

A DESCRIÇÃO MATEMÁTICA DA SÍNTESE ELETROQUÍMICA DOS POLÍMEROS CONDUTORES, MODIFICADOS PELOS GRUPOS DOS ÉTERES DE COROA

Tkach, V. (CHNU) ; Nechyporuk, V. (CHNU) ; Yagodynets, P. (CHNU)

RESUMO

O sistema eletroquímico da síntese dos polímeros condutores na base dos compostos heterocíclicos, modificados pelos grupos dos éteres de coroa, foi descrito matematicamente. O modelo matemático foi analisado por meio da teoria de estabilidade linear e análise de bifurcações. Os critérios de estabilidade foram inferidos com o uso do critério Routh-Hurwitz. A instabilidade oscilatória é causada pela ação dos fatores superficial e eletroquímico.

PALAVRAS CHAVES

polímeros condutores; éteres de coroa; eletropolimerização

INTRODUÇÃO

O estudo dos polímeros condutores é muito importante na química orgânica contemporânea [1 - 20], o que se explica pelo fato de eles poderem combinar as propriedades dos plásticos (resistência à corrosão, peso relativamente baixo, versatilidade), condutividade e flexibilidade na modificação. Na sua maioria, os polímeros condutores são insolúveis [1 - 4], o que deixa usá-los nos revestimentos protetores de corrosão. Porém, os polímeros condutores solúveis também podem ser usados. Um dos exemplos de tais polímeros são os PC, modificados pelos grupos dos éteres de coroa. Estes podem ser usados, por exemplo, na formação dos complexos metálicos, na estabilização de nanopartículas e noutras áreas (o uso dos politiofenos, modificados pelos éteres de coroa é descrito no artigo [4]). Tais polímeros se obtêm em 2 etapas. Na primeira, ocorre a policondensação do monômero tiofénico (neste caso, é (3,4-di- hidroximetil)tiofeno) com as moléculas de politiofenglicol e na segunda, a ligação dos anéis tiofénicos nas posições 2-5 por meio da eletropolimerização. Como os processos da eletrossíntese dos polímeros condutores é acompanhada pelas instabilidades eletroquímicas [5 - 20], é preciso descrever matematicamente este sistema, a fim de poder prever a ocorrência de instabilidades e evitá-la. Nos artigos anteriores, nós temos feito uma tentativa de descrever matematicamente o processo da eletropolimerização do composto heterocíclico em diferentes condições [11 - 20]. Ora, o nosso objetivo é a descrição matemática do processo da eletro-obtenção dos polímeros condutores solúveis, modificados pelos grupos dos éteres de coroa.

MATERIAL E MÉTODOS

Para descrever este sistema, introduzimos as novas variáveis - c - a concentração do monômero na camada pré-superficial - M - a concentração superficial do monômero na superfície do eletrodo - P - a concentração superficial do polímero produto da policondensação. A fim de simplificar o modelo, supomos que a solução esteja agitando-se - destarte podemos menosprezar a influência do fluxo de convecção, também supomos que o eletrólito de suporte, bem como o polietilenglicol, estejam em excesso e assim podemos menosprezar o fluxo de migração e despesas do ânion dopante. A distribuição concentracional na camada pré-superficial, cuja espessura supõe-se constante e igual a δ , é suposta a ser linear. Mais uma suposição, aceita neste caso é de que a policondensação venha sempre antes da eletropolimerização (embora haja possibilidade de as reações correrem na ordem reversa). O monômero na camada pré-superficial. Entra nela por meio da difusão e por meio da dessorção e sai dela adsorvendo-se na superfície do eletrodo. Destarte, a equação de balanço da concentração pré-superficial do monômero pode ser descrita como: (1) Sendo Δ o coeficiente da difusão, c_0 a concentração de monômero, v_1 e v_{-1} são as velocidades de adsorção e dessorção do monômero. O monômero na superfície. Entra nela no processo de adsorção e sai por meio de dessorção. Também desaparece durante a reação de policondensação. Assim sendo, a equação de

balanço é descrita como (2) Sendo Γ_1 a concentração máxima do monômero na superfície, v_2 a velocidade da policondensação. O polímero de policondensação. Aparece no processo da policondensação e é transformado no processo da eletropolimerização. Portanto, temos a equação de balan

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O comportamento neste sistema será analisado por meio da teoria de estabilidade linear. A matriz funcional de Jacobi, cujos elementos são calculados para o estado estacionário, pode ser vista como: Sendo: As novas variáveis foram introduzidas a fim da simplificação da análise. Destarte, o determinante do Jacobiano pode ser descrito como: Estabilidade de estado estacionário: Segundo o critério Routh e Hurwitz [21], o requisito de estabilidade do estado estacionário para esta matriz é $\text{Det } J < 0$, então, o valor crítico do parâmetro de difusão κ vai ser: Que pode ser interpretado assim: a estabilidade do estado estacionário é mais provável quando a velocidade de difusão for superior à da adsorção do monômero (parâmetro χ). Instabilidade monotônica, cuja condição é $\text{Det } J > 0$, ocorre no caso de Neste caso, no sistema coexistem 2 ou mais estados estacionários. Deles o sistema escolhe um, o qual se destrói ao se mudarem as condições. Instabilidade oscilatória. As condições da instabilidade oscilatória neste sistema são semelhantes aos observados nos casos anteriores [11 - 20]. Geralmente, a condição da ocorrência da bifurcação de Hopf requer a presença dos elementos positivos na diagonal principal do Jacobiano. As causas do comportamento oscilatório Estes elementos, neste caso, podem ser: $\theta, G > 0$ - o fator superficial da atração entre as partículas adsorvidas $W_2 < 0$ - o fator da influência da polimerização eletroquímica sobre a dupla camada O caso de $G > 0$ pode também definir os desvios positivos da cinética da policondensação de Carrothers (aparição de novos grupos funcionais participantes), bem como o fator autocatalítico da policondensação, mas estes casos são diferentes. O sistema, mencionado anteriormente, em que a policondensação ocorre depois da

CONCLUSÕES

CONCLUSÕES 1. No sistema com a obtenção eletroquímica dos polímeros condutores, modificados pelos grupos funcionais dos éteres de coroa, existem estruturas dissipativas temporais, cuja existência é mantida pela difusão do monômero e pela formação do polímero condutor com os grupos dos éteres de coroa 2. O estado estacionário tem mais probabilidade de ser estável se a velocidade da difusão for maior da da adsorção, ou seja, no tempo da difusão do monômero ao espeço de reação. 3. As causas do comportamento oscilatório são os mesmos que os observados nos sistemas semelhantes, mais o fator cinéti

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

1. de Andrade V.M., "Confecção de biossensores através da imobilização de biocomponentes por eletropolimerização de pirrol", Tés. M. Eng. UFRGS., Porto Alegre, 2006
2. Mackenzie Peters E., "Preparation and properties of electrically conducting polymers formed by electropolymerization of heterocyclic compounds", Thes. Deg. M.Sc. Chem.- 1987
3. Lemos Castagno K.R., "Eletropolimerização de pirrol sobre liga de alumínio 1100", Tés. D. Sc. UFRGS., Porto Alegre, 2007
4. Roncali J. "Conjugated Poly(thiophenes): Synthesis, Functionalization, and Applications", Chem. Rev, 1992, 92 711 - 738
5. 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
6. M. Bzzaoui, E.A. Bzzaoui, 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
7. 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.
8. K.Aoki, I. Mukoyama, J.Chen, "Polymerization and dissolution of polythiophene films", Russ. J. of Electrochem, 2004, 3, 319 - 324
9. 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
10. I. 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
11. V.V. Tkach, V.V.Nechyporuk, P.I. Yagodynets’. Estudio matemático de las condiciones de estabilidad en la polimerización electroquímica de compuestos heterocíclicos en presencia de oxidantes, *Afinidad*, 2013, 70, 561, 73 – 77
12. Tkach V.V., Nechyporuk V.V., Yagodynets’ P.I., Slipenyuk O.T. “The Mathematical Modeling Systems with electropolymerization of heterocyclic compounds on inert anodes in strong acid media”, 2nd International Conference in Organic Chemistry “Advances in Heterocyclic Chemistry”. – September 25-27, 2011, Tbilisi. – p. 47
13. . Tkach V., Nechyporuk V., Yagodynets’ P. A descrição matemática do comportamento eletroquímico durante o processo da sobreoxidação anódica dos polímeros condutores no meio muito ácido, *Orbital Elec J. Chem.* – 2012. – Vol. 4, N 1. – P. 39 – 44
14. V.Tkach, V. Nechyporuk, P.Yagodynets’ e M.Hryhoryak. A investigação do comportamento eletroquímico durante a síntese eletroreduziva de polímeros condutores na presença de catiões dos metais, *Ciê. Tecn. Mat.* – 2012. – Vol. 24. – N 1-2. – P.50 – 53
15. V.Tkach, V. Nechyporuk e P.Yagodynets’. Eletropolimerização dos compostos heterocíclicos. Modelos matemáticos, *Ciê. Tecn. Mat.* – 2012. – Vol. 24. – N 1-2. – P.54 – 58
16. V.V.Tkach, V.V. Nechyporuk – “Comportamento eletroquímico durante a síntese do revestimento polimérico condutor sobre aço nas misturas ACN-água no meio fortemente ácido”. –Anais do 2do Congresso Internacional de Corrosão INTERCORR-2012, 14-18 de maio 2012, Salvador, BA, Brasil, - N. 7
17. V.V.Tkach, V.V. Nechyporuk – “Descrição matemática da síntese eletroquímica dos filmes de compostos oxi-hidroxí de cobalto (III) e durante a síntese dos compósitos deles com os polímeros condutores”. –Anais do 2do Congresso Internacional de Corrosão INTERCORR-2012, 14-18 de maio 2012, Salvador, BA, Brasil, - N. 19
18. V.V.Tkach, V.V. Nechyporuk, P.I. Yagodynets’, M.M. Hryhoryak “A organização temporal durante a síntese catódica de compostos resistentes à corrosão, baseados em polímeros condutores”. –Anais do 2do Congresso Internacional de Corrosão INTERCORR-2012, 14-18 de maio 2012, Salvador, BA, Brasil, - N. 85
19. V.V. Tkach, V.V. Nechyporuk, O.T.Slipenyuk and B.P.Chayka – “The mathematical description for the self-doped conducting polymer dissolution concurring with its repolymerization”. – 6th Spanish – Portuguese – Japanese Organic Chemistry Symposium, - 18 – 20 of July 2012, Lisbon, Portugal, P. 177
20. V.V. Tkach, V.V. Nechyporuk, P.I.Yagodynets – “La investigación matemática de la sobreoxidación electroquímica de polipirrol en el modo potencioestático en el medio fuertemente ácido”. – XXVI Congreso Peruano de Química Mariano Eduardo de Rivero y Ustáriz. – 17 al 19 de Octubre de 2012, Arequipa, Perú, P. 134
21. Koper M.T.M. “Far-from-equilibrium phenomena in electrochemical systems: oscillations, instabilities and chaos. –Ph. D. Thesis. Utrecht” Universiteit Utrecht 1994.