

AS ELETROPOLIMERIZAÇÕES GALVANOSTÁTICA E POTENCIODINÂMICA (EM VOLTAGEM CONSTANTE) DOS COMPOSTOS HETEROCÍCLICOS E A SUA DESCRIÇÃO MATEMÁTICA

Volodymyr Tkach ¹
Vasyl' Nechyporuk ²
Petro Yagodynets ³

Resumo

Os processos eletroquímicos da eletropolimerização anódica dos compostos heterocíclicos nos modos galvanostático e potenciodinâmico da voltagem constante (que se realizam para obter os revestimentos protetores de corrosão) são descritos matematicamente. Os modelos matemáticos correspondentes são analisados por meio da teoria da estabilidade linear e da análise de bifurcações. As instabilidades eletroquímicas, observadas experimentalmente são explicadas e interpretadas nas condições dos modelos.

Palavras-chave: Polímero condutores; Eletropolimerização; Oscilação eletroquímica; Estabilidade linear.

THE GALVANOSTATIC AND POTENTIODYNAMIC (IN CONSTANT VOLTAGE MODE) ELECTROPOLYMERIZATIONS OF HETEROCYCLIC COMPOUNDS. THE PROCESSES AND THEIR MATHEMATICAL DESCRIPTION

Abstract

The electrochemical processes of the anodic electropolymerization of heterocyclic compounds in galvanostatic and potentiodynamic constant-voltage mode, realized to obtain the corrosion-protecting coatings, are mathematically described. The correspondent mathematical models, by using the linear stability theory and bifurcation analysis, are analyzed. The experimentally observed electrochemical instabilities in the conditions of the models are explained.

Key words: Conducting polymer; Electropolymerization; Electrochemical oscillation; Linear stability.

¹Graduado em Química. Aluno de Doutorado. Chernivtsi National University 58012, Kotsyubyns'koho Str, 2, Ukraine. E-mail: nightwatcher2401@gmail.com

²Graduado em Física Teórica. Professor catedrático. Chernivtsi National University 58012, Kotsyubyns'koho Str, 2, Ukraine. E-mail: vvn777@mail.ru

³Graduado em Química. Professor catedrático. Chernivtsi National University 58012, Kotsyubyns'koho Str, 2, Ukraine.

I INTRODUÇÃO

O interesse pela química dos polímeros condutores está desenvolvendo-se durante as quatro últimas décadas,⁽¹⁻¹⁸⁾ haja vista o fato de combinarem características dos plásticos (peso leve, versatilidade em formação e a resistência à corrosão) com a condutividade metálica, além de se modificarem facilmente. Essas propriedades conferem aos polímeros condutores o espectro vasto e rico do uso, começando pela lista de aplicações nos revestimentos protetores da corrosão^(1,2,6) e terminando nos sensores das substâncias diferentes e de escalas diferentes.^(3,5,7-9)

Um dos usos mais importantes dos polímeros condutores é a confecção dos revestimentos protetores de corrosão. Na sua maioria, os PC não são solúveis em meios alcalinos, neutros, leves ou fortemente ácidos, e protegem a superfície metálica da ação do meio agressivo, pois a camada polimérica não deixa o agente de corrosão atacá-la.^(1,2,6) Mesmo no estado sobreoxidado, a ação protetora é preservada, porque, no caso, só se altera a estrutura do polímero, acrescentando-se-lhe os grupos que contêm oxigênio e quebrando-se o sistema pi-conjugado (porém, a condutividade é pior).

Os polímeros condutores podem ser baseados nos:

- alquinos (poliacetileno);
- compostos aromáticos e os derivados (poli-*p*-fenileno, polifenol, polianilina etc.);
- compostos heterocíclicos e os derivados (polifurano, polipirrol, politiofeno etc.).

Os polímeros condutores podem ser sintetizados tanto química quanto eletroquimicamente e cada método da síntese possui suas vantagens. Hodiernamente, a eletropolimerização apresenta mais premissas de uso, pois os polímeros eletrosintetizados são melhores condutores que os obtidos quimicamente (por causa da disposição planal dos anéis aromáticos), além das outras vantagens.

A síntese eletroquímica dos polímeros condutores pode ser realizada de três modos – nos modos potenciostático, potenciostático e galvanostático. O modo potenciostático é mais usado na eletropolimerização dos compostos heterocíclicos,^(1,10) pois o potencial da polimerização é mais fácil de ser determinado experimentalmente do que a densidade da corrente para a síntese galvanostática. Além disso, os filmes obtidos no modo galvanostático tendem a sobreoxidar-se, uma vez que o potencial do ânodo pode atingir valores maiores do que o potencial da destruição oxidativa, conhecida também como “sobreoxidação”, gerando o fenômeno, bem semelhante ao “paradoxo de politiofeno”,⁽¹¹⁾ descrito matematicamente pelo grupo dos autores em Tkach e Nechyporuk.⁽¹²⁾ Se a síntese for realizada no modo da voltagem constante, obter-se-ão os filmes finos, cujas propriedades dependem dos valores marginais dos potenciais da varredura; também pode ocorrer dificuldades na síntese de polímeros condutores neste modo, devido à existência dos “pontos mortos”, nos quais não ocorre a eletropolimerização.⁽¹⁾

Além das dificuldades já descritas, durante a eletropolimerização dos compostos heterocíclicos, observam-se instabilidades eletroquímicas: a oscilatória e a monotônica. Das et al.⁽¹³⁾ descrevem as oscilações de potencial de ânodo, observadas durante a eletropolimerização galvanostática do tiofeno. Além das oscilações eletroquímicas, são observadas as mudanças oscilatórias da forma do filme polimérico que dependiam da distância do estado termodinâmico, no qual o sistema estava no momento do equilíbrio, causadas, como supõem os autores, pela instabilidade superficial existente no processo (Figura 1)

Também são observadas oscilações de potencial de ânodo durante a eletropolimerização de anilina (Figura 2) e pirrol sem⁽¹⁴⁾ e com⁽¹⁵⁾ o uso de surfactantes.

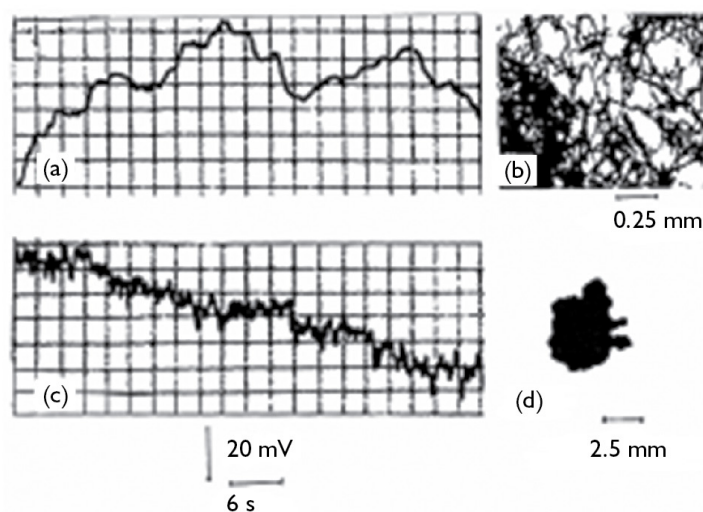


Figura 1. Oscilações em potencial do ânodo, obtidas durante a eletropolimerização do tiofeno usando dois dopantes diferentes – 4-TSS.⁽¹³⁾

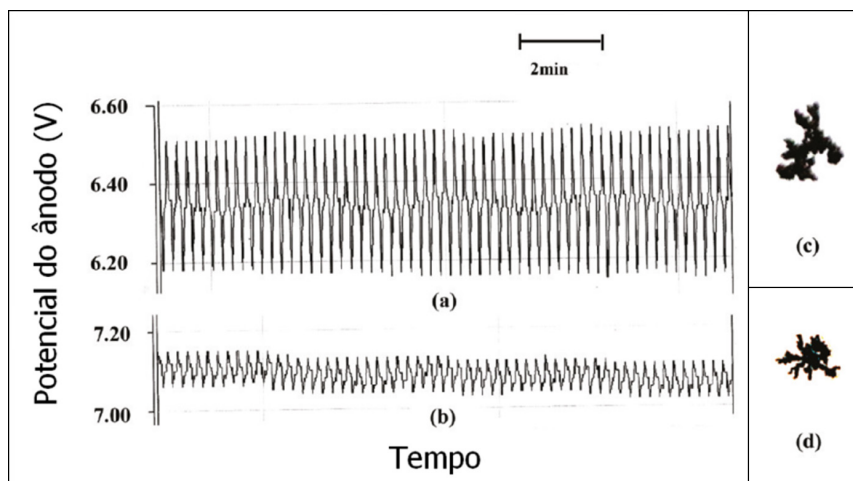


Figura 2. Oscilações em potencial do ânodo, obtidas durante a eletropolimerização da anilina com (a) e sem (b) uso dos surfactantes; (c) e (d) representam as mudanças da forma do polímero na superfície, nos casos correspondentes a (a) e (b).¹⁴

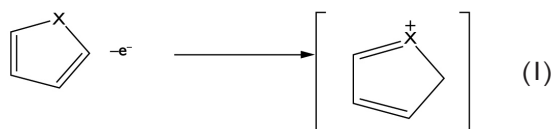
Oscilações em potencial também são observadas durante a eletropolimerização galvanostática e potenciodinâmica de pirrol sobre alumínio AA1100[1] e sobre aço doce.⁽⁶⁾ As oscilações em corrente no modo potenciostático também são observadas durante a eletropolimerização de indol sobre ferro nas misturas acetonitrila-água⁽¹⁶⁾ e durante a eletropolimerização do tiofeno nas condições do já dito “paradoxo do politiofeno”.⁽¹⁷⁾ A finalidade deste trabalho é construir o modelo matemático da eletropolimerização dos compostos heterocíclicos nos modos galvanostático e potenciodinâmico da voltagem constante e explicar as instabilidades sobrevindas no processo, determinando o mecanismo mais provável da sua ocorrência e do processo da eletropolimerização em geral.

2 O PROCESSO E SEU MODELO

2.1 O Mecanismo da Eletropolimerização dos Compostos Heterocíclicos de Cinco Átomos no Ciclo

O mecanismo explícito da eletropolimerização anódica dos compostos heterocíclicos não foi determinado, sendo o objeto de discussão. Os mecanismos mais prováveis do processo são descritos no artigo da revisão.⁽¹⁸⁾

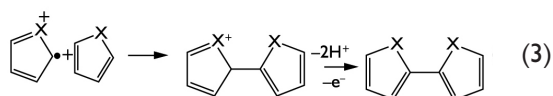
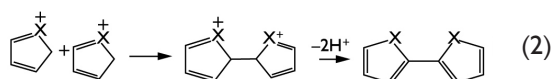
O mecanismo da eletropolimerização mais usado na literatura é o proposto por Diaz, em 1979, aceito com algumas modificações.⁽¹⁹⁾ Segundo esse mecanismo, a reação da polimerização eletroquímica dos compostos heterocíclicos começa na oxidação eletroquímica da molécula do monômero.



Segundo a teoria da ressonância, o radical-cátion com o centro radical na posição 2 é mais estável que o na posição 3, porque possui três estruturas da ressonância contra duas para a posição 3. A oxidação do monômero é precedida pela adsorção.

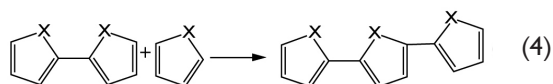
O dímero forma-se a partir do monômero de duas formas:

- A recombinação dos radical-cátions (cenário de Diaz⁽¹⁹⁾);



- A substituição eletrofílica (cenário de Kim⁽²⁰⁾)

A cadeia polimérica cresce da mesma condição, formando o radical-cátion, e, através dele, o trímero, tetrâmero etc, até se chegar ao polímero.



75% dos anéis heterocíclicos são ligados nas posições 2-5. Porém, quanto mais comprida é a cadeia, mais provável é a recombinação β-β (que sobrevém nas posições três dos anéis). É possível o crescimento autocatalítico da cadeia já que os oligômeros e os polímeros se oxidam com mais facilidade do que o monômero.

Dentre outros cenários propostos para a eletropolimerização, podem-se também descrever:

- O mecanismo de Kim (segundo o qual, a condição principal do crescimento é a substituição eletrofílica), sendo atualmente um dos cenários do mecanismo de Das;⁽¹³⁻¹⁵⁾

- O mecanismo de Pletcher (segundo o qual as moléculas do monômero interagem com o centro radical como se a eletropolimerização fosse radical);⁽²¹⁾
- O mecanismo de Reynolds (segundo o qual a eletropolimerização pode ser descrita como iônica).⁽²²⁾

Ressalte-se que se pode referir ao fato histórico da primeira polimerização química do pirrol, realizada em 1916, na presença do peróxido do hidrogênio⁽⁵⁾ (o polímero sintetizado chamava-se “o pirrol negro” e era da pouca condutividade já que o seu sistema conjugado foi quebrado pelos ataques de prótons).

2.2 Descrição Matemática da Eletropolimerização dos Compostos Heterocíclicos no Modo Galvanostático

Para descrever matematicamente os processos ocorridos neste sistema no modo galvanostático, introduzem-se três variáveis:

- c – a concentração do monômero na camada pre-superficial;
- θ – o grau do recobrimento da superfície do ânodo pelo monômero;
- q – a carga do eletrodo.

2.2.1 Suposições

Para simplificar o modelo matemático deste processo, supõe-se que: **(i)** o líquido esteja mexendo intensamente (para desprezar a influência do fluxo da convexão), **(ii)** o eletrólito de suporte esteja em excesso, pois pode-se desprezar a influência do fluxo da migração, **(iii)** a distribuição de concentração de prótons na camada da difusão é suposta linear e a espessura da camada é constante e igual a δ .

2.2.2 O monômero na camada pre-superficial

O monômero entra na camada pré-superficial difundindo-se do interior da solução, desorvendo-se da superfície e saindo da camada adsorvendo para a superfície de eletrodo. Então, a equação do balanço (Equação 5) pode ser descrita como:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(v_{-1} - v_1 + \frac{D}{\delta} (c_b - c) \right) \equiv F_1 \quad (5)$$

sendo v_{-1} e v_1 as velocidades de desorção e adsorção, D o coeficiente da difusão do monômero e c_b a concentração do monômero no interior da solução.

2.2.3 O monômero na superfície

O monômero chega à superfície, é adsorvido por ela e sai desorvendo-se. Ele também se gasta polimeri-

zando. A equação do balanço do monômero (Equação 6) na superfície do catodo, pode ser descrita por:

$$\frac{d\Theta}{dt} = \Gamma_{r,\max} (v_1 - v_{-1} - v_2) \equiv F_2 \quad (6)$$

sendo $\Gamma_{r,\max}$ a concentração maximal superficial do monômero e v_2 a sua velocidade da eletropolimerização.

2.2.4 A carga do eletrodo

Para o ânodo, aplica-se o potencial cujo valor diminui para que se realize a reação eletroquímica. A sua equação do balanço (Equação 7) é então descrita por:

$$\frac{dq}{dt} = i - i_f \equiv F_3 \quad (7)$$

sendo i_f a corrente de Faraday.

As velocidades da adsorção e desorção do monômero podem ser descritas como (Equação 8 e 9):

$$v_1 = k_1 \exp\left(-\frac{(K_0 - K_1)\varphi_0^2 + 2K_2\varphi_0\varphi_1}{2RT\Gamma_{\max}} \gamma\right) \exp(a\theta) c(1-\theta) \quad (8)$$

$$v_{-1} = k_{-1} \exp\left(\frac{(K_0 - K_1)\varphi_0^2 + 2K_2\varphi_0\varphi_1}{2RT\Gamma_{\max}} (1-\gamma)\right) \exp(-a\theta) \theta \quad (9)$$

em que k_1 e k_{-1} são as constantes da adsorção e desorção do monômero; K_1 e K_0 representam as capacidades elétricas das partes da camada pré-superficial que se referem à superfície coberta pelo monômero e à livre; φ_1 significa o salto do potencial relativamente ao potencial da carga zero na parte da dupla camada (CED), relativa à parte da superfície coberta pelo monômero; φ_0 significa o salto do potencial relativamente ao potencial da carga zero na parte da CED relativa à superfície livre; γ é a constante ($\gamma < 1$) que descreve o grau de modificação da capacidade da CED durante a adsorção.

A velocidade da eletropolimerização é, então, descrita como (Equação 10):

$$v_2 = k_2 \theta^x \exp\left(-\frac{zF}{RT} \varphi_0\right) \quad (10)$$

sendo k_2 a constante da reação; x a ordem da reação do monômero; z a quantidade dos elétrons transferidos; F a constante de Faraday; R a constante universal da gases; e T a temperatura absoluta da solução.

Para o modo galvanostático (a densidade da corrente mantém-se constante) (Equação 11):

$$i = i_0; i_f = i_{\text{anódico}} - i_{\text{catódico}} = -zFv_2 \quad (11)$$

Para investigar o comportamento deste sistema deve-se analisar o conjunto das Equações 5 a 7.

2.2.5 Resultados e discussão

O comportamento eletroquímico deste sistema é descrito usando a teoria da estabilidade linear. A matriz funcional de Jacobi, cujos membros são calculados para o estado estacionário, pode ser escrita como (Equação 12):

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

sendo:

$$a_{11} = \frac{\partial F_1}{\partial c} = 2 \left(-\frac{D}{\delta} - \frac{v_1}{c} \right)$$

$$a_{12} = \frac{\partial F_1}{\partial \theta} = 2 \left(\frac{v_1}{1-\theta} - \alpha_1 v_1 - \alpha_{-1} v_{-1} + \frac{v_{-1}}{\theta} \right)$$

$$a_{13} = \frac{\partial F_1}{\partial q} = 2 \left(\frac{(K_0 - K_1) \varphi_0 + K_1 \varphi_1}{RT \Gamma_m K_0 (1-\theta) + K_1 \theta} (\gamma v_1 + (1-\gamma) v_{-1}) \right)$$

$$a_{21} = \frac{\partial F_2}{\partial c} = \Gamma_{\max}^{-1} \frac{v_1}{c}$$

$$a_{22} = \frac{\partial F_2}{\partial \theta} = \Gamma_{\max}^{-1} \left(-\frac{v_1}{1-\theta} + \alpha_1 v_1 + \alpha_{-1} v_{-1} - \frac{v_{-1}}{\theta} - k_2 \exp\left(\frac{nF}{RT} \varphi_0\right) - \frac{k_2 x \Theta^{x-1} \frac{nF}{RT} \varphi_0 (K_0 - K_1) + K_1 \varphi_1}{K_1 \theta + K_0 (1-\theta)} \right)$$

$$a_{23} = \frac{\partial F_2}{\partial q} = \Gamma_{\max}^{-1} \left(-\frac{(K_0 - K_1) \varphi_0 + K_1 \varphi_1}{RT \Gamma_m K_0 (1-\theta) + K_1 \theta} (\gamma v_1 + (1-\gamma) v_{-1}) - \frac{\alpha z F}{RT} v_2 \frac{I}{K_0 (1-\theta) + K_1 \theta} \right)$$

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

$$a_{32} = \frac{\partial F_3}{\partial \theta} = zF \left(\frac{-k_2 \exp\left(\frac{nF}{RT} \varphi_0\right) - k_2 x \Theta^{x-1} \frac{nF}{RT} \varphi_0 (K_0 - K_1) + K_1 \varphi_1}{K_1 \theta + K_0 (1-\theta)} \right)$$

$$a_{33} = \frac{\partial F_3}{\partial q} = -\alpha \frac{zF}{RT} v_2 \frac{I}{K_0 (1-\theta) + K_1 \theta}$$

- *Estado estacionário estável:* este trabalho emprega o critério de Rauss e Gurwitz para determinar as condições do estado estacionário estável. A equação característica do sistema de Equações 5-7 pode ser descrita como (Equações 13-18):

$$\Phi^3 + A\Phi^2 + B\Phi + \Gamma = 0 \quad (13)$$

sendo:

$$A = -(a_{11} + a_{22} + a_{33}) \quad (14)$$

$$B = \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{11} & a_{32} \\ a_{31} & a_{33} \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} a_{22} & a_{23} \\ a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} \quad (15)$$

$$\Gamma = - \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{vmatrix} \quad (16)$$

O critério de Rauss e Gurwitz requer que, para um estado estacionário estável, os menores dos membros da diagonal principal da matriz de Gurwitz sejam positivos.

$$\begin{pmatrix} A & I & 0 \\ \Gamma & B & A \\ 0 & 0 & \Gamma \end{pmatrix} \quad (17)$$

Os menores dos membros da diagonal principal da matriz são dados por:

$$\Delta_1 = A, \quad \Delta_2 = \begin{vmatrix} A & I \\ \Gamma & B \end{vmatrix}, \quad \Delta_3 = \begin{vmatrix} A & I & 0 \\ \Gamma & B & A \\ 0 & 0 & \Gamma \end{vmatrix} \quad (18)$$

Com $\Delta_3 = \Gamma \Delta_2$, pode-se estabelecer a condição do estado estacionário estável como $C > 0$. Para que o jacobiano seja mais compacto, introduzem-se novas variáveis:

$$\frac{D}{\delta} = \kappa \rightarrow \text{parâmetro de difusão;}$$

$$-\frac{v_1}{1-\theta} + \alpha_1 v_1 + \alpha_{-1} v_{-1} - \frac{v_{-1}}{\theta} = V_s \rightarrow \text{parâmetro do}$$

comportamento superficial;

$$k_2 \exp\left(\frac{nF}{RT} \varphi_0\right) + k_2 x \Theta^{x-1} \frac{nF}{RT} \varphi_0 (K_0 - K_1) + K_1 \varphi_1 = V_p \rightarrow$$

parâmetro da eletropolimerização;

$$\frac{(K_0 - K_1) \varphi_0 + K_1 \varphi_1}{RT \Gamma_m K_0 (1-\theta) + K_1 \theta} (\gamma v_1 + (1-\gamma) v_{-1}) = \delta \psi \rightarrow \text{parâmetro do impacto superficial na transferência de carga;}$$

metro do impacto superficial na transferência de carga;

$$\alpha \frac{zF}{RT} v_2 \frac{I}{K_0 (1-\theta) + K_1 \theta} = X_2 \rightarrow \text{parâmetro do}$$

impacto de polimerização na transferência de carga.

O jacobiano pode ser escrito na forma (Equação 19):

$$\frac{2}{\delta \Gamma_{\max}} \begin{vmatrix} -\kappa - g_i & -V_s & \Delta \psi \\ g_i & V_s - V_p & -\Delta \psi - X_2 \\ 0 & -zF V_p & -X_2 \end{vmatrix} \quad (19)$$

Aplicando ao jacobiano o requisito de $\Gamma > 0$, obtém-se o valor crítico do parâmetro de difusão κ , referente à margem da estabilidade dos estados estacionários (Equação 20).

$$\kappa > -\frac{g_i V_p X_2 (1+zF)}{V_s X_2 + V_p X_2 + zF(V_p \Delta \Psi + V_p X_2)} \quad (20)$$

- *A instabilidade monotônica:* para essa condição da instabilidade monotônica para o sistema 'é dada por (Equação 21):

$$\kappa = -\frac{g_i V_p X_2 (1+zF)}{V_s X_2 + V_p X_2 + zF(V_p \Delta \Psi + V_p X_2)} \quad (21)$$

- *A instabilidade oscilatória:* para que ela se realize, é obrigatório que a diagonal principal da matriz contenha as parcelas positivas (que descrevem a conexão positiva da volta).

A primeira causa das oscilações neste sistema pode ser a interação atrativa entre as partículas adsorvidas. Isso define as oscilações se as constantes α_1 e α_2 tiverem valor positivo. Neste caso, as oscilações serão causadas pela mudança cíclica da resistência da superfície do ânodo. Isso confirma a responsabilidade da instabilidade superficial pelo comportamento oscilatório, cuja hipótese é estabelecida em Das et al.⁽¹³⁾

A segunda causa das oscilações neste sistema são as mudanças da capacidade da dupla camada, causados pela redução catódica dos oxidantes fortes a se formar durante a eletropolimerização. Isso depende o comportamento oscilatório no caso de: $\frac{d\varphi_0}{d\theta} > 0$.

Pode-se mostrar que (Equação 22):

$$\frac{\partial \varphi_0}{\partial \theta} = \frac{\varphi_0 (K_0 - K_1) + K_1 \varphi_1}{K_1 \theta + K_0 (1 - \theta)} \quad (22)$$

Então, a parcela que contém essa expressão será positiva se φ_0 for negativo. Isso ocorre durante a oxidação anódica dos redutores fortes que possuem o momento de dipolo. Os compostos heterocíclicos possuem o momento de dipolo pela presença do heteroátomo e a distribuição não-simétrica da densidade eletrônica de seis elétrons entre os cinco átomos do ciclo. Como a transferência do elétron é afetada pelas características do dopante como um oxidante, este fator explica a diferença nas amplitudes das oscilações na presença dos dopantes diferentes, descrita em Das et al.⁽¹³⁻¹⁵⁾

2.3 Descrição Matemática da Polimerização Eletroquímica dos Compostos Heterocíclicos no Modo Potenciodinâmico da Voltagem Constante

Para este caso, o comportamento do sistema é mais complicado porque tanto a corrente quanto o poten-

cial variam, embora a voltagem se mantenha constante. A descrição matemática do sistema tem muito em comum com a descrição do sistema anterior. Por isso ela é descrita aqui de forma sumária, abrangendo apenas a instabilidade oscilatória.

Para descrever matematicamente os processos ocorridos neste sistema no modo galvanostático, introduzem-se três variáveis, admitindo-se as hipóteses já elaboradas:

- c – a concentração do monômero na camada pre-superficial;
- θ – o grau do recobrimento da superfície do catodo pelo monômero;
- q – a carga do eletrodo.

As duas primeiras equações do segundo sistema são iguais às Equações (1-2); mas, como se trata sobre da eletropolimerização potenciodinâmica em voltagem constante, a equação de balanço da carga do ânodo vai sofrer alterações e é descrita como:

$$\frac{dq}{dt} = \frac{U}{AR} - i_F \equiv F_3 \quad (7')$$

sendo U a voltagem no sistema, A a área do eletrodo e R a resistência da superfície.

Os elementos da terceira linha do jacobiano, correspondentes à Equação (7'), então, são descritos como:

$$a_{31} = \frac{\partial F_3}{\partial q} = 0$$

$$a_{32} = \frac{\partial F_3}{\partial \theta} = -\frac{V}{AR^2} \frac{\partial R}{\partial \theta} + \tilde{A}_{c,max}^{-1} \left(zF \left(\begin{array}{c} k_2 \exp\left(\frac{nF}{RT} \varphi_0\right) - \\ k_2 x \Theta^{x-1} \frac{nF}{RT} \frac{\partial \varphi_0}{\partial \theta} \end{array} \right) \right)$$

$$a_{33} = \frac{\partial F_3}{\partial q} = -\frac{V}{AR^2} \frac{\partial R}{\partial q} + \tilde{A}_{c,max}^{-1} \left(-k_2 x \Theta^{x-1} \frac{nF}{RT} \frac{\partial \varphi_0}{\partial q} \right)$$

Usando a metodologia descrita, pode-se prever mais uma causa da instabilidade oscilatória neste sistema. Isso vai ocorrer se o polímero a se formar apresentar pouca condutividade e capacidade de guardar as cargas. Assim, a resistência do ânodo cresce, enquanto a sua carga cai. Isso se manifesta em $\frac{\partial R}{\partial q} < 0$.

3 CONCLUSÕES

Este trabalho investiga matematicamente os sistemas eletroquímicos da eletropolimerização dos compostos heterocíclicos no modo galvanostático e potenciodinâmico com voltagem constante. Os modelos

matemáticos são investigados pela teoria da estabilidade linear e da análise de bifurcações.

O estado estacionário é estável se a interação entre as partículas na superfície for repelente. O comportamento oscilatório pode ser gerado tanto pelo fator superficial (a interação atrativa entre as partículas adsor-

vidas), quanto pelo fator eletroquímico (variações na dupla camada sobrevividas durante a eletropolimerização).

No modo potenciodinâmico, o comportamento oscilatório pode ocorrer devido ao fator da passivação da superfície devido ao polímero não ser muito condutor, além dos dois fatores mencionados nos parágrafos anteriores.

REFERÊNCIAS

- 1 Lemos Castagno KR. Eletropolimerização de pirrol sobre liga de alumínio I100 [tese de doutorado]. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul; 2007.
- 2 Tkach VV, Nechyporuk VV. As causas gerais do comportamento oscilatório dos sistemas eletroquímicos da eletropolimerização dos compostos heterocíclicos sob as condições da passivação. In: Anais do 11. Congresso Brasileiro de Polímeros; 16-20 out. 2011; Campos do Jordão, Brasil. São Carlos: ABPol; 2011. n. 1078.
- 3 Ramanavicius A, Ramanaviciene A, Malinauskas A. Electrochemical sensors, based on conducting polymer polypyrrole. *Electrochimica Acta*. 2006;51:6025-6037. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2005.11.052>
- 4 McQuade, T, Pullen A, Swager TM. Conjugated polymer-based chemical sensors. *Chemical Reviews*. 2000;100:2537-2574. <http://dx.doi.org/10.1021/cr9801014>
- 5 Tosar Rovira JP. Estudio de la inmovilización de oligonucleótidos a electrodos modificados de oro: polipirrol, y detección de secuencias complementares [tese de licenciatura]. Montevideo: Universidad de la República; 2008.
- 6 Ba-Shammakh MS. Electropolymerization of pyrrole on mild steel for corrosion protection [dissertação de mestrado]. Saudi Arabia: King Fahd University; 2003.
- 7 Tkach VV, Nechyporuk V, Yagodynets P. The mathematical description of sensor properties of nanocoatings obtained by electropolymerization of heterocyclic compounds [abstract]. In: Abstract of 7. Turkish Nanoscience and Nanotechnology Conference; 2011 June 26 - July 1; Istanbul, Turkish. Istanbul: Sabanci University; 2011. p. 173
- 8 Tkach VV, Nechyporuk V, Yagodynets P, Meslyuk yv. The mathematical modeling of the sensor functions of mediated conductive polymer sensors obtained by electropolymerization of heterocyclic compounds. In: Abstracts of 2. International Conference in Organic Chemistry; 2011 Sept 25-27; Tbilisi, Georgia. *Advances in heterocyclic chemistry*. Tbilisi: GSTU; 2011. p. 101-102.
- 9 Tkach VV, Nechyporuk V, Yagodynets P, Rocha AM. The mathematical modeling of the sensor functions of the electrochemical unmediated enzyme-containing sensors in potentiostatic mode In: Abstracts of 2. International Conference in Organic Chemistry; 2011 Sept 25-27; Tbilisi, Georgia. *Advances in heterocyclic chemistry*, GSTU, Tbilisi; 2011. p. 126-127.
- 10 Tkach VV, Nechyporuk V, Yagodynets P. O modelo matemático do comportamento de sensores eletroquímicos obtidos através da polimerização eletroquímica dos compostos heterocíclicos In: Anais do 11. Congresso Brasileiro de Polímeros; 16-20 out 2011; Campos do Jordão, Brasil. São Carlos: ABPol; 2011. n. 1058
- 11 Krichshe B, Zagorska M. The polythiophene paradox. *Synthetic Metals*. 1989;28:263-268. [http://dx.doi.org/10.1016/0379-6779\(89\)90531-6](http://dx.doi.org/10.1016/0379-6779(89)90531-6)
- 12 Tkach VV, Nechyporuk V. The mathematical description for the "polythiophene paradox" In: Abstracts of International Symposium on Flexible Organic Electronics; 2011 July 10-14th; Thessaloniki, Greece. Thessaloniki: Arystotelis University; 2011. p. 148.
- 13 Das I, Agrawal NR, Ansari SA, Gupta SK. Pattern formation and oscillatory electropolymerization of thiophene. *Indian Journal of Chemistry*. 2008;47A:1798-1803.
- 14 Das I, Agrawal NR, Gupta SK, Rastogi RP. Fractal growth kinetics and electric potential oscillations during electropolymerization of pyrrole. *The Journal of Physical Chemistry*. 2009;113:5296-5301. <http://dx.doi.org/10.1021/jp8064147>
- 15 Das I, Agrawal NR, Choudhary R, Gupta SK. Fractal growth patterns and oscillations in potential during electropolymerization of aniline with mono and mixed surfactants. *Fractals*. 2001;3:317-328.
- 16 Sazou D. The dynamic behavior of the electrochemical polymerization of indole in on Fe in acetonitrile: water mixtures. *Synthetic Metals*. 2002;130:45-54. [http://dx.doi.org/10.1016/S0379-6779\(02\)00110-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0379-6779(02)00110-8)
- 17 Aoki K, Mukoyama I, Chen J. Polymerization and dissolution of polythiophene films. *Russian Journal of Electrochemistry (Elektrokhimiya)*. 2004; 3:319-324.
- 18 Sadki S, Schottland P, Brodie N, Saboraud G. The mechanism of pyrrole electropolymerization. *Chemical Society Reviews*. 2000; 29:283-293. <http://dx.doi.org/10.1039/a807124a>

- 19 Diaz AF, Kanazawa KK, Gardini GP. Electrochemical polymerization of pyrrole. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*. 1979;42: 635-636. <http://dx.doi.org/10.1039/c39790000635>
- 20 Kim K-J, Song H-S, Kim J-D. *Bulletin of Korean Chemical Society*. 1988;9:248-51.
- 21 Asavapiriyant S, Chandler GK, Gunawardena GA, Pletcher DJ. The electrodeposition of polypyrrole films from aqueous solutions. *Interfacial Electrochemistry*. 1984;177:229-244. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-0728\(84\)80225-9](http://dx.doi.org/10.1016/0022-0728(84)80225-9)
- 22 Qiu Y-J, Reynolds JR. Electrochemically initiated chain polymerization of pyrrole in aqueous media. *Journal of Polymer Science A: Polymer Chemistry*. 1992; 30:1315-1325. <http://dx.doi.org/10.1002/pola.1992.080300709>

Recebido em: 21/03/2013

Aceito em: 13/09/2013