

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).

## **A organização temporal durante a síntese catódica de compósitos resistentes à corrosão, baseados em polímeros condutores.**

Volodymyr V.Tkach<sup>a</sup>, Vasyl V.Nechporuk<sup>b</sup>, Petro I. Yagodynets<sup>c</sup>, Mykola M. Hryhoryak<sup>d</sup>

### **Abstract**

In this work the processes of cathodic synthesis of protecting polymer composites, based on conducting polymers (polyanilines, polyphenoles and some polythiophene derivatives) and also some electropositive substances (metals, metal oxides and other basic compounds) are described. The mathematical model was analyzed by the linear stability theory and bifurcation analysis. It is observed for the oscillatory behavior to be caused by attractive interaction between adsorbed particles and anodic oxidation of strong compounds. Two cases were described for this system: in the first case the metal cation acts as dopant only and in the second case the metal cations reduce themselves parallelly to the electropolymerization. The factor of cathodic deposition of metal influences to the kinetics of the electropolymerization process, to the stability of steady states and to the monotonic instability. The oscillatory pattern is also influenced by it, but it is not a case for oscillatory instability

**Keywords:** corrosion coating, cathodic protection, polymer composites, conducting polymers, electrochemical oscillations

### **Resumo**

Neste trabalho são descritos matematicamente processos de síntese catódica dos compósitos poliméricos protetores, baseados nos polímeros condutores (polianilinas, polifenóis e alguns derivados de politiofeno), além de substâncias eletropositivas (metais, óxidos de metais, e outros compostos básicos). O modelo matemático foi analisado através da teoria de estabilidade linear e da análise de bifurcações. É visto que oscilações eletroquímicas podem ser causadas por interação atrativa das partículas adsorvidas e pela redução catódica de oxidantes fortes. Dois casos foram descritos para este sistema: no primeiro caso o cátion do metal presente no sistema age somente como dopante e no segundo caso os cátions metálicos se reduzem paralelamente à eletropolimerização. A taxa da deposição catódica de metal influencia na cinética do processo de eletropolimerização, a estabilidade do estado estacionário e a instabilidade monotônica. A imagem das oscilações também é afetada não sendo, porém, a causa da instabilidade oscilatória

**Palavras-chave:** revestimento de corrosão, proteção catódica, compósitos poliméricos, polímeros condutores, oscilações eletroquímicas.

<sup>a</sup> Mestre-Estudante de doutorado - Universidade Nacional de Chernivtsi

<sup>b</sup> Professor-Professor - Universidade Nacional de Chernivtsi

<sup>c</sup> Professor-Professor - Universidade Nacional de Chernivtsi

<sup>d</sup> Mestre-Mestre - Universidade Nacional de Chernivtsi

---

## Introdução

---

Os polímeros condutivos sendo uns dos compostos mais investigados por quatro últimas décadas, atraem mais e mais interesse visto que eles combinam as características de plásticos (flexibilidade, leveza, versatilidade em se formar e a resistência à corrosão) com a condutividade de metais. [1-3]

Embora os polímeros condutivos possam ser sintetizados quimicamente e eletroquimicamente, o jeito eletroquímico tem muitas vantagens de se usar já que os revestimentos poliméricos obtidos através da polimerização eletroquímica (seja oxidativa ou redutiva). A eletropolimerização usada com mais frequência é eletrooxidativa. Os polímeros sintetizados através da eletropolimerização oxidativa são dopados pelas substâncias eletronegativas [1]. A polimerização catódica, durante a qual se forma o radical-ânion, é usada ao se sintetizarem os polímeros dopados pelas substâncias eletropositivas (por exemplo, cátions metálicos ou óxidos de metais) é raramente usada para que se polimerizem os compostos heterocíclicos de 5 átomos no ciclo[2].

O comportamento oscilatório eletroquímico já foi observado durante a polimerização eletrooxidativa de vários monômeros[4-7]. Isso dá pra pensar que durante a eletropolimerização redutiva o comportamento oscilatório também pode se observar.

Para prever a possibilidade das instabilidades eletroquímicas que podem-se ocorrer durante a polimerização eletroredutiva e saber o mecanismo mais provável da sua ocorrência, é preciso construir e investigar o modelo matemático capaz de descrever adequadamente os processos a sobrevir neste sistema.

---

## Metodologia

---

O objeto deste trabalho é compor e investigar o modelo matemático do processo da polimerização eletroredutiva de um monômero conjugado na presença do cátion do metal sendo ele o dopante.

Neste artigo matematicamente se descrevem dois casos – com e sem redução simultânea do metal.

### **O sistema sem redução catódica do metal.**

Para descrever matematicamente o comportamento neste sistema no modo potencioestático, nós introduzimos três variáveis

- $c$  – a concentração do monômero na camada pre-superficial,
- $\theta$  – o grau do recobrimento da superfície do catodo pelo monômero
- $m$  – a concentração dos cátions de metal (ou outra substância eletropositiva a se imobilizar) na camada pre-superficial.

Para simplificar o modelo matemático do sistema, nós supomos que o líquido se está mexendo intensamente (pra menosprezar a influência do fluxo da convecção), o eletrólito de suporte está em excesso, pois podemos menosprezar a influência do fluxo da migração, o polímero não sai da superfície por ser liofóbico. A distribuição concentracional do monômero na camada da difusão é suposta a ser lineal e a espessura da camada constante e igual a  $\delta$ .

*O monômero na camada pre-superficial.* O monômero entra na camada pre-superficial difundindo nela e desorvendo da superfície e sai dela adsorvendo. Então, a equação do balanço pode ser descrita como

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

Em que  $v_{-1}$  e  $v_1$  são velocidades de adsorção e desorção,  $D$  é o coeficiente da difusão do monômero,  $c_b$  é a concentração do monômero por “dentro” da solução.

*O monômero na superfície do catodo.* O monômero chega pra superfície adsorvendo nela e sai dela desorvendo. Ele também se gasta polimerizando-se. A equação do balanço do monômero na superfície do catodo descrever-se-á assim

$$\frac{d\Theta}{dt} = \tilde{A}_{t,\max} (v_1 - v_{-1} - v_2) \equiv F_2 \quad (2)$$

Sendo  $\tilde{A}_{t,\max}$  a concentração maximal superficial do monômero e  $v_2$  a velocidade da polimerização eletroreduziva dele.

*O cation do metal na camada pre-superficial.* Entra na camada pre-superficial difundindo do dentro da solução e sai dela participando na reação da eletropolimerização intercalando-se à martiz do polímero a se formar. A equação do balanço dele então, poderá ser escrito como

$$\frac{dm}{dt} = \frac{2}{\delta} \left( \frac{\Delta}{\delta} (m_b - m) - v_2 \right) \equiv F_3 \quad (3)$$

Sendo  $\Delta$  o coeficiente da difusão dos cations do metal,  $m_b$  a concentração deles por “dentro” da solução

Para investigar o comportamento eletroquímico durante o processo da eletropolimerização redutiva do monômero conjugado no modo potenciostático, se deve resolver as equações no sistema.

As velocidades da adsorção e desorção do monômero podem-se descrever como

$$v_1 = k_1 \exp\left(-\frac{(K_0 - K_1)\phi_0^2 + 2K_2\phi_0\phi_1}{2RT\tilde{A}_{\max 1}} \gamma\right) \exp(a(\theta_h)) c_h (1 - \theta_h)$$

$$v_{-1} = k_{-1} \exp\left(\frac{(K_0 - K_1)\phi_0^2 + 2K_2\phi_0\phi_1}{2RT\tilde{A}_{\max 1}} (1 - \gamma)\right) \exp(-a\theta_h) \theta_h$$

Em que  $k_1$  e  $k_{-1}$  são as constantes da adsorção e desorção do monômero,  $K_1$  e  $K_0$  significam as capacidades elétricas das partes da camada pre-superficial que se referem à superfície coberta pelo monômero e à livre,  $\phi_1$  significa o salto do potencial medido relativamente à carga carga zero relativamente à parte da superfície coberta pelo monômero e  $\phi_0$  significa o salto do potencial relativamente ao potencial da carga zero,

A velocidade da eletropolimerização então será descrita como

$$v_2 = k_2 \theta^x m^y \exp\left(\frac{zF}{RT} \phi_0\right)$$

Sendo  $k_2$  a constante da reação,  $x$  e  $y$  as ordens da reação do monômero e da substância que está se imobilizando (sejam cations de metal ou outra substância eletropositiva),  $z$  a quantidade dos elétrons transferidos,  $F$  a constante de Faraday,  $R$  significa a constante universal da gases,  $T$  significa a temperatura absoluta do vaso

## Resultados e discussão

O comportamento eletroquímico deste sistema vamos investigar através da teoria da estabilidade linear. A matriz funcional de Jacobi, cujos elementos calculados para o estado estacionário podem-se descrever como

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

$$a_{11} = \frac{\partial F_1}{\partial c} = \frac{2}{\delta} \left( -\frac{\partial v_1}{\partial c} - \frac{D}{\delta} \right) \quad a_{12} = \frac{\partial F_1}{\partial \theta} = \frac{2}{\delta} \left( -\frac{\partial v_1}{\partial \theta} + \frac{\partial v_{-1}}{\partial \theta} \right) \quad a_{13} = \frac{\partial F_1}{\partial m} = 0$$

$$a_{21} = \frac{\partial F_2}{\partial c} = \Gamma_{\max 1}^{-1} \frac{\partial v_1}{\partial c} \quad a_{22} = \frac{\partial F_2}{\partial \theta_h} = \Gamma_{\max 1}^{-1} \left( \frac{\partial v_1}{\partial \theta} - \frac{\partial v_{-1}}{\partial \theta} - \frac{\partial v_2}{\partial \theta} \right) \quad a_{23} = \frac{\partial F_2}{\partial m} = \Gamma_{\max 1}^{-1} \left( -\frac{\partial r_2}{\partial c_m} \right)$$

$$a_{31} = \frac{\partial F_3}{\partial c} = 0 \quad a_{32} = \frac{\partial F_3}{\partial \theta} = -\frac{\partial v_2}{\partial \theta} \quad a_{33} = \frac{\partial F_3}{\partial m} = \frac{2}{\delta} \left( -\frac{\partial v_2}{\partial m} - \frac{\Delta}{\delta} \right)$$

. 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  $C > 0$ . Aplicando-a às condições do sistema concreto, podemos determinar as condições concretas do estado estacionário estável para a síntese concreta. Porém pode-se provar que se a condição  $\alpha_1 < 0, \alpha_2 < 0$  (que descreve a interação repelente entre as partículas adsortas), *A instabilidade oscilatória*. Ocorrem nas condições da bifurcação de Hopf. Para saber as condições certas da ocorrência dela, é preciso de resolver a equação.

$$\frac{\Gamma}{A} - B = 0$$

Com a condição adicional de  $B > 0$ . Para que ela se realize, é preciso (mas não é bastante) que a diagonal principal da matriz de Jacobi contenha as parcelas positivas (que descrevem a positiva conexão da volta).

A primeira causa das oscilações neste sistema pode ser a interação atrativa entre as partículas adsortas. Isso depende das oscilações se as constantes  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$ . Neste caso as oscilações serão causadas pelo câmbio cíclico da resistência da superfície do catodo.

A segunda causa das oscilações neste sistema são os câmbios da capacidade da camada dupla, causados pela redução catódica dos oxidantes fortes a se formar durante a

eletropolimerização. Isso depende o comportamento oscilatório no caso de  $\frac{d\phi_0}{d\theta} > 0$

Pode-se mostrar que

$$\frac{\partial \phi_0}{\partial \theta} = \frac{\phi_0(K_0 - K_1) + K_1\phi_1}{K_1\theta + K_0(1 - \theta)}$$

Então, a parcela que contém essa expressão será positiva se  $\phi_0$  for positivo. Isso sucede durante a redução anódica dos redutores fortes que possuem o momento de dipolo.

### **O sistema com a redução catódica do metal**

En este caso o sistema se complica pela precipitação catódica do metal, cujos cátions estão-se imobilizando através da eletropolimerização.

Em geral, o sistema a se descrever nesta seção é muito semelhante ao descrito na seção 1. Mas como a redução catódica do metal está presente neste sistema, isso faz o sistema mais complicado.

A terceira equação do balanço para este sistema escrever-se-á como

$$\frac{dm}{dt} = \frac{2}{\delta} \left( \frac{\Delta}{\delta} (m_b - m) - v_2 - v_3 \right) \equiv F_3$$

sendo  $v_3$  a velocidade do processo eletroquímico da precipitação de metal.

$$v_3 = k_3 m (1 - \theta) \exp\left(\frac{z_2 F}{RT} \phi_0\right)$$

Sendo  $k_3$  a velocidade padrão do processo da redução catódica do metal,  $z_2$  a valência do metal.

Usando as metódicas descritas acima, pode-se mostrar que as duas causas do comportamento oscilatório, descritas acima se referem a este sistema também.

## Conclusões

---

1. O modelo matemático do sistema eletroquímico da eletropolimerização redutiva do monômero conjugado foi construído e analisado usando a teoria da instabilidade linear e análise de bifurcações.
2. Usando o critério de Rauss e Gurwitz, nós mostramos que o estado estacionário neste sistema será estável se a interação entre as partículas adsortas for repelente.
3. O comportamento oscilatório no sistema da eletropolimerização sem redução catódica dos cátions do metal sobrevém se a interação entre as partículas adsortas for atrativa e se durante a eletropolimerização se formarem os oxidantes fortes. As mesmas causas do comportamento oscilatório são válidas para o sistema com a redução simultânea de metal.

## Referências bibliográficas

---

- [1]. E. Mackenzie Peters. - Thes. Deg. M.Sc. Chem.– 1987
- [2]. Roncali J.; Chem. Rev., 92(1992), 711
- [3]. Sadki S. Scotland Ph., Brodie N., Saboraud G. – Chem. Soc. Rev. – 2000. – V. 29. – P. 283-293
- [4]. I. Das, N.R. Agrawal, S.K.Gupta, R.P.Rastogi// J. Phys. Chem. – 2009. –113. – P. 5296 – 5301
- [5]. I.Das, N.R.Agrawal, S.A.Ansari, S.K.Gupta// Indian Journal of Chemistry.– 2008.- V 47A.- pp.1798-1803.
- [6]. M.S.Ba-Shammakh, S.U.Rahman, M.A. Abul-Hamayel, R. Kahraman // AC 1 – Organic and Bioorganic electrochemistry general session. – Paris. – 27<sup>th</sup> of April – 2<sup>nd</sup> of May 2003. – No 2468
- [7]. Sazou D.// Synthetic metals. – 2002. – V.130(1). – pp.45-54

\* \* \*