

## La descripción matemática de la electrosíntesis de polímeros conductores, acompañada por la formación de enlaces de hidrógeno con la superficie.

Volodymyr V. Tkach<sup>1,\*</sup>, Marta V. Kushnir<sup>1</sup>, Yana G. Ivanushko<sup>1</sup>, Svitlana M. Lukanova<sup>1</sup>, Olena I. Aksimentyeva<sup>2</sup>, Sílvio C. de Oliveira<sup>3</sup>, Petro I. Yagodynets<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidad Nacional de Chernivtsi, 58012, Calle de Kotsyubyns'ky., 2, Chernivtsi, Ucrania

<sup>2</sup>Universidad Nacional de L'viv, 79005, Calle de Cirilo y Metódio, 8, L'viv, Ucrania

<sup>3</sup>Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Av. Sen. Felinto. Müller, 1555, C/P. 549, 79074-460, Campo Grande, MS, Brazil

\*E-mail: nightwatcher2401@gmail.com

### Resumen

La síntesis electroquímica de polímeros conductores, acompañada por la formación de enlaces de hidrógeno con la superficie. Se puede mostrar que el efecto adicional superficial, que surge durante la formación de los enlaces, es responsable por la aparición de inestabilidades electroquímicas en el sistema, junto con los otros factores, características para todos los sistemas. Sin embargo, a pesar de estas inestabilidades, el estado estacionario se mantiene estable muy fácilmente.

**Palabras clave:** polímeros conductores, electropolimerización, enlaces de hidrógeno, oscilaciones electroquímicas, estado estacionario estable.

### 1. Introducción

La modificación de electrodos es una de las herramientas modernas e importantes del preparo de materiales para análisis electroquímico [1–4]. Esta herramienta deja el electrodo más afín al analito, lo que mejora la selectividad y la sensibilidad del análisis.

Por otro lado, una de las aplicaciones más importantes de electrodos químicamente modificados es el análisis de concentración de fármacos y pesticidas [5–8], lo que tiene gran importancia para la seguridad de vida y de salud y para prevenciones de peligros. Siendo modificados propiamente, los polímeros permiten el análisis eficiente y rápido de estas concentraciones.

Unos de los materiales modificadores más usados para la detección electroquímica de pesticidas y fármacos son los polímeros conductores [9–16]. Siendo capaces de combinar las propiedades de plásticos (peso leve, resistencia a la corrosión, resiliencia en formas, flexibilidad y versatilidad) con la conductividad de metales y siendo fáciles de modificar, ellos ya ganaron su uso en sensores y biosensores electroquímicos, porque con ellos se puede satisfacer los dos principios capitales de la construcción de sensores – él de “llave y cerradura” (afinidad al analito) y, en la mayoría de casos, él de la reversibilidad de electrodo.

Los polímeros conductores pueden ser sintetizados química o electroquímicamente [17–20], y la última manera de la síntesis tiene sus ventajas, vinculadas a mejor conductibilidad y coplanaridad entre las unidades monoméricas.

Sin embargo, la aplicación de la polimerización electroquímica puede acompañarse por inestabilidades electroquímicas [21–26], que se pueden manifestar, por ejemplo, por el comportamiento oscilatorio en potencial y(o) corriente, de carácter periódico o caótico (Fig. 1–3):

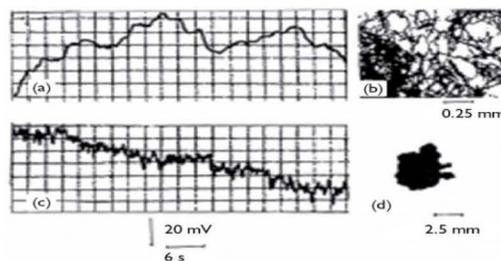
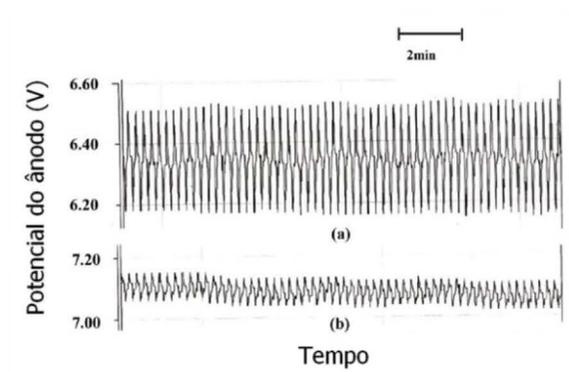
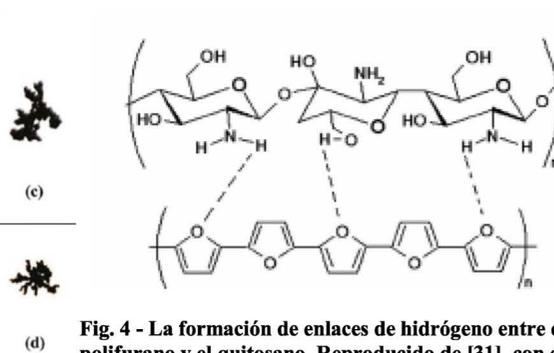


Fig. 1 - El comportamiento oscilatorio en potencial durante la electropolimerización galvanostática de tiofeno con los dos electrolitos diferentes – 4 – TSS (a) y  $ZnSO_4$  (b) y cambios morfológicos correspondientes (c, d). Reproducido de [22] con el permiso de IN-SCAR, India.

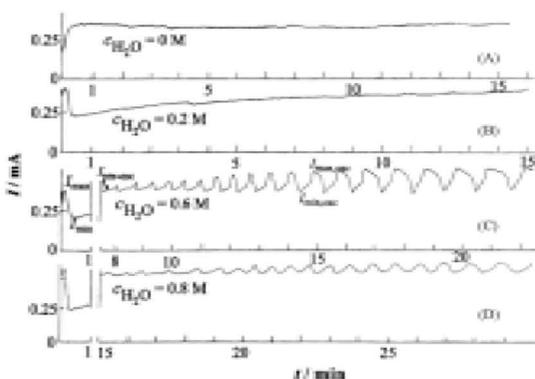


**Fig. 2** – El comportamiento oscilatorio, observado durante la electropolimerización de pirrol en medio fuertemente ácido con (a) y sin (b) uso de surfactantes, (c) y (d) representan las modificaciones de la superficie. Reproducido de [22] con el permiso de Elsevier, Países Bajos.



**Fig. 4** - La formación de enlaces de hidrógeno entre el polifurano y el quitosano. Reproducido de [31], con el permiso de Elsevier, Países Bajos.

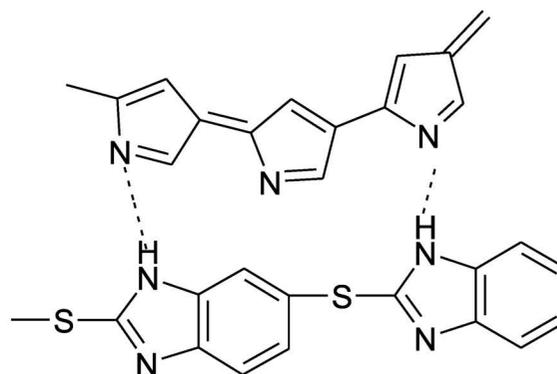
Estos enlaces se podrían formar también con los polímeros basados en imidazol [32], tiazol [33], derivados de fluoruro [34] y, mismo con el polipirrol, cuando presente en su forma poliisopirrólica [35] (Fig. 5):



**Fig. 3** – Las respuestas de corriente, observadas durante la electropolimerización potencioestática de indolen las mezclas de ACN-Água sin (a, b) y con (c, d) oscilaciones. Reproducido de [23] con el permiso de Elsevier, Países Bajos.

Su explicación fenomenológica, aunque disponga de una base lógica, puede ser considerada inapropiada, como no tiene una base rígida teórica. Esta base solo puede ser dada mediante el desarrollo de un modelo matemático, capaz de describir adecuadamente su comportamiento.

Antes [26–30], se habían hecho algunas intenciones de modelar el comportamiento del sistema con la electropolimerización y modificación de polímeros conductores (incluyendo su sobreoxidación), y los modelos descritos se pueden usar, satisfactoriamente, en los casos comunes de electropolimerización. Sin embargo, como recién se ha observado [31], cuando un polímero conductor es sintetizado, formando una capa sobre el otro, que contiene grupos funcionales activos, pueden formarse los enlaces de hidrógeno entre las dos capas poliméricas, según la Fig. 4:



**Fig. 5** - La formación de enlaces de hidrógeno entre el poli(2-mercaptobenzimidazol) y el poliisopirrol.

Los polímeros conductores en estado sobreoxidado también tienen capacidad de formar enlaces de hidrógeno con los compuestos vecinos, donando el hidrógeno del grupo hidroxila, o haciendo enlace por su nitrógeno piridínico y por su oxígeno carbonílico.

Su formación da influencias superficiales, que colaboran con la orientación de un polímero sobre el otro y también pueden causar inestabilidades electroquímicas. Delante de lo expuesto, los modelos, descritos en [26–30] ya no describen adecuadamente el comportamiento de este sistema, porque no las incluyen.

De esta manera, la meta general de este trabajo es el análisis teórico del sistema con la síntesis electroquímica de una capa polimérica sobre la otra, incluyendo la atracción entre las dos capas y la formación de enlaces de hidrógeno. El alcance de

esta meta incluye el alcance de las metas específicas como:

-El desarrollo de un modelo matemático, adecuadamente correspondiente al caso, o adaptación de un modelo, ya desarrollado, para el caso

-El análisis del modelo del punto de vista de la estabilidad de estado estacionario

-La interpretación del análisis del punto de vista electroquímico

Verificación de la probabilidad de la aparición de inestabilidades electroquímicas y de sus causas

-La comparación del comportamiento del sistema al de los análogos [21–30].

## 2. El sistema y sus modelos

En este sistema vamos a describir el caso más simple, con la electrosíntesis potencioestática de una capa polimérica sobre la otra, acompañada por la formación de enlaces de hidrógeno u otro tipo de atracción entre las dos. Así, como en [26], introducimos las dos variables:

$c$  – la concentración del monómero en la capa pre-superficial

$\theta$  – el grado de recubrimiento de la superficie polimérica por el monómero del polímero que se obtiene.

Se supone que el reactor se esté agitando intensamente, lo que da posibilidad de menospreciar el flujo de convección. También se supone que el electrolito de soporte esté en exceso significativo, lo que deja menospreciar el flujo de migración. También se supone que el perfil concentracional del monómero en la capa pre-superficial sea lineal, y el espesor de la capa constante e igual a  $\delta$ .

Es posible verificar que, como en [26], el sistema se puede describir por las dos ecuaciones de balance, descritas como:

$$\begin{cases} \frac{dc}{dt} = \frac{2}{\delta} \left( \frac{\Delta}{\delta} (c_0 - c) + r_{-1} - r_1 \right) \\ \frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{G} (r_1 - r_{-1} - r_2) \end{cases} \quad (1)$$

En que  $c_0$  es la concentración del monómero en el interior de la solución,  $r_1$  y  $r_{-1}$  son las velocidades

de adsorción y desorción,  $r_2$  es la velocidad de la electropolimerización,  $G$  es la concentración máxima del monómero en la superficie del otro polímero y  $\delta$  es el coeficiente de difusión del monómero.

Ambas las ecuaciones hacen parte de sistemas análogos [26–30]. Sin embargo, habiendo influencias de atracción entre las dos capas poliméricas, las expresiones, correspondientes a velocidades de adsorción, desorción y polimerización alterarán su apariencia, y las velocidades se podrán calcular como:

$$r_1 = k_1 c (1 - \theta) \exp(\alpha \theta) \exp(\beta \theta) \quad (2)$$

$$r_{-1} = k_{-1} \theta \exp(-\alpha \theta) \exp(-\beta \theta) \quad (3)$$

$$r_2 = k_2 \theta^\gamma \exp\left(\frac{\xi \gamma \theta F}{RT}\right) \exp(\beta \theta) \quad (4)$$

En que los parámetros  $k$  son las constantes de respectivos procesos, las variables  $\alpha$  y  $\beta$  describen la interacción de las partículas de monómero en la superficie entre sí y con ella,  $\xi$  es el número de electrones transferidos durante la electropolimerización,  $\gamma$  es el coeficiente, que relaciona las influencias de la reacción electroquímica a las capacitancias de la doble capa eléctrica (DCE), correspondiente al salto del potencial en la DCE, relativo al potencial de carga cero.

Todos los factores desestabilizadores, observados en [21–30], accionan, también, en este caso. No obstante, este sistema tiene sus características específicas, cuyo impacto en el comportamiento del sistema será descrito abajo.

## 3. Resultados y discusión

Para investigar el comportamiento con la electropolimerización, acompañada por la formación de enlaces de hidrógeno con la capa polimérica conductora ya depositada en la superficie, analizamos el conjunto de ecuaciones diferenciales (1) mediante la teoría de estabilidad lineal. Los elementos estacionarios de la matriz funcional de Jacobi para este sistema se pueden describir como:

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{pmatrix} \quad (5)$$

En que

$$a_{11} = \frac{2}{\delta} \left( -\frac{\Delta}{\delta} - k_1(1-\theta) \exp(\alpha\theta) \exp(\beta\theta) \right) \quad (6)$$

$$a_{12} = \frac{2}{\delta} (k_1 \exp(\alpha\theta) \exp(\beta\theta) - \alpha k_1(1-\theta) \exp(\alpha\theta) \exp(\beta\theta) - \beta k_1(1-\theta) \exp(\alpha\theta) \exp(\beta\theta) + k_{-1} \exp(-\alpha\theta) \exp(-\beta\theta) - \alpha k_{-1} \theta \exp(-\alpha\theta) \exp(-\beta\theta) - \beta k_{-1} \theta \exp(-\alpha\theta) \exp(-\beta\theta)) \quad (7)$$

$$a_{21} = \frac{1}{G} (k_1(1-\theta) \exp(\alpha\theta) \exp(\beta\theta)) \quad (8)$$

$$a_{22} = \frac{1}{G} \left( -k_1 \exp(\alpha\theta) \exp(\beta\theta) + \alpha k_1(1-\theta) \exp(\alpha\theta) \exp(\beta\theta) + \beta k_1(1-\theta) \exp(\alpha\theta) \exp(\beta\theta) - k_{-1} \exp(-\alpha\theta) \exp(-\beta\theta) + \alpha k_{-1} \theta \exp(-\alpha\theta) \exp(-\beta\theta) + \beta k_{-1} \theta \exp(-\alpha\theta) \exp(-\beta\theta) - \gamma k_2 \theta^{y-1} \exp\left(\frac{\xi \gamma \theta F}{RT}\right) \exp(\beta\theta) - \gamma k_2 \theta^y \exp\left(\frac{\xi \gamma \theta F}{RT}\right) \exp(\beta\theta) + \beta k_2 \theta^y \exp\left(\frac{\xi \gamma \theta F}{RT}\right) \exp(\beta\theta) \right) \quad (9)$$

Para simplificar el análisis, evitando la aparición de expresiones grandes, introducimos nuevas variables:

$$\frac{\Delta}{\delta} = \kappa \quad (10)$$

Parámetro de la difusión

$$k_1(1-\theta) \exp(\alpha\theta) \exp(\beta\theta) = \Xi \quad (11)$$

Primer parámetro de la interacción superficial

$$k_1 \exp(\alpha\theta) \exp(\beta\theta) - \alpha k_1(1-\theta) \exp(\alpha\theta) \exp(\beta\theta) - \beta k_1(1-\theta) \exp(\alpha\theta) \exp(\beta\theta) + k_{-1} \exp(-\alpha\theta) \exp(-\beta\theta) - \alpha k_{-1} \theta \exp(-\alpha\theta) \exp(-\beta\theta) - \beta k_{-1} \theta \exp(-\alpha\theta) \exp(-\beta\theta) = \Omega \quad (12)$$

Segundo parámetro de la interacción superficial

$$\gamma k_2 \theta^{y-1} \exp\left(\frac{\xi \gamma \theta F}{RT}\right) \exp(\beta\theta) - \gamma k_2 \theta^y \exp\left(\frac{\xi \gamma \theta F}{RT}\right) \exp(\beta\theta) - \beta k_2 \theta^y \exp\left(\frac{\xi \gamma \theta F}{RT}\right) \exp(\beta\theta) = \Lambda \quad (13)$$

Parámetro de la electropolimerización.

Y así el determinante de la matriz será descrito como:

Det J =

$$\frac{2}{\delta G} \begin{vmatrix} -\kappa & -\Xi & \Omega \\ \Xi & & -\Omega - \Lambda \end{vmatrix} = \frac{2}{\delta G} (\kappa \Omega - \kappa \Lambda + \Xi \Lambda) \quad (14)$$

Y su trazo, como

$$\text{Tr J} = -\kappa - \Xi - \Omega - \Lambda \quad (15)$$

Las condiciones principales del análisis de un sistema bivariente pueden ser descritas como:

Estabilidad de estado estacionario	Tr J < 0, Det J > 0
Inestabilidad oscilatoria	Tr J = 0, Det J > 0
Inestabilidad monotónica	Tr J < 0, Det J = 0

Observando las expresiones (6) y (9), es posible ver que la *inestabilidad oscilatoria* en este sistema es posible, porque en la diagonal principal de la matriz jacobiana hay elementos positivos, correspondientes a la positiva conexión de retorno.

Como en los sistemas semejantes [26–30], en este proceso, existe el comportamiento oscilatorio en el caso de la positividad de los elementos  $\alpha k_1(1 - \theta) \exp(\alpha\theta) \exp(\beta\theta)$  y  $\alpha k_{-1}\theta \exp(-\alpha\theta) \exp(-\beta\theta)$ , que describe las oscilaciones, causadas por la atracción de partículas en la superficie, bien como el observado en el caso de la positividad de  $-\gamma k_2\theta^y \exp\left(\frac{\xi\gamma\theta F}{RT}\right) \exp(\beta\theta)$ , causado por las influencias fuertes del proceso electroquímico a las capacitancias de la DCE.

Sin embargo, existen, también, las oscilaciones, específicas para este proceso, causadas por la atracción entre las unidades monoméricas (solas o en su polímero) y la capa polimérica ya depositada en la superficie. Estas oscilaciones pueden realizarse no solo durante la adsorción y desorción, sino también durante el proceso de la electropolimerización, y matemáticamente se describen por la positividad de los elementos  $\beta k_2\theta^y \exp\left(\frac{\xi\gamma\theta F}{RT}\right) \exp(\beta\theta)$ ,  $\beta k_1(1 - \theta) \exp(\alpha\theta) \exp(\beta\theta)$  y  $\beta k_{-1}\theta \exp(-\alpha\theta) \exp(-\beta\theta)$ , que no estaban definidos en [26–30]. Las oscilaciones se esperan más frecuentes y de menor amplitud que en sistemas semejantes [21–30].

La condición de estabilidad de estado estacionario se satisface de forma garantizada, siendo positivos los parámetros  $\Lambda$  y  $\Omega$ , lo que define la fragilidad de las influencias citadas. Ciertamente, si los parámetros  $\Lambda$  y  $\Omega$  tienen valores positivos, la expresión del lado izquierdo de la inecuación  $\text{Det } J > 0$  tendrá el valor positivo, y la expresión del lado izquierdo de la inecuación  $\text{Tr } J < 0$ , más negativo.

La satisfacción simultánea de estas inecuaciones se da en una región topológica vasta de parámetros, o sea, es fácil de realizar. Así, la electrosíntesis se da en el estado estacionario. El proceso electroquímico, así, es controlado por la difusión, como siendo la etapa más lenta.

Teniendo las influencias estabilizadoras y desestabilizadoras igual impacto, se obtendrá la *inestabilidad monotónica*, que se manifiesta, cuando aparece el trecho N-formado del voltamperograma de la electropolimerización. La condición principal de su aparición es

$$\frac{2}{\delta G} (\kappa \Omega + \kappa \Lambda + \Xi \Lambda) = 0 \quad (16)$$

Y los principales factores causadores de esta inestabilidad son los superficiales (de la atracción de moléculas de monómero entre sí y con la superficie).

Cuando *las capas poliméricas no se atraen*, la variable  $\beta$  tendrá su nulidad, y los fragmentos exponenciales que la contienen se anularán o se igualarán a uno, y el conjunto de ecuaciones diferenciales (1) se transformará en él descrito en [26].

#### 4. Conclusiones

El análisis del sistema con la síntesis electroquímica de polímeros conductores, acompañada por la formación de enlaces de hidrógeno con la superficie deja concluir que:

-El comportamiento oscilatorio en este sistema es más probable que en los semejantes, pudiendo ser causado no solo por los factores, presentes en ellos, sino también por la atracción entre las dos capas de substancia

-Mismo así, el estado estacionario sigue siendo fácil de mantener, y, de punto de vista electrosintético, el sistema continua eficiente

-El proceso es controlado por la difusión

-La inestabilidad monotónica, en este sistema, es posible, siendo causada, mayoritariamente, por las influencias superficiales.

#### 5. Referencias

1. A. S. Lamari, A. El Fattouh, S. E. El Qouatli et. al., Acta Techn. Corv., 6(2013), 39
2. Y. Yan, M. Zhang, Ch. H. Moon et. al., Nanotechnol., 27(2016), 325502
3. M.A. Sheikh-Mohsani, S. Pirsá, Anal. Bioanal. Electrochem., 8(2016), 777
4. H. Salmi, H. Beitollahi, Anal. Bioanal. Electrochem., 8(2016), 732
5. H. Heli, F. Faramarzi and N. Sattarahmady, J. Solid State Electrochem. 16(2010), 45
6. R. Faramarzi, A.R. Taheri, M. Roushani, Anal. Bioanal. Electrochem., 7(2015), 666
7. E. M. Maximiano, C. A. Lima Cardoso, G. J. de Arruda, Orbital Elec. J. Chem., 8(2016), 232
8. G. Karim-Nezhad, S. Pashazadeh, Anal. Bioanal. Electrochem., 7(2015), 439
9. K. R. Mahantesha, B. E. Kumara Swamy, K. Vasantakumar Pai, Anal. Bioanal. Electrochem., 6(2014), 234
10. Ch. C. Vishvanath, B. E. Kumara Swamy, Anal. Bioanal. Electrochem., 6(2014), 573
11. R. Ansari, Z. Mosayebzadeh, M. Arvand, A. Mohammad-Khan, J. Nanostr. Chem., 3(2013), 33
12. A. Mohadesi, A. Salmanipour, S. Z. Mohammadi et. al. J. Braz. Chem. Soc., 19(2008), 956

13. de Andrade V.M., "Confecção de biossensores através da imobilização de biocomponentes por eletropolimerização de pirrol", Tés. M. Eng. UFRGS., Porto Alegre, 2006
14. 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, Uruguay, 2008.
15. A. Ramanavicius, A. Ramanaviciene, A. Malinauskas, *Electrochim. Acta*, 51(2006), 6025
16. Takeda, S.; Yagi, H.; Mizuguchi, S. *Et. Al. J. Flow Inj. Anal.*, 25(2008), 77
17. J. Roncali, *Chem. Rev.*, 92(1992), 711
18. S. Sadki, P.Schottland, N. Brodie, G. Saboraud, *Chem. Soc. Rev.*, 29(2000), 283
19. N. Jung, N. Singh, K. Sh. Choi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48(2009), 8331
20. S. Kim, L.K. Kang, H. S.Park, J. Y. Lee, *Scient. Rep.*, 6(2016), 30475
21. I.Das, N.R.Agrawal, S.A.Ansari, S.K.Gupta, *Ind. J. Chem*, 47A(2008), 1798-1803
22. I.Das, N. Goel, N.R. Agrawal, S. K. Gupta, *J. Phys. Chem*, 114(2010), 114
23. Sazou D., *Synth. Met.*, 130(2002), 45
24. K.R. Lemos Castagno K.R., "Eletropolimerização de pirrol sobre liga de alumínio 1100", Tés. D. Sc. UFRGS., Porto Alegre, 2007
25. I.Das, N. Goel, S. K. Gupta, N.R. Agrawal, *J. Electroanal. Chem*, 670(2012), 1
26. V. V. Tkach, V.V. Nechyporuk, P. I. Yagodynets', *Ciê. Tecn. Mat.*, 24(2012), 54
27. V.Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets, *Afinidad*, 70(2013), 73
28. V.Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets, *Med. J. Chem*, 3(2015), 1122
29. V.Tkach, V. Nechyporuk, P. Yagodynets, *Tecn. Mat. Mat. Min.*, 10(2013), 249
30. V. Tkach, S. C. de Oliveira, R. Ojani et. al., *Chim. Techno Acta.*, 3(2016), 278
31. L. Oksuz, A. U. Oksuz, *As. J. Chem.*, 28(2016), 941
32. M. Hazarika, D. Arunbabu, T. Jana, *J. Colloid Interface Sci.*, 351(2010), 374
33. N. Nakabayashi, A. Matsumura, Y. Abiko, H. Mori, *Macromolecules*, 49(2016), 1616
34. E. Carosati, S. Sciabola, G. Cruciani, *J. Med Chem.*, 47(2004), 5114
35. F. Selampinar, U. Akbulut, T. Yalçin et. al., *Synth. Met.*, 62(1994), 201