

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Comportamento eletroquímico durante a síntese do revestimento polimérico condutor sobre aço nas misturas ACN-água no meio fortemente ácido.

Volodymyr V. Tkach^a, Vasyl V. Nechyporuk^b

Abstract

The electrochemical behavior of the system with electropolymerization of heterocyclic compound over the steel in acetonitrile-water mixtures, realized to produce the anodic coating, was mathematically described. The polymer is based on the acidophobic monomer (in which the polymer is polyfurane, polypyrrole and their derivatives, substituted with one or two electropositive groups), and the electropolymerization is realized in anodic passivation condition. The correspondent mathematical model was described by linear stability theory and bifurcational analysis. The stability conditions for the steady-state of the systems were found and the principal factors of the system that define it were determined. The factors responsible for the oscillatory behavior in this system are the interaction between the molecules in passive film and autodetermined proton formation, explained in terms of the mechanism of Diaz, proposed for the pyrrole electropolymerization. The monotonic instability conditions for this system were also defined. The results of the modeling explain the phenomena, already observed experimentally.

Keywords: corrosion-protecting coating, anodic protection, conducting polymers, electrochemical instabilities, electrochemical oscillations.

Resumo

O comportamento eletroquímico do sistema de eletropolimerização de um composto heterocíclico sobre aço na mistura acetonitrila - água, feita para produzir um revestimento anódico foi descrito matematicamente. O polímero é baseado em monômero que possui acidofobia (sendo o monômero polifurano, polipirrol e os derivados, substituídos por um ou dois grupos eletropositivos), nas condições da passivação anódica. O modelo matemático correspondente foi analisado através da teoria de instabilidade linear e da análise de bifurcações. As condições de estabilidade do estado estacionário foram encontradas e os fatores principais do sistema que o definem também foram determinadas. Os fatores responsáveis pelo comportamento oscilatório neste sistema são a interação entre as moléculas do filme passivo e a formação autodefinida de prótons durante a reação (redução do pH), explicada também nos termos do mecanismo de Diaz, proposto para a eletropolimerização de pirrol. As condições de instabilidade monotônica para este sistema também foram definidas. Os resultados da modelagem explicam os fenômenos já observados experimentalmente.

Palavras-chave: revestimento de corrosão, proteção anódica, polímeros condutores, instabilidades eletroquímicas, oscilações eletroquímicas

^a Volodymyr Valentynovych Tkach, Mestre, Estudante de doutorado – Universidade Nacional de Chernivtsi, Ucrânia

^b Vasyl' Vasylyovych Nechyporuk, PHD., Professor – Universidade Nacional de Chernivtsi, Ucrânia

Introdução

A corrosão afeta a nossa vida cada dia, pois causa a degradação e destruição de detalhes metálicos de utensílios domésticos, aparelhos e outros. (1-3) Para reduzir os efeitos e as despesas da corrosão é preciso investigar os métodos do combate da corrosão.

Um dos métodos é a proteção de superfície pelos revestimentos de polímeros condutivos sintetizados através da polimerização eletroquímica dos compostos heterocíclicos, como pirrol, tiofeno, indol etc. Mas a operação da síntese de polímeros condutivos sobre os metais ativos (ferro, alumínio et al) nas condições agressivas é difícil porque o potencial da corrosão é inferior ao potencial da polimerização de alguns monômeros.

Um dos métodos de evitar essa dificuldade é sintetizar os polímeros nas condições de ausência da dissolução ativa do metal (por exemplo, em acetonitrila seca). O filme de passivação está formando-se sobre aço em acetonitrila seca sob os potenciais comparáveis com os potenciais da polimerização de alguns monômeros (1). A transição transpassiva se manifesta na dissolução do filme (segundo aos dados do artigo (1); ela está mais controlada pelas reações superficiais do que pela difusão). A dissolução anódica da liga propriamente dita começa depois de adicionar água para a solução acetonitrílica. Nas condições dela, o comportamento do sistema começa a ser mais complicado e para o caso do monômero que possui acidofobia no meio fortemente ácido, o monômero sofre os ataques de prótons e o rendimento do polímero a se sintetizar se reduz significativamente.

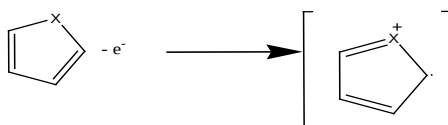
Todos esses fatores se manifestam nas instabilidades eletroquímicas a suceder neste sistema. Para conhecer o mecanismo mais provável dos processos sobrevividos neste sistema em geral e das instabilidades para o caso concreto, podemos construir o modelo matemático capaz de explicar o comportamento eletroquímico deste sistema. Ele pode abrir-nos os olhos ao mecanismo mais provável dos processos que sucedem neste sistema. Tem muitos sistemas da passivação, corrosão de metais e a eletropolimerização dos compostos heterocíclicos, achadas a desempenhar o comportamento oscilatório (2, 4-9), mas ainda não foi criado o modelo matemático que pudesse descrever este processo da forma adequada.

Tentativas foram feitas para descrever matematicamente os processos que sucedem durante a eletropolimerização de um composto heterocíclico sobre o anodo inerte nas condições da passivação (10) e também os processos sobrevividos durante a eletropolimerização de um composto heterocíclico que possui acidofobia sobre o anodo inerte (11). Neste trabalho, se descrevem matematicamente os processos da eletropolimerização de um monômero heterocíclico acidóforo nas condições da passivação e da dissolução anódica do aço, feita para produzir o revestimento protetor polimérico.

Metodologia

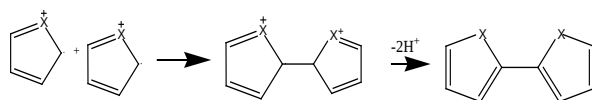
Neste sistema sucedem os processos da

- Eletropolimerização de um composto heterocíclico de cinco átomos no ciclo, que possui acidofobia. A eletropolimerização é descrita pelo mecanismo modificado de Diaz. Na primeira, o monômero se oxida para formar o radical-cátion

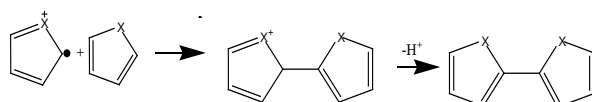


A oxidação anódica do monômero é presseguida pela adsorção. Segundo a teoria da ressonância, o radical-cátion com o centro na posição 2 é mais estável porque para a posição 2 existem 3 estruturas da ressonância contra as 2 para a posição 3.

A cadeia cresce tanto através da recombinação dos radical-cátions (acompanhada pela expulsão de prótons),

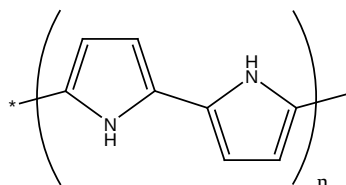


quanto pela substituição eletrofílica (também acompanhada pela expulsão de prótons).

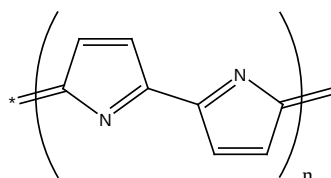


Depois o dímero se oxida, formando o trímero e depois o polímero, crescendo do jeito descrito acima. Os 75 % dos anéis são juntados nas posições 2-2', mas quanto mais comprida é a cadeia polimérica, mais provável é a recombinação nas posições 3-3', porque o radical-cátion é mais estável que para o monômero.

O pH diminui durante a eletropolimerização. Além disso, no meio fortemente ácido o polímero sofre os ataques de prótons (observadas também em 1916 durante a síntese do assim dito "pirrol negro", reconhecido como a primeira polimerização química de pirrol), que fazem o polímero menos condutor, dão o estrago à morfologia do polímero e quebram o sistema conjugado dele (sabendo-se, porém que o meio ácido favorece a eletropolimerização). A eletropolimerização no meio fortemente ácido também pode causar a mudança da forma da ressonância do polímero, por exemplo, para o polipirrol, cuja forma aromática é



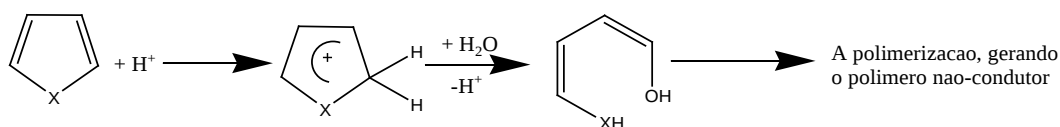
No meio fortemente ácido existe na forma poliisopirrólica, capaz de reagir com os prótons, já que os heteroátomos do nitrogênio são piridínicos.



Esta forma é mau condutor porque os anéis monoméricos não são coplanares na cadeia.

- A formação e dissolução do filme passivo que se forma sobre aço nas misturas acetonitrila-água
- A dissolução anódica do aço no meio fortemente ácido.

- A reação lateral entre os prótons e o monômero. A reação ocorre porque o monômero possui acidofobia. A molécula de monômero heterocíclico é atacada pelos prótons e isso causa o abrimento do anel e a polimerização do composto que se forma após o abrimento, gerando o polímero não condutor e diminuindo o rendimento do polímero condutor.



A escolha do modo.

A eletropolimerização do pirrol pode ser realizada nos 3 modos – potenciostaticamente, galvanostaticamente e potenciostaticamente. Se a eletropolimerização for realizada no modo potenciostático, sintetizar-se-ão os filmes finos cujas características dependem das margens do potencial escolhidas. Também encontrar-se-ão muitas dificuldades. A morfologia do polímero será destruída e também há regiões do tempo onde a polimerização não ocorre (“o ponto morto”).

A eletropolimerização galvanostática pode ser realizada, mas é difícil determinar a densidade da corrente mais ou menos adequada à eletropolimerização. A corrente que passa não deve sobreoxidar o polímero (para que não se realize o fenômeno muito parecido ao “paradoxo de politiofeno”).

A polimerização potenciostática é usada com mais frequência já que é muito fácil manter o potencial do eletrodo no nível bem perto do pico do voltamperograma cíclico feito nas condições da polimerização.

Visto que a polimerização potenciostática se usa com mais frequência, nós vamos descrever a eletropolimerização de furan e pirrol no meio ácido e no modo potenciostático. Para descrever matematicamente o sistema da eletropolimerização potenciostática de um composto heterocíclico que possui acidofobia, podemos introduzir as variáveis:

- c – a concentração do monômero na camada pré-superficial da solução acetonitrílica
- Θ_f – o grau de recobrimento da superfície com o filme passivo
- h – a concentração dos prótons na camada pré-superficial.

Suposições aceitas.

Para simplificar o modelo matemático deste processo supomos que o líquido esteja se mexendo intensamente (para menosprezar a influência do fluxo da convecção), o eletrólito de suporte esteja em excesso então pode menosprezar a influência do fluxo da migração. A distribuição concentracional do monômero na camada da difusão é suposta a ser linear e a espessura da camada constante e igual a δ . Também para simplificar o modelo neste caso supomos que a adsorção do monômero não seja “específica” e que as reações de prótons sejam de ordem um para prótons.

O monômero na camada pré-superficial.

Chega pra frente da superfície através da difusão e se gasta participando tanto na eletropolimerização (segundo o mecanismo de Diaz) quanto na reação com os protons (por ser acidofóbico). A equação de balanço do monômero então pode-se descrever como

$$\frac{dc}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{D}{\delta} (c_b - c) - v_p - v_a \right)$$

Em que c_b significa a concentração do monômero no interior da solução, D significa o coeficiente da difusão de monômero, v_p é a velocidade da polimerização e v_a é a velocidade da reação com os protons (pois é a reação do lado).

O filme passivo.

Se forma durante a reação da superfície metálica com as moléculas de água e se dissolve do jeito químico e eletroquímico reagindo com os prótons. A equação do balanço então será descrita como

$$\frac{d\theta}{dt} = G^{-1} [v_f - v_{el} - v_q]$$

Sendo que v_f é a velocidade da formação do filme, v_{el} e v_q são velocidades da dissolução eletroquímico e químico do filme passivo, G significa a concentração máxima superficial do monômero

Os protons.

Os protons estão atingindo a superfície através da difusão. Também a quantidade deles aumenta durante a eletropolimerização do composto heterocíclico. O próton se gasta nas reações de dissolução do filme, de dissolução do metal e na reação do lado (ataque protônico). A equação do balanço dos protons pode-se descrever como

$$\frac{dc}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{\Delta}{\delta} (h_b - h) + v_p - v_a - v_q - v_{el} - v_d \right)$$

Sendo que Δ é o coeficiente da difusão de prótons, h_b é a concentração de prótons por “dentro” da solução, v_d é a velocidade da dissolução de metais.

As velocidades da formação do filme passivo e da dissolução química dele podem ser descritas como

$$v_f = k_f \exp(\beta_1 \theta_f) (1 - \theta_f); \quad v_q = k_q \exp(-\beta_2 \theta) \theta h$$

$$v_{el} = k_{el} \exp(-\beta_2 \theta) \theta h$$

As velocidades da dissolução de metal, da eletropolimerização e da reação do lado pode ser descoberta como

$$v_d = k_d h; \quad v_p = k_p f(h) c \exp\left(-\frac{zF}{RT} \phi_0\right) \quad v_a = k_a hc;$$

Onde a função $f(h)$ manifesta o afeto de pH ao processo da eletropolimerização, β_1 e β_2 descrevem a interação entre as partículas adsorvidas, z a quantidade dos elétrons transferidos, F o número de Faraday, R a constante universal dos gases, T a temperatura absoluta, ϕ_0 o salto do potencial relativamente ao potencial da carga zero.

Resultados e discussão

Nós observamos o sistema das equações (1-3) através da teoria da estabilidade linear. A matriz funcional de Jacobi, cujos membros são calculados para o estado estacionário se vê assim.

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

Os membros da matriz podem-se descrever como

$$a_{11} = \frac{\partial F_1}{\partial c} = \frac{2}{\delta} \left(-k_p f(h) \exp\left(-\frac{zF}{RT} \phi_0\right) - k_a h - \frac{D}{\delta} \right) \quad a_{12} = \frac{\partial F_1}{\partial \Theta_m} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\phi_0(K_0 - K_1) + K_1 \phi_1}{K_1 \theta_f + K_0(1 - \theta_f)} k_p f(h) c \exp\left(-\frac{zF}{RT} \phi_0\right) \right)$$

$$a_{13} = \frac{\partial F_1}{\partial h} = \frac{2}{\delta} \left(-k_p f'(h) \exp\left(-\frac{zF}{RT} \phi_0\right) - k_a hc \right)$$

$$a_{21} = \frac{\partial F_2}{\partial c} = 0 \quad a_{22} = \frac{\partial F_2}{\partial \Theta_f} = G^{-1} \left(\beta_1 v_f - \frac{v_f}{1 - \Theta_f} + \beta_2 v_q - \frac{v_f}{\Theta_f} + \beta_2 v_{el} - \frac{v_{el}}{\Theta_f} \right)$$

$$a_{23} = \frac{\partial F_2}{\partial h} = G^{-1} \left(\frac{v_q}{h} - \frac{v_{el}}{h} \right) \quad a_{31} = \frac{\partial F_3}{\partial c} = \frac{2}{\delta} \left(k_p f(h) \exp\left(-\frac{zF}{RT} \phi_0\right) - k_a h \right)$$

$$a_{32} = -\frac{2}{\delta} \left(\frac{\phi_0(K_0 - K_1) + K_1 \phi_1}{K_1 \theta_f + K_0(1 - \theta_f)} k_p f(h) c \exp\left(-\frac{zF}{RT} \phi_0\right) + \beta_1 v_f - \frac{v_f}{1 - \Theta_f} + \beta_2 v_q - \frac{v_f}{\Theta_f} + \beta_2 v_{el} - \frac{v_{el}}{\Theta_f} \right)$$

$$a_{33} = \frac{\partial F_3}{\partial \Theta_f} = \frac{2}{\delta} \left(-\frac{\Delta}{\delta} + k_p f(h) \exp\left(-\frac{zF}{RT} \phi_0\right) - \frac{v_q}{h} - \frac{v_{el}}{h} - \frac{v_d}{h} - \frac{v_a}{h} \right)$$

O estado estacionário estável.

Para determinar as condições do estado estacionário estável, vamos usar o critério de Rauss e Gurwitz. A equação caraterística do sistema de equações (1-3) pode ser descrita como

$$\Phi^3 + A\Phi^2 + B\Phi + \Gamma = 0$$

Sendo que

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

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

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

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

$$\begin{pmatrix} A & 1 & 0 \\ \Gamma & B & A \\ 0 & 0 & \Gamma \end{pmatrix}$$

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

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

Visto que $\Delta_3 = \Gamma \Delta_2$, podemos formar a condição do estado estacionário estável como $\Gamma > 0$. Os cálculos mais profundos mostram que a estabilidade do estado estacionário se defina principalmente pelo fator superficial (a interação entre as partículas tanto do monômero, quanto do filme) e o fator eletroquímico (a influência da eletropolimerização à camada dupla). Por exemplo, pode-se provar que o estado estacionário será estável se a interação entre as partículas for repelente. Esta região responde à região, na qual a possibilidade de controlar o comportamento do sistema é maior.

A instabilidade oscilatória.

Para que ela se realize é obrigatório (mas não é bastante) que a diagonal principal da matriz contenha as parcelas positivas (as quais descrevem a positiva conexão da volta). É então óbvio que as oscilações serão possível se as constantes β_1 e β_2 tiverem valor positivo (o qual descreve a atração entre as moléculas adsorvidas do monômero e das moléculas do filme). As oscilações eletroquímicas são então causadas pelo câmbio cíclico do impedimento do eletrodo. Isso vai ao acordo com os experimentos, durante os quais as oscilações foram observadas e descritas – tanto com a eletropolimerização (também responsável pelo comportamento oscilatório) dos compostos heterocíclicos quanto sem ela. A maioria das explicações fenomenológicas, dadas pelos autores dos trabalhos correspondentes (2, 4-9), embora pudessem ser lógicos (a concorrência entre a eletropolimerização e a corrosão do aço sutil), não foram provadas por este modelo. Além disso, mais um fator do comportamento oscilatório, abaixo descrito, é também responsável por ele.

Mais uma causa do comportamento oscilatório neste sistema é a formação autodefinida de prótons, promovida pela eletropolimerização (isso vai ao acordo com o mecanismo de Diaz). Este fator é descrito pelo elemento

$$k_p c \exp\left(-\frac{zF}{RT} \phi_0\right) \frac{df(h)}{dc} > 0$$

Este elemento vai ao acordo com os experimentos que confirmam o aumento da amplitude das oscilações se comparar as oscilações observadas no meio neutral

A instabilidade monotônica.

Ocorre nas condições $\text{Tr} < 0$, $\text{Det} = 0$. A condição principal é $\text{Det} = 0$ (pois $\text{Tr} < 0$ se satisfaz na maioria dos sistemas). As calculações das condições gerais da instabilidade monotônica são muito difíceis, por isso é melhor aplicar esta teoria para a síntese concreta e derivar a partir dela as condições concretas da instabilidade monotônica.

Conclusões

1. O comportamento eletroquímico do sistema da eletropolimerização de um composto heterocíclico que possui acidofobia, no meio fortemente ácido nas misturas ACN - água sobre aço nas condições da passivação anódica e da dissolução foi descrito matematicamente. O modelo matemático correspondente foi analisado usando a teoria de instabilidade linear e a análise de bifurcações.
2. As condições do estado estacionário estável foram determinadas usando o critério de Rauss e Gurwitz sendo uma deles a interação repelente entre as partículas adsorvidas.
3. As oscilações eletroquímicas observadas durante a eletropolimerização podem ser causadas pela interação atrativa entre as partículas adsorvidas e pela formação autodeterminada de prótons, promovida pela eletropolimerização.
4. As condições da instabilidade monotônica podem ser derivadas para o sistema concreto a partir das condições gerais.

Referências bibliográficas

- (1) F.-B. Li, D. H. Bremner and A. E. Burgess, *Dissolution and passivation of iron in acetonitrile and acetonitrile-water mixtures*// Corr. Sci, Vol. 41 (1999).
- (2) K. R. Lemos Castagno, *A eletropolimerização de pirróil sobre a liga de alumínio-1100* Tés. D. Sc. UFRS., Porto Alegre, 2006.
- (3) D. Sazou, *The dynamical behavior of the electrochemical polymerization of indole*// Synth.Metals, Vol. 130 (2002).
- (4) Bartlet J.H. *The experimental study of passive materials* , Electrochim. Acta, Vol. 16(1971).

-
- (5) Franck U.F. FitzHugh R. *Periodische Elektrodenprozesse und ihre Beschreibung durch ein mathematisches Modell.*, Z. Electrochem, Vol. 65. – 1961. – P. 156- 168
- (6) Cui Q., *Current Oscillations during copper dissolution in lithium ion battery and acidic chloride electrolytes*// Ph. D. Thesis . – Columbus. – 2006
- (7) Das I.;Agrawal N.R.; Ansari S.A.; Gupta S.K. *Patten formation and oscillatory electropolymerization of thiophene* Ind. J. Chem., Vol. 47A.(2008)
- (8) I. Das, N.R. Agrawal, S.K.Gupta, R.P.Rastogi, *Fractal growth kinetics and potential oscillations during the electropolymerization of pyrrole.* - J. Phys. Chem., Vol. 113(2009)
- (9) M.S.Ba-Shammakh, S.U.Rahman, M.A. Abul-Hamayel, R. Kahraman *Thermal effects of the electropolymerization of pyrrole on mild steel*// AC 1 – Organic and Bioorganic electrochemistry general session. – Paris. – 27th of April – 2nd of May 2003. – No 2468
- (10) V.Tkach e V.V. Nechyporuk. *As causas gerais do comportamento oscilatório dos sistemas eletroquímicos da eletropolimerização dos compostos heterocíclicos sob as condições da passivação*// 11 Congresso Brasileiro de Polímeros, Campos do Jordão, SP 16-20 de outubro 2011. **Anais.** P. 5073 – 5079.
- (11) Tkach V.V., Nechyporuk V.V., Yagodynets' P.I., Slipenyuk O.T. *The Mathematical Modeling of 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