

# A DESCRIÇÃO MATEMÁTICA DA SOBREOXIDAÇÃO DOS POLÍMEROS CONDUTORES SOLÚVEIS NO MEIO FORTEMENTE ÁCIDO

Tkach, V. (UNIVERSIDADE NACIONAL DE CHERNIVTSI, UCRÂNIA) ; Nechyporuk, V. (UNIVERSIDADE NACIONAL DE CHERNIVTSI, UCRÂNIA) ; Yagodynets, P. (UNIVERSIDADE NACIONAL DE CHERNIVTSI, UCRÂNIA) ; da Rocha, A.M. (UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, BRASIL)

## RESUMO

O comportamento eletroquímico dos sistemas da sobreoxidação dos polímeros condutores solúveis sobre as superfícies metálicas oxidáveis no meio fortemente ácido foi matematicamente descrito. O modelo matemático, capaz de descrever adequadamente os processos deste sistema foi investigado através da teoria da estabilidade linear e da análise de bifurcações. As condições de o estado estacionário ser estável foram derivadas do critério de Rauss e Gurwitz. O comportamento oscilatório neste sistema pode suceder por causa da interação atrativa entre as moléculas adsorvidas e também por causa da formação autodeterminada de prótons no processo da eletropolimerização (neste caso “repolimerização”).

## PALAVRAS CHAVES

*polímeros condutores; sobreoxidação; oscilações*

## INTRODUÇÃO

Os polímeros condutores (PC) são uns dos compostos mais estudados durante as últimas décadas. O estudo das propriedades se provém da procura dos materiais que combinem as características dos plásticos (flexibilidade, leveza, versatilidade em se formar e a resistência à corrosão) com a condutividade de metais e sejam fáceis de se modificarem [1 - 4]. Um dos aspectos mais importantes do uso dos polímeros condutores é a obtenção dos revestimentos de corrosão. Como na sua maioria os PC não são solúveis, os revestimentos poliméricos protegem a superfície metálica da dissolução no meio agressivo. Mesmo no estado soboxidado [5] eles ficam na superfície protegendo-a de corrosão. Porém, caso se forme o polímero condutor solúvel (não sendo importante se ele for obtido pela polimerização direta ou a partir do PC insolúvel), a sobreoxidação eletroquímica dele vai se acompanhar pela depolimerização [6 - 8], durante a qual o polímero se decompõe para formar as moléculas monoméricas. Após a depolimerização a parte da superfície será exposta no meio agressivo. No caso dos politiofenos, a sobreoxidação pode ocorrer nos potenciais inferiores ou iguais aos potenciais da polimerização dos monômeros correspondentes (o “paradoxo de politiofeno [7, 9- 10]”) e então pode-se observar a concorrência entre a eletrossíntese e a sobreoxidação (com a introdução dos grupos que contêm oxigênio para os polímeros insolúveis e com a dissolução para os solúveis). Este tipo de comportamento se manifesta nas instabilidades eletroquímicas, por exemplo, nas oscilações do parâmetro eletroquímico [6-10], também observadas durante a própria eletropolimerização dos compostos heterocíclicos [11 - 16]. Para entender melhor este tipo do comportamento, é preciso desenvolver o modelo matemático, capaz de

## MATERIAL E MÉTODOS

Para descrever matematicamente o processo da eletrodissolução - repolimerização do filme polimérico, nós usamos duas variáveis .  $\Theta$  - o grau do recobrimento do polímero que se sobreoxida,  $h$  - a concentração dos prótons na camada pré-superficial. Para simplificar a modelagem, se supõe que: - O líquido neste sistema se esteja agitando intensamente (e então se pode menosprezar a influência do fluxo da convecção). - O eletrólito de suporte esteja em excesso (e então podemos não tomar em conta o fluxo da migração). - O perfil da concentração do ânodo na camada pré-superficial seja lineal. A espessura da camada é suposta a ser constante e igual a  $\delta$ . - As reações de prótons se supõem a serem de ordem um. O polímero condutor na superfície. Inicialmente cobre a superfície inteira. Se destrói eletroquimicamente durante a sobreoxidação (dissolução) e se gera

de novo após a repolimerização. Então, a equação de balanço do polímero condutor será (1) Sendo  $v_1$  a velocidade da repolimerização,  $v_2$  a velocidade da sobreoxidação do polímero e  $G_{max}$  a concentração superficial máxima do polímero sobreoxidado Os prótons. Entram na camada pre-superficial difundindo-se nela. A quantidade deles também aumenta durante a eletropolimerização (pH-dependente). Os prótons participam na sobreoxidação do revestimento polimérico e também no processo da dissolução de metal. A equação do balanço de prótons então será descrita como (2) Sendo  $h_i$  a concentração de prótons no interior da solução,  $v_3$  a velocidade da dissolução de metal,  $D$  o coeficiente da difusão. Sendo  $k_1$  e  $k_2$  as velocidades padrão dos processos da repolimerização e sobreoxidação,  $\phi_0$  o salto do potencial relativamente ao potencial da carga zero,  $z$

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O comportamento eletroquímico deste sistema será descrito usando a teoria da estabilidade linear. A matriz funcional de Jacobi, cujos membros são calculados para o estado estacionário, se vê como Sendo Para simplificar a análise do Jacobiano, introduzimos novas variáveis Logo o Jacobiano descrever-se-á como Segundo a teoria da estabilidade linear[17], os requerimentos principais, usados na análise podem ser descritos como. Comportamento do sistema Requerimentos Estado estacionário estável  $Tr J < 0$ ,  $Det J > 0$  Instabilidade oscilatória (bifurcação de Hopf)  $Tr J = 0$ ,  $Det J > 0$  Instabilidade monotônica (bifurcação de “sela” e “nó”)  $Tr J < 0$ ,  $Det J = 0$  Bifurcação dupla (comportamento caótico)  $Tr J = 0$ ,  $Det J = 0$  Sendo que  $Tr J = a_{11} + a_{22}$  e  $Det J = a_{11}a_{22} - a_{21}a_{12}$  Estado estacionário estável. A aplicação dos requerimentos, descritos acima, deixar-nos-á derivar a zona na qual o processo da sobreoxidação vai correr no modo estacionário, ótimo para efetuar a sobreoxidação. Então, esta região topológica será descrita pelas condições Nesta região o parâmetro eletroquímico terá o comportamento linear e estável. Pode-se mostrar que se a interação entre as moléculas adsorvidas for repelente ( $\alpha_1 < 0$ ,  $\alpha_2 < 0$ ), A instabilidade oscilatória. A partir dos requerimentos se pode derivar que o comportamento oscilatório vai suceder se for válida a condição As condições serão válidas se a diagonal principal contiver os membros positivos. Pode-se ver que  $V_1$  e  $V_2$  poderá ser positivo se a interação entre as partículas adsorvidas for atrativa ( $\alpha_1 > 0$ ,  $\alpha_2 > 0$ ). A interação atrativa entre as partículas adsorvidas pode ser causa do comportamento oscilatório nos processos da eletropolimerização dos comportos heterocíclicos [10-12]. A outra causa do comp

## CONCLUSÕES

1. Foram derivadas as margens da estabilidade do estado estacionário. O comportamento oscilatório pode ser causado pela atração entre as partículas adsorvidas e pela formação autodeterminada de prótons 2. As causas da instabilidade monotônica e do comportamento caótico também foram derivadas das condições gerais e os valores críticos dos parâmetros do sistema encontrados. 3. O sistema pode agir como a estrutura dissipativa temporal, cuja existência se mantém pela difusão de prótons. A saída da energia se realiza quando a superfície é encoberta pelos polímeros estáveis do menor comprimento

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

- [1]. K. R. Lemos Castagno, Tés. D. Sc. UFRS., Porto Alegre, 2006
- [2]. D. Sazou, Synth. Metals, 130 (2002)
- [3]. M.S. Ba-Shammakh. Thes. M.Sc. King Fahd Univ., 2003.
- [4]. V.M. de Andrade, Tés. M. Eng. UFRS., Porto Alegre, 2006
- [5]. M.I. Redondo, C.B. Breslin, Corr. Sci. 49 (2006)
- [6]. K.Aoki, I. Mukoyama, J.Chen, Russ. J. of Electrochem, 3(2004)
- [7]. V. Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets', Georgia Chem. J., 11(2011)
- [8]. I. Mukoyama, K. Aoki, J. Chen, J. Electroanalyt. Chem, 531(2002)
- [9]. A.S. Liu, M.A.S.Oliveira, J. Braz. Chem. Soc. 18(2008)
- [10] I. Das, Goel N.R. Agrawal, S.K.Gupta J.Phys.Chem. B, 114(2010)
- [11]. Das I.;Agrawal N.R.; Ansari S.A.; Gupta S.K. Ind. J. Chem., Vol. 47A.(2008)
- [12]. I. Das, N.R. Agrawal, S.K.Gupta, R.P.Rastogi, J. Phys. Chem., Vol. 113(2009)
- [13]. Tkach V.V; Nechyporuk V.V.; Hrynda Yu.M.; J. Math. Sci. Eng. 5 (2011)

- [14]. I.Das, N.R.Agrawal, R. Choudhary, S.K.Gupta. *Fractals*, 3(2011)
- [15].K. R.L. Castagno, D.S. Azambuja, V. Dalmoro, *J. Appl. Electrochem*, 39(2009)
- [16]. M. Bazzaoui, E.A. Bazzaoui, L. Martins, J.L. Martins, *Synth.Metals*, 130 (2002)
- [16]. Sadki S. Scotland Ph., Brodie N., Saboraud G. *Chem. Soc. Rew.* 29(2000)
- [17]. Wójtowicz J., *Mod. Asp. Electrochem.* - 8(1973)
- [18]. V.V. Tkach, V.V. Nechyporuk, P.I. Yagodynets' and O.T. Slipenyuk, Abstracts 2nd International Conference "Advances in heterocyclic chemistry", Tbilisi, 2011
- [19]. V.V. Tkach, V.V. Nechyporuk, P.I. Yagodynets', *Orbital Elec. J. Chem*, 4(2012)
- [20]. Koper M.T.M, *Thes. Ph.D.* - Utrecht, 1994