

O Estudo de Estabilidade do Processo da Eletropolimerização de Pirróis N-Substituídos

Volodymyr V. Tkach, Vasyl V. Nechyporuk & Petró I. Yagodynets

A descrição matemática da eletrossíntese de polímeros condutores de pirróis N-substituídos vem sendo apresentada. O modelo matemático, correspondente à eletrossíntese, foi analisado por meio da teoria de estabilidade linear e da análise de bifurcações. Foram derivadas as condições de estabilidade de estado estacionário estável e das instabilidades oscilatória e monotônica.

Palavras-chave: *polipirrol; isomerização; eletropolimerização; oscilações eletroquímicas; estado estacionário estável.*

The mathematical description for the electrosynthesis of conducting polymers of N-substituted pyrroles is presented. The mathematical model, corresponding to the electrochemical synthesis was analyzed by linear stability theory and bifurcation analysis. The steady-state stability conditions and the conditions for oscillatory and monotonic instabilities were also inferred.

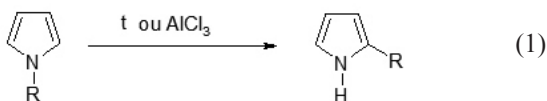
Keywords: *polypyrrole; isomerization; electropolymerization; electrochemical oscillations; stable steady-state.*

Introdução

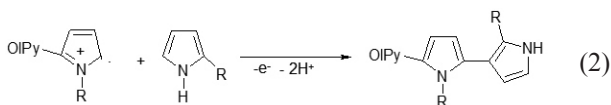
Polipirrol é um dos polímeros condutores mais usados¹⁻¹⁰, haja vista que, dentre outros polímeros condutores, ele tem várias vantagens, como o valor relativamente baixo do potencial de polimerização do monômero, relativamente baixo custo da síntese e a facilidade de modificação.

Muitos trabalhos descritivos têm sido publicados sobre vários processos de síntese e aplicações dos polipirróis, sendo os seus resultados reunidos no trabalho de revisão¹. Usualmente, são polimerizados os derivados pirrólicos substituídos nas posições 3-4, pois as posições 2 e 5 são as da ligação de anéis monoméricos mais favorável para a condutividade (fato confirmado não só para polipirróis, mas também para politiofenos,^{11,13}) e a morfologia do polímero¹.

A N-substituição de pirrol também não favorece as mencionadas características do polímero^{14,15}. Além das dificuldades estéricas do sistema conjugado, existe a possibilidade da isomerização do monômero N-substituído segundo o esquema:



Sendo R geralmente um substituinte doador de elétrons, como Alk, Ar ou MgHal. Menosprezar-se-ia o processo de isomerização, por ser relativamente mais lento que o de eletropolimerização, se o mecanismo deste não fosse influenciado por aquele. Tal influência se revela na aparição de ligações 2-3' e 3-3' na estrutura do polímero resultante, segundo:



no caso de acoplamento 2-3'. Pode também ocorrer o 2-2', seguido pelo 3'-2''. Assim sendo, na estrutura de polímero, pode acontecer um sinergismo ou adição de influências da isomerização (e a inclusão do isômero na cadeia) e do substituinte no heteroátomo na morfologia, condutividade, bem como nas outras propriedades do polímero.

O processo da eletropolimerização de pirrol^{5,10}, tiofeno¹³ e indol¹⁶ é acompanhado por instabilidades eletroquímicas, como o comportamento oscilatório, trecho N-formado no voltamperograma (instabilidade monotônica). Nos casos dos sistemas, observados por Das^{9,10,13} para tiofeno e pirrol, as oscilações do parâmetro eletroquímico acompanharam-se por mudanças na superfície polimérica. Também foram observadas as oscilações no sistema do dito “paradoxo de politiofeno”¹⁷.

Embora uma explicação empírica possa ser logicamente inferida e argumentada, ela não tem um fundamento rijo, o qual fornece um modelo matemático, capaz de descrever adequadamente os processos no sistema. Outrossim, uma interpretação fenomenológica, às vezes, é válida apenas para um sistema concreto, não sendo, às vezes, seguramente aplicado aos outros sistemas (por exemplo, ser válida para 1-metilpirrol e não para os outros substituintes na posição 1), sendo o mencionado problema também resolvido pela modelagem (com a aplicação da teoria de semelhança). Destarte, seria um erro interpretar o estudo de estabilidade como um “exercício de matemática com poucas aplicações químicas”.

Antes, foram feitas várias tentativas de descrever matematicamente o processo de eletropolimerização de um composto heterocíclico para vários casos^{18,21}. Neste trabalho, descrever-se-á matematicamente a eletrossíntese do polímero do pirrol N-substituído no modo potenciostático, acompanhada pela isomerização do monômero.

O Sistema e o Modelo

Para descrever matematicamente o processo da eletropolimerização potenciostática do pirrol N-substituído, introduzimos 3 variáveis: c – a concentração do monômero na camada pré-superficial; Θ – o grau de recobrimento da superfície do ânodo; c^* – a concentração do isômero do monômero inicial.

Para simplificar a modelagem, supõe-se que o líquido esteja intensamente agitado (para menosprezar o fluxo de convecção), que o eletrólito de suporte esteja em excesso (para menosprezar a influência do fluxo de migração e a participação do dopante). Outrossim, supõe-se que o perfil concentracional do monômero na camada pré-superficial seja linear e que a espessura da camada seja constante e igual a δ . A isomerização é suposta a ser reação de ordem um. O monômero difunde-se na camada pré-superficial e também entre lá, saindo da superfície por meio da dessorção. Ele sai dela através da adsorção e também se isomeriza. Destarte, a equação de balanço dele será descrita como:

$$\frac{dc}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{D}{\delta} (c_i - c_0) + r_{-1} - r_1 - r_{iso} \right) \quad (3)$$

Sendo r_1 , r_{-1} e r_{iso} as velocidades de adsorção, dessorção e isomerização do monômero, D o seu coeficiente de difusão, c_i a sua concentração no interior da solução. O monômero entra na superfície por meio de adsorção e sai por meio da dessorção. Além disso, ele é polimerizado eletroquimicamente. Posto assim, a sua equação de balanço pode escrever-se como:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{G_{max}} (r_1 - r_{-1} - r_2) \quad (4)$$

Sendo G_{max} a concentração superficial máxima do monômero na superfície, r_2 a velocidade da eletropolimerização.

O isômero do monômero é formado por meio da isomerização, participando na reação da eletropolimerização. Assim sendo, a equação de balanço será descrita como:

$$\frac{dc^*}{dt} = \frac{2}{\delta} (r_{iso} - r_2) \quad (5)$$

As velocidades de respectivas reações podem descrever-se como:

$$r_{iso} = k_{iso} c \quad (6)$$

$$r_2 = k_2 \theta^x c^{*y} \exp\left(-\frac{zF}{RT} \phi_0\right) \quad (7)$$

$$r_1 = k_1 \exp\left(-\frac{(K_0 - K_1)\phi_0^2 + 2K_2\phi_0\phi_1}{2RTG_{max1}} \gamma\right) \exp(a(\theta_h)) c(1 - \theta) \quad (8)$$

$$r_{-1} = k_{-1} \exp\left(\frac{(K_0 - K_1)\phi_0^2 + 2K_2\phi_0\phi_1}{2RTG_{max1}} (1 - \gamma)\right) \exp(-a\theta) \theta \quad (9)$$

Sendo as variáveis k , as constantes de velocidades de respectivas reações, ϕ_0 e ϕ_1 os saltos de potencial na dupla camada, relativos ao potencial de carga zero, correspondentes às partes livre e ocupada pelo monômero da superfície, K_0 e K_1 as capacitâncias das partes correspondentes da DC.

Como os isômeros, na copolimerização, têm as velocidades iguais de homo e hetero-acoplamento, no presente modelo este fator é menosprezado.

Resultados e Discussão

As resoluções numerais de um sistema de equações diferenciais dariam uma interpretação exata do comportamento de um processo que ele descreve. Para aplicá-lo a um sistema concreto, obtendo-se-lhe os resultados de análise, é preciso o conhecimento de valores exatos, neste caso, das constantes das reações químicas e eletroquímicas que fazem parte dele. Como se trata de um modelo geral, abrangendo os processos de cinética semelhante e haja vista que, *a priori*, não se dispõe de valores exatos de constantes das dadas reações, o sistema de equações diferenciais^{3,5} analisar-se-á por meio da teoria de estabilidade linear.

A matriz funcional de Jacobi, cujos elementos são descritos para o estado estacionário, pode descrever-se como:

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \quad (10)$$

Sendo:

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

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

$$a_{13} = \frac{\partial F_1}{\partial c^*} = 0 \quad (13)$$

$$a_{21} = \frac{\partial F_2}{\partial c} = G_{\text{máx}}^{-1} \frac{v_1}{c} \quad (14)$$

$$a_{22} = \frac{\partial F_2}{\partial \theta} = G_{\text{máx}}^{-1} \left(-\frac{v_1}{1-\theta} + \alpha_1 v_1 + \alpha_1 v_1 - \frac{v_1}{\theta} - k_2 x \Theta^{-1} c^{*y-1} \exp\left(\frac{nF}{RT} \phi_0\right) - k_2 \Theta^x c^{*y} \frac{nF \phi_0 (K_0 - K_1) + K_1 \phi_0}{RT K_1 \theta + K_0 (1-\theta)} \right) \quad (15)$$

$$a_{23} = \frac{\partial F_2}{\partial c^*} = y G_{\text{máx}}^{-1} \left(-k_2 \Theta^x c^{*y-1} \exp\left(-\frac{zF}{RT} \phi_0\right) \right) \quad (16)$$

$$a_{31} = \frac{\partial F_3}{\partial c} = \frac{2k_{so}}{\delta} \quad (17)$$

$$a_{32} = \frac{\partial F_3}{\partial \theta} = \frac{2}{\delta} \left(-k_2 x \Theta^{-1} c^{*y} \exp\left(\frac{nF}{RT} \phi_0\right) - k_2 \Theta^x c^{*y} \frac{nF \phi_0 (K_0 - K_1) + K_1 \phi_0}{RT K_1 \theta + K_0 (1-\theta)} \right) \quad (18)$$

$$a_{33} = \frac{\partial F_3}{\partial c^*} = \frac{2y}{\delta} \left(-k_2 \Theta^x c^{*y-1} \exp\left(-\frac{zF}{RT} \phi_0\right) \right) \quad (19)$$

O estado estacionário estável: para determinar as condições do estado estacionário estável, será usado o critério de Routh e Hurwitz. A equação característica do sistema de equações^{3,5} pode ser descrita como:

$$\Phi^3 + A\Phi^2 + B\Phi + \Gamma = 0 \quad (20)$$

Sendo que:

$$A = -(a_{11} + a_{22} + a_{33}) \quad (21)$$

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

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

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

$$\begin{pmatrix} A & 1 & 0 \\ \Gamma & B & A \\ 0 & 0 & \Gamma \end{pmatrix} \quad (24)$$

sejam positivos. Os menores dos membros da diagonal principal da matriz:

$$\Delta_1 = A, \Delta_2 = \begin{vmatrix} A & 1 \\ \Gamma & B \end{vmatrix}, \Delta_3 = \begin{vmatrix} A & 1 & 0 \\ \Gamma & B & A \\ 0 & 0 & \Gamma \end{vmatrix} \quad (25)$$

Haja vista que $\Delta_3 = \Gamma \Delta_2$, podemos formar a condição do estado estacionário estável como $C > 0$.

A fim de simplificar a análise do jacobiano, introduzem-se as novas variáveis:

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

$$-\frac{v_1}{1-\theta} + \alpha_1 v_1 + \alpha_1 v_1 - \frac{v_1}{\theta} = V_s - \text{parâmetro do comportamento superficial};$$

$$\frac{v_1}{c} = g - \text{parâmetro da velocidade de adsorção};$$

$$k_2 x \Theta^{x-1} c^{*y} \exp\left(\frac{nF}{RT} \phi_0\right) + k_2 \Theta^x c^{*y} \frac{nF \phi_0 (K_0 - K_1) + K_1 \phi_0}{RT K_1 \theta + K_0 (1-\theta)} = V_p - \text{parâmetro de eletropolimerização};$$

$$k_2 \Theta^x c^{*y-1} \exp\left(-\frac{zF}{RT} \phi_0\right) = Y - \text{parâmetro de influência da eletropolimerização à concentração do monômero isomerizado}.$$

Haja vista as expressões^{26,30}, o jacobiano descrever-se-á como:

$$\frac{4}{\delta^2 G_{\max}} \begin{vmatrix} -\kappa - g - k_{iso} & -V_S & 0 \\ g & V_S - V_P & -Y \\ k_{iso} & -V_P & -Y \end{vmatrix} \quad (26)$$

E o determinante, destarte, será igual a:

$$\frac{4V_S Y}{\delta^2 G_{\max}} (2g + 2k_{iso} + \kappa) = -\Gamma \quad (27)$$

O requisito de estabilidade do estado estacionário é $\Gamma > 0$. Visto que as variáveis Y e g e as constantes δ , G_{\max} , k_{iso} sempre têm valores positivos, a única variável, capaz de assumir valores negativos (assumindo-os para a maioria dos sistemas), é o parâmetro do comportamento de partículas adsorvidas V_S . Ele é negativo, se os fatores de necessidade de certo número de sítios de adsorção dão mais influência ao comportamento superficial que os da atração de partículas adsorvidas (matematicamente, $(v_1 / (1-\theta)) + v_{-1}/\theta > a_1 v_1 + a_{-1} v_{-1}$). Por exemplo, se a interação de partículas na superfície for repelente ($\alpha_1 < 0$, $\alpha_2 < 0$), o estado estacionário será estável, pois V_S terá valor negativo. Disso, pode-se inferir que, para garantir a estabilidade do estado estacionário (e, sendo assim, a ausência de desvios do mecanismo principal do processo), é preciso fazer com que as partículas adsorvidas se repilam. Admite-se, porém, a estabilidade do estado estacionário no caso da atração relativamente fraca entre as partículas na superfície. Isto vai ao encontro dos dados experimentais^{1-4; 11-12, 17} e teóricos (para os sistemas semelhantes)^{18,21}.

O aumento das influências da reação de isomerização (por exemplo, alto valor da sua velocidade padrão kiso nas condições do processo), da velocidade de adsorção (g) e da difusão (κ), sendo válida a condição de a interação de partículas adsorvidas ser repelente, afasta o valor do determinante do zero, aumentando, assim, a estabilidade do estado estacionário.

Vale dar atenção ao fato de o parâmetro da eletropolimerização V_P estar ausente da expressão

resumida do determinante. Assim sendo, o processo da eletropolimerização, independentemente de como ele ocorre, quase não dá influências à estabilidade do estado estacionário do sistema em geral (só contribuindo, em condições adicionais, para a instabilidade oscilatória), o que não acontece noutros sistemas semelhantes^{18,21}. Esta conclusão pode parecer bem curiosa, haja vista os casos descritos para os sistemas sem processo de isomerização.

Caso a influência de partículas adsorvidas equivalha à da necessidade de certo número de sítios de adsorção (matematicamente, $V_S=0$), satisfar-se-á a condição principal da bifurcação de sela e nó (bifurcação monotônica).

$$\frac{4V_S Y}{\delta^2 G_{\max}} (2g + 2k_{iso} + \kappa) = 0 \quad (28)$$

O fato da ocorrência desta bifurcação revela-se pelo trecho N-formado do voltamperograma do processo da eletropolimerização, que define para o certo valor da corrente elétrica os 3 possíveis valores do potencial, correspondentes aos estados estacionários, sendo cada qual instável. Tal trecho foi observado nos vários casos da eletropolimerização¹⁻¹⁷ e a presença da bifurcação foi confirmada teoricamente nos trabalhos¹⁸⁻²¹.

O comportamento oscilatório por meio da bifurcação de Hopf acontece na condição de

$$\frac{\Gamma}{A} - B = 0 \quad (29)$$

aplicando-se a condição adicional de $\Gamma > 0$. Para a sua ocorrência, é preciso (não sendo bastante) haver elementos positivos na diagonal principal da matriz de Jacobi. Como as únicas condições, sob as quais a diagonal tem elementos positivos, são $V_S > 0$ e $V_P < 0$, pode-se afirmar que a condição oscilatória só pode ser causada pela atração relativamente forte entre as partículas na superfície (instabilidade superficial, matematicamente expressa pela positividade do parâmetro V_S , suposta no trabalho¹³ e confirmada teoricamente em¹⁸⁻²¹) e a influência da eletropolimerização à dupla camada elétrica (instabilidade eletroquímica, matematicamente

expressa pela negatividade do parâmetro V_p), observada experimentalmente¹⁻¹⁷ sob a forma da diferença da amplitude de oscilações em condições diferentes e confirmada teoricamente em¹⁸⁻²¹, observada no caso da negatividade da variável ϕ_0 . Assim sendo, para o sistema de eletropolimerização de pirróis N-substituídos, a possível ocorrência da instabilidade oscilatória é causada pelos mesmos fatores que noutros casos de eletropolimerização.

O modelo apresentado é válido para o caso de inferioridade ou igualdade do potencial de polimerização do monômero inicial ao do monômero isomerizado. Usualmente, os potenciais de eletropolimerização de isômeros não são muito diferentes, mas há casos da diferença nas capacidades de eletropolimerização, capaz de ser causada, por exemplo, pelos fatores estéricos, sendo o monômero isomerizado mais ativo (como no caso do substituinte aromático). Para tais, o modelo sofrerá alterações e será descrito como:

$$\begin{cases} \frac{dc}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{\Delta(c_b - c)}{\delta} - r_{iso} - r_2 \right) \\ \frac{dc^*}{dt} = \frac{2}{\delta} (r_{iso} + r_{-1} - r_1) \\ \frac{d\theta^*}{dt} = \frac{1}{G_{max}} (r_1 - r_{-1} - r_2) \end{cases} \quad (30)$$

Neste caso, o modelo apresentará mais semelhanças com os descritos em¹⁸⁻²¹ e a eletropolimerização terá mais contribuição na estabilidade do estado estacionário.

Conclusões

O comportamento do sistema com a eletropolimerização de pirróis N-substituídos, embora seja, em geral, semelhante ao dos outros sistemas de eletropolimerização, tem diferenças em aspectos da estabilidade do estado estacionário

A estabilidade do estado estacionário e a ocorrência de instabilidades monotônica e oscilatória são regidas pelo fator superficial. Sendo a interação de partículas adsorvidas repelente ou atrativa (relativamente fraca), o estado estacionário será estável e os processos de adsorção, isomerização e difusão dão impacto positivo à estabilidade do estado estacionário. A instabilidade monotônica acontece ao equivalerem às influências dos fatores da presença de sítios ativos de adsorção do

monômero e dos da interação de partículas adsorvidas.

A instabilidade oscilatória pode ser causada pela interação atrativa relativamente forte de partículas adsorvidas e pelo efeito da eletropolimerização sobre a dupla camada elétrica. As causas mencionadas são comuns para todos os sistemas com a eletropolimerização. Foi confirmada a presença de estruturas dissipativas temporais, cuja existência é mantida pela difusão de monômero e pela formação do polímero final.

Para o caso de o isômero ser mais ativo na eletropolimerização que o monômero inicial, o modelo aparece alterado, dando a eletropolimerização mais impacto à estabilidade do estado estacionário.

Referências

1. S.Sadki, P.Schottland, N. Brodie, G.Saboraud, Chem. Soc. Rev, 29 (2000), 283-293.
2. O. Korostynska, K. Arshak, E. Gill, A. Arshak. Sensors. – 7(2008), 3027 – 3042
3. J.P.Tosar Rovira. Estudio de la inmovilización de oligonucleótidos a elétrodos modificados de oro: polipirrol, y detección electroquímica de secuencias complementarias, Tes. Lic. Bioquím., Universidad de la República, Montevideo, 2008.
4. A.F. Diaz., K.K.Kanazawa, G.P.Gardini., Electrochemical polymerization of pyrrole, J Chem. Soc. Chem. Comm, 42(1979), 635 - 636
5. 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
6. A.S.Liu, M.A.S. Oliveira. J. Braz. Chem Soc, 18(2007), 143 – 152
7. Lemos Castagno K.R., “Eletropolimerização de pirrol sobre liga de alumínio 1100”, Tés. D. Sc. UFRGS., Porto Alegre, 2007
8. M Bazzaoui, EA Bazzaoui, L Martins, JI Martins. Synth. Met.,130(2002), 73-83
9. I.Das, N. Goel, S. K. Gupta, N.R. Agrawal”, J. Electroanal. Chem, 670(2012), 1 – 10
10. Das, N. Goel, N.R. Agrawal, S. K. Gupta, J. Phys. Chem, 114(2010), 12888 – 12896
11. J. Roncali.: Chem. Rev, 92 (1992), 711 – 738
12. E.Mackenzie Peters. Preparation and properties of electrically conducting polymers formed by electropolymerization of heterocyclic compounds. Thes. Deg. M.Sc. Chem.–SFU, Canada (1987).
13. I.Das, N.R.Agrawal, S.A.Ansari, S.K.Gupta Ind. J. Chem, 47A(2008), 1798-1803.
14. A. F. Diaz, J. I. Castillo, J. A. Logan and W. Y. J. Lee, J.

Electroanal. Chem., 129(1981), 115.

15. A. Merz, R. Schwartz and R. Schropp, Adv. Mater., 6(1992), 409
16. D. Sazou, Synth. Met., 130(2002), 45-54
17. K.Aoki, I. Mukoyama, J.Chen, Russ. J. of Electrochem, 3(2004), 319 – 324
18. V.Tkach, V. Nechyporuk e P.Yagodynets', Ciên. Tecn. Mat, 24(2012), 54 – 58
19. V. Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets', Tecn. Met. Mat. Min, 10(2013), 249 – 256
20. V. Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets', Afinidad, 70(2013), 73 – 77.
21. V. Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets'. Avances en Química, 8(2013), 9-15

Volodymyr V. Tkach*, Vasyl V. Nechyporuk & Petró I. Yagodynets

Universidade Nacional de Chernivtsi, Ucrânia

*E-mail: nightwatcher2401@gmail.com