶ [Número completo](#)
- ▶ [Mais artigos](#)
- ▶ [Home da revista no Redalyc](#)

 redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal  
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

# AS CAUSAS DO COMPORTAMENTO OSCILATÓRIO DE SISTEMAS ELETROQUÍMICOS DEVIDO A IMOBILIZAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS DIFERENTES ATRAVÉS DA POLIMERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE COMBINAÇÕES HETEROCÍCLICAS.

V.V.Tkach<sup>1</sup> e V.V. Nechyporuk.

Ucrânia, Chernivtsi, Rua Kotsyubyns'kogo 2, Universidade Nacional de Chernivtsi, 58012

<sup>1</sup>E-mail do contato: volodya@llanera.com, nighthwatcher2401@gmail.com

O comportamento de sistemas de imobilização de substâncias diferentes através da eletropolimerização das combinações heterocíclicas foi investigado através da teoria da estabilidade linear e da análise de bifurcações. Criando o modelo matemático deste processo e analizando-o nós prevemos que as oscilações podem sobrevir se ocorrer a interação entre as partículas adsortas e também a oxidação anôdica dos oxidantes fortes (incluindo também o crescimento autocatalítico da cadeia).

## INTRODUÇÃO

Os polímeros condutores são as combinações orgânicas que atraem mais e mais interesse pois eles mantêm as características dos plásticos e a condutividade dos metais. Tendo em vista as boas características, podem ser utilizados em sensores [1, 2], recobrimentos de proteção [3] e aparelhos eletroquímicos [4,5], além da retenção de substâncias tóxicas [2].

Alguns dos polímeros condutores mais utilizados são:

- os derivados de alquinos (poliacetileno)
- os derivados de combinações aromáticas (poli-p-fenileno, polianilina)
- os derivados de combinações heterocíclicas de 5 átomos no ciclo (polifurano, polipirrol, politiofeno e os derivados destes).

Embora eles possam ser sintetizados tanto por síntese química quanto pela eletroquímica, a eletropolimerização ganha mais e mais atenção pois os polímeros obtidos pela síntese eletroquímica (anôdica e raramente catódica [6]) mantém maior capacidade de conduzir corrente e de se modificar para manter as características precisas. É possível funcionalizar os polímeros condutores por 4 métodos.

-A eletropolimerização de monômeros substituídos (às vezes pode ser autoinibidora e pode requerer a proteção dos grupos funcionais)-

-A eletrocopolimerização de dois monômeros para o copolímero manter as características de ambos homopolímeros (não pode ser usada para todos os pares de monômeros).

-A modificação do polímero já sintetizado.

-A imobilização dos modificadores pela eletropolimerização na sua presença.

Ao sintetizar o polímero para as finalidades analíticas ou para retenção de substâncias tóxicas, se deve controlar as suas características para a implementação de funções precisas. Quando a substância é imobilizada pela polimerização eletroquímica, ela toma parte na reação. O polímero então ganha as características novas. Porém às vezes as instabilidades eletroquímicas (oscilatórias ou monotônicas) podem ocorrer nesses sistemas [3,6,7,8,9]. Para poder explicar os fatos experimentais do seu aparecimento, sua influência no polímero formado e os procedimentos para evitá-las é preciso construir o modelo matemático deste processo para poder determinar o mecanismo mais provável associado.

# A IMOBILIZAÇÃO DAS SUBSTÂNCIAS DIFERENTES PELA POLIMERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA E O SEU MODELO MATEMÁTICO

Para descrever a cinética da eletropolimerização, é melhor usar o mecanismo modificado de Diaz, segundo o qual a polimerização inclui a oxidação do monômero formando o radical-cátion, as reações do crescimento da cadeia (a recombinação ou substituição eletrofílica) que formam o dímero, a oxidação dele (formação do centro do crescimento), a formação do trímero e a crescimento da cadeia da maneira já descoberta. O dopante participa no processo da polimerização estabilizando o radical-cátion, diminuindo o potencial da eletropolimerização e (caso que seja um dos oxidantes fortes) pode transferir o centro ativo à molécula do monômero livre.

A imobilização das substâncias pode resultar na formação dos complexos, nas formações das ligações covalentes e sua incorporação nas cadeias poliméricas e também no aprisionamento das moléculas durante a formação da rede polimérica[1].

A polimerização eletroquímica das combinações heterocíclicas pode ser realizada galvanostaticamente, potenciosstaticamente e potenciodinamicamente, porém a polimerização potenciosstática se usa na maioria dos casos. Por isso analisamos matematicamente o caso da polimerização nas condições do potencial constante.

Para criar o modelo matemático deste sistema pode-se introduzir as três variáveis:

$c_h$  – a concentração do monômero heterocílico na câmada da difusão

$\theta_h$  – o grau do recobrimento da superfície com o monômero

$c_m$  – a concentração da substância que se imobiliza pela eletropolimerização.

Suposições: Para simplificar o modelo matemático deste processo supomos: -que o líquido está em constante movimento (não se considerando assim a influência do fluxo da convecção); -que o eletrólito suporte (que contém o dopante) está presente em excesso, pois pode-se assim não se considerar a influência do fluxo da migração e a diminuição na concentração do dopante; -e que o polímero não sai da superfície por ser liofóbico. A distribuição de concentração do monômero na câmada da difusão é suposta ser linear e a espessura da camada constante e igual a

$\delta$ .

O monômero na câmada pre-superficial. O monômero entra na camada pre-superficial por difusão e também pela desorção e sai dela sendo adsorvido na superfície do eletrodo. A equação do balanço da concentração pre-superficial do monômero pode-se escrever como

$$\frac{dc_h}{dt} = \frac{2}{\delta} \left( r_{-1} - r_1 + \frac{D}{\delta} (c_{h,bulk} - c_h) \right)$$

Sendo que  $D$  significa o coeficiente da difusão,  $c_{h,bulk}$  significa a concentração do monômero no interior da solução,  $r_1$  e  $r_{-1}$  são as velocidades da adsorção e desorção.

O monômero na superfície. O monômero chega na superfície pela adsorção e sai dela pela desorção. Ele também é consumido, formando o polímero. A equação do balanço do grau do recobrimento da superfície com o monômero será descrita como.

$$\frac{d\Theta_h}{dt} = \tilde{A}_{h,max} (r_1 - r_{-1} - r_2)$$

Em que  $r_2$  é a velocidade da polimerização eletroquímica e  $\tilde{A}_{h,max}$  é a concentração superficial máxima do monômero.

A substância que se imobiliza. Chega à camada pre-superficial através da difusão do interior da solução e sai dela participando na reação da polimerização eletroquímica. A equação do balanço então pode-se descrever como

$$\frac{dc_m}{dt} = \frac{2}{\delta} \left( \frac{D}{\delta} (c_{m,bulk} - c_m) - r_2 \right)$$

Sendo que  $c_{m,bulk}$  significa a concentração da substância que se imobiliza no interior da solução.

Para investigar o comportamento eletroquímico deste processo é preciso resolver as equações no sistema.

$$\begin{cases} \frac{dc_h}{dt} = \frac{2}{\delta} \left( r_{-1} - r_1 + \frac{D}{\delta} (c_{h,bulk} - c_h) \right) \\ \frac{d\Theta_h}{dt} = \tilde{A}_{h,max} (r_1 - r_{-1} - r_2) \\ \frac{dc_m}{dt} = \frac{2}{\delta} \left( \frac{D}{\delta} (c_{m,bulk} - c_m) - r_2 \right) \end{cases}$$

A velocidade da eletropolimerização pode se descrever como

$$r_2 = k_2 \theta_h^x c_m^y \exp\left(\frac{zF}{RT} \phi_0\right)$$

Sendo que  $k_2$  é a constante da reação,  $x$  e  $y$  são as ordens da reação do monômero e da substância que está se imobilizando,  $z$  é a quantidade dos eletrons transferidos,  $F$  é a constante de Faraday,  $R$  é a constante universal da gases,  $T$  é a temperatura absoluta do vaso e  $\phi_0$  significa o salto do potencial relativamente ao potencial da carga zero.

As velocidades da adsorção e desorção podem-se calcular como

$$r_1 = k_1 \exp\left(-\frac{(K_0 - K_1)\phi_0^2 + 2K_2\phi_0\phi_1}{2RT\tilde{A}_{\max 1}}\right) \gamma \exp(a(\theta_h) c_h (1 - \theta_h))$$

$$r_{-1} = k_{-1} \exp\left(\frac{(K_0 - K_1)\phi_0^2 + 2K_2\phi_0\phi_2}{2RT\tilde{A}_{\max 1}} (1 - \gamma) \exp(-a(\theta_h) \theta_h)\right)$$

Em que  $k_1$  e  $k_{-1}$  são as constantes da adsorção e desorção do monômero,  $K_1$  e  $K_0$  significam as capacidades elétricas das partes da câmada pre-superficial que se referem à superfície coberta pelo monômero e à livre,  $\phi_0$  significa o salto do potencial relativamente ao potencial de carga zero relativamente à parte da superfície coberta pelo monômero.

## A ANÁLISE DA ESTABILIDADE LINEAR

O comportamento eletroquímico destes sistemas é analisado observando pela teoria da estabilidade linear. A matriz funcional de Jacobi pode-se descrever como

$$J = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix}$$

$$a_{11} = \frac{\partial F_1}{\partial c_h} = \frac{2}{\delta} \left( -\frac{\partial r_1}{\partial c} - \frac{D}{\delta} \right) \quad a_{12} = \frac{\partial F_1}{\partial \theta_h} = \frac{2}{\delta} \left( -\frac{\partial r_1}{\partial \theta_h} + \frac{\partial r_{-1}}{\partial \theta_h} \right)$$

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

$$a_{21} = \frac{\partial F_2}{\partial c_0} = \Gamma_{\max 1}^{-1} \frac{\partial r_1}{\partial c_h} \quad a_{22} = \frac{\partial F_2}{\partial \theta_h} = \Gamma_{\max 1}^{-1} \left( \frac{\partial r_1}{\partial \theta_h} - \frac{\partial r_{-1}}{\partial \theta_h} - \frac{\partial r_2}{\partial \theta_h} \right)$$

$$a_{23} = \frac{\partial F_2}{\partial c_m} = \Gamma_{\max 1}^{-1} \left( -\frac{\partial r_2}{\partial c_m} \right) \quad a_{31} = \frac{\partial F_3}{\partial c_h} = 0$$

$$a_{32} = \frac{\partial F_3}{\partial \theta_h} = -\frac{\partial r_2}{\partial \theta_h} \quad a_{33} = \frac{\partial F_3}{\partial c_m} = \frac{2}{\delta} \left( -\frac{\partial r_2}{\partial c_m} - \frac{D}{\delta} \right)$$

$$a_{11} = \frac{\partial F_1}{\partial c_h} = \frac{2}{\delta} \left( -\frac{\partial r_1}{\partial c} - \frac{D}{\delta} \right)$$

$$a_{33} = \frac{\partial F_3}{\partial c_m} = \frac{2}{\delta} \left( -\frac{\partial r_2}{\partial c_m} - \frac{D}{\delta} \right)$$

$$a_{22} = \frac{\partial F_2}{\partial \theta_h} = \Gamma_{\max 1}^{-1} \left( \frac{\partial r_1}{\partial \theta_h} - \frac{\partial r_{-1}}{\partial \theta_h} - \frac{\partial r_2}{\partial \theta_h} \right) =$$

$$= \left( ar_1 - \frac{r_1}{1 - \theta_h} - \frac{(K_0 - K_1)\phi_0 + K_1\phi_1}{RT\Gamma_{\max 1}} \gamma r_1 \frac{\partial \phi_0}{\partial \theta_h} + ar_{-1} - \frac{w_{-1}}{\theta_h} - \frac{(K_0 - K_1)\phi_0 + K_1\phi_1}{RT\Gamma_{\max 1}} \right) *$$

$$* \left( (1 - \gamma)r_{-1} \frac{\partial \phi_0}{\partial \theta_h} - x \frac{r_2}{\theta_h} \theta_h^{x-1} - \alpha \frac{zF}{RT} w_2 \frac{(K_0 - K_1)\phi_0 + K_1\phi_1}{K_0(1 - \theta_h) + K_1\theta} \right)$$

A primeira causa das oscilações neste processo pode ser a interação atrativa entre as partículas adsorvidas. Isso explica as oscilações no caso de  $a_1 + a_{-1} > 0$ . Isso confirma a presença da instabilidade superficial, suposta em [6].

Esta interação é suportada:

-pela interação coulômbica entre o radical-cátion e a molécula do monômero (que se segue pela substituição eletrofílica)

-pela interação “spin-spin” entre os dois radical-cátions (que se segue pela recombinação).

Mais um fator que pode levar às oscilações neste processo podem ser a oxidação anôdica dos redutores fortes que se formam durante o processo da polimerização.

Isso pode explicar as oscilações no caso de

$$\alpha \frac{zF}{RT} w_2 \frac{(K_0 - K_1)\varphi_0 + K_1\varphi_1}{K_0(1 - \theta_h - \theta_h) + K_1\theta} < 0$$

Isso sucede na condição de  $\varphi_0 < 0$  (o que sobrevém durante a oxidação anôdica dos redutores fortes). Como a partícula que se oxida no próximo passo da polimerização tem o sistema conjugado mais longo que o anterior, ele se oxida então mais rápido. Isso se manifesta no crescimento autocatalítico da cadeia.

Este fator explica também a diferença na amplitude das oscilações para as condições diferentes da síntese.

A instabilidade monotônica pode sobrevir nas condições de  $\text{Tr } J < 0$ ,  $\text{Det} = 0$  em que  $\text{Tr } J = a_{11} + a_{22} + a_{33}$  e  $\text{Det } J =$

$$\begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix}$$

A primeira condição se satisfaz na maioria dos casos e a principal será a segunda. Ela pode ser satisfeita por exemplo se no processo da eletropolimerização ocorrer o “ponto morto” em que a polimerização se detém.

## CONCLUSÕES

Investigou-se o processo da imobilização das substâncias diferentes através da eletropolimerização eletroquímica das combinações heterocíclicas na presença delas.

Analizando o modelo matemático deste processo podemos prever que as oscilações sobrevêm devido a interação atrativa entre as partículas adsortas e também pela oxidação anôdica dos redutores fortes que sucede durante o processo da eletropolimerização.

A instabilidade monotônica é também possível neste processo e por exemplo pode suceder se no processo da polimerização eletroquímica ocorrer o “ponto morto”.

## REFERÊNCIAS

- [1]. V.M. de Andrade, Tés. M. Eng. UFRS., Porto Alegre, 2006
- [2]. M. Brito Sousa, É. J.Dallan, R. Bertazolli, Quím. Nova. 23(3) (2000)
- [3]. K.R. Lemos Castagno, Tés. D. Sc. UFRS., Porto Alegre, 2007
- [4]. M. Ates. Int. J. Electroch. Sci. 4 (2009)
- [5]. Pourabbas B.; Pilati F.; Abstracts 6th Nanoscience and Nanotechnology conference, Izmir, Turkey, 2010
- [6]. Roncali J.; Chem. Rev., 92(1992), 711
- [7]. Das I.;Agrawal N.R.; Ansari S.A.; Gupta S.K. Ind. J. Chem., 47A.(2008)
- [8]. Tkach V.V; Nechyporuk V.V.; Hrynda Yu.M.; J. Math. Sci. Eng. 5 (2011) 4
- [9]. V.Tkach; V. Nechyporuk.; Abstracts Second world congress in Nanomedicine proceedings”, Antalya, Turkey, 2010