

Estudio matemático de la estabilidad del estado estacionario en la electrosíntesis de polipirrol sobreoxidado con CoO(OH) en modo potenciodinámico de voltaje constante

Mathematic Stability Studies of the Steady-State in the Electrosynthesis of Oxidated Polipirrol with CoO(OH)

Dr.C. V. Tkach ^{I,II}, Dr.C. S. C. de Oliveira ^{II}, Dr.C. M. Cherkaoui ^{III}, Dr.C. R. Ojani ^{IV},
Dr.C. P.I. Yagodynets ^I

nightwatcher2401@gmail.com

^IUniversidad Nacional de Chernivtsi, Ucrania; ^{II}Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Brasil; ^{III}Universidad de IbnTofail, Kenitra, Marruecos; ^{IV}Universidad de Mazandarán, República Islámica de Irán

Recibido: 28 de marzo de 2016

Aprobado: 6 de diciembre de 2016

Resumen

La síntesis electroquímica del compuesto de polipirrol sobreoxidado con el óxi-hidróxido de cobalto en modo potenciodinámico de voltaje constante es representada matemáticamente. El modelo correspondiente es analizado mediante la teoría de estabilidad lineal y análisis de bifurcaciones. Los requisitos de estabilidad del estado estacionario, así como también las condiciones de las inestabilidades oscilatoria y monótonica, fueron derivados del sistema. Su comportamiento fue comparado con el de los sistemas análogos.

Palabras clave: polipirrol, óxi-hidróxido de cobalto, compuestos poliméricos, oscilaciones electroquímicas, estado estacionario estable.

Abstract

The electrochemical synthesis of overoxidated polypirrol with the cobalt oxy-hydroxide at constant voltage was mathematically represented. The process has been analyzed by means of steady-state stability theory and bifurcation analysis. The steady-state stability requirements and oscillatory and monotonic instability conditions have been obtained. The behavior of the system was compared with the behavior of analogous systems.

Keywords: polypirrol, Cobalt Oxy-hydroxide, steady-state stability, polymeric compounds, electrochemical oscillations.

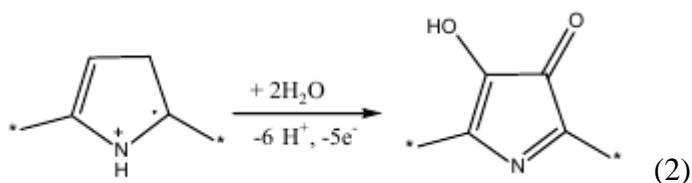
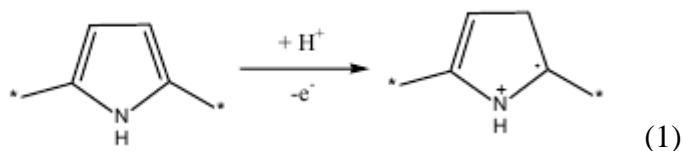
Introducción

El oxi-hidroxi compuesto de cobalto, conocido por su fórmula $\text{CoO}(\text{OH})$, es uno de los materiales inorgánicos novedosos más promisoros [1-3]. Teniendo en vista su color intensamente negro, se ve como alternativa para el dióxido de titanio en dispositivos ópticos, superficies para foto- y fotoelectrodegradación y como película protectora.

Por otro lado, los polímeros conductores (PC) son una de las clases de compuestos poliméricos más estudiadas durante las cinco últimas décadas [4–7], debido a su capacidad de combinar las propiedades de plásticos (resistencia a la corrosión, resiliencia, flexibilidad, versatilidad en formación, plasticidad) con la conductividad de semiconductores y metales, razón por la que se llaman de “metales sintéticos”. Como se modifican fácilmente, tienen un espectro de aplicación muy vasto, comenzando en películas protectoras de corrosión y terminando en sensores y biosensores con diferentes tipos de desempeño analítico. Así se puede concluir que el material, compuesto de un polímero conductor, como polipirrol, polifurano o polianilina con el $\text{CoO}(\text{OH})$ tendría propiedades interesantes como protector de corrosión, superficie catalizadora y compuesto electroanalítico.

Su síntesis anódica se realizaría, por ejemplo, por medio de la electropolimerización del pirrol en el medio del sulfato de cobalto con adición de fluoruro de amonio (para aumentar la porosidad del compuesto resultante). Otra posibilidad sería la adaptación de la ruta catódica, presentada en [8], con el uso del nitrato de cobalto (II) como electrolito, y posterior cambio de la polarización del electrodo en medio de fluoruro.

Sin embargo, para la oxidación de los compuestos de cobalto hasta $\text{CoO}(\text{OH})$, se emplean los potenciales altos, en los que el polipirrol es sobreoxidado, según el mecanismo representado por las ecuaciones 1 y 2[9]:



Otro problema de la síntesis puede ser la inestabilidad del compuesto de cobalto en concentraciones elevadas de fluoruro (formando el complejo), que se destruye según la reacción representada por la ecuación 3:



Por otra parte, tanto la electropolimerización [10–13], como la electroxidación de sales de cobalto (II) [14, 15] son procesos que se acompañan por inestabilidades electroquímicas, como oscilaciones en corriente y potencial, cuyas imágenes se presentan en las figuras 1-4:

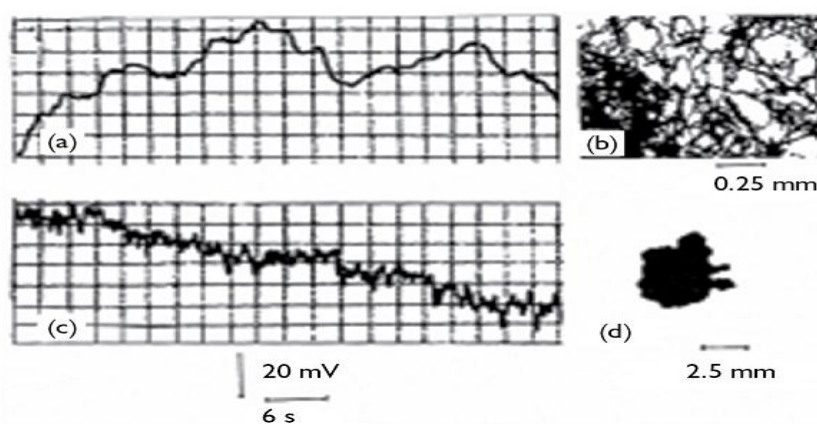


Fig.1. Comportamiento oscilatorio en potencial durante la electropolimerización galvanostática de tiofeno con dos electrolitos diferentes – 4 – TSS (a) y ZnSO₄ (b) y cambios morfológicas correspondientes (c,d). Reproducido de [10] con el permiso de IN-SCAR, India

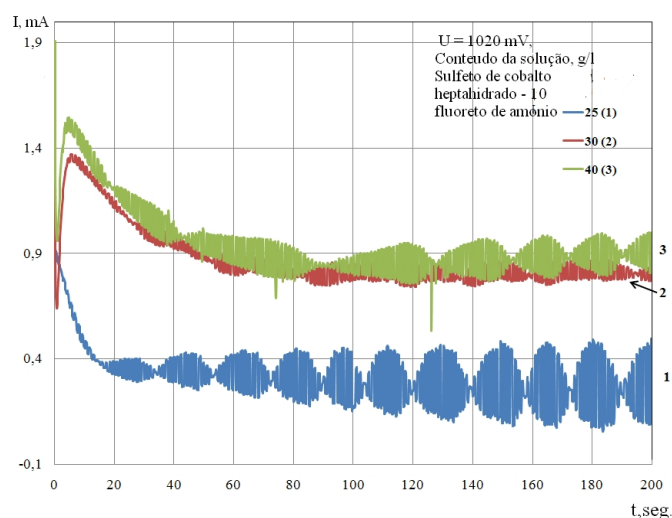


Fig. 2. El comportamiento oscilatorio durante la síntesis anódica de CoO(OH) en presencia de concentraciones diferentes de fluoruro de amonio. Reproducido de [15] con el permiso del autor

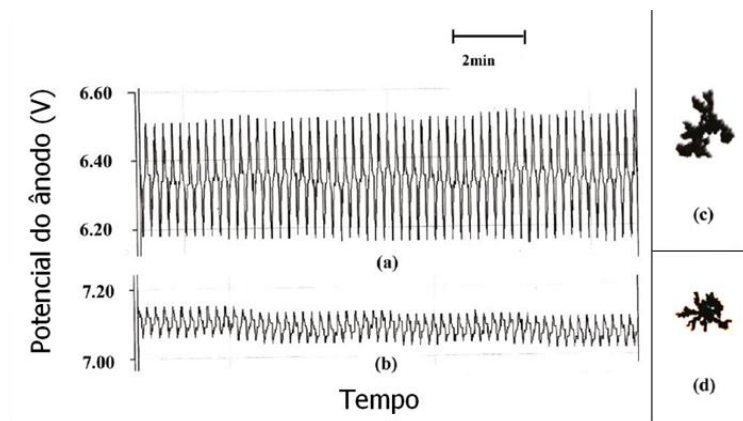


Fig.3. El comportamiento oscilatorio, observado durante la eletropolimerización de pirrol en medio fuertemente ácido con (a) y sin (b) uso de surfactantes, (c) y (d) representan las modificaciones de la superficie.
Reproducido de [11] con permiso de Elsevier, Países Bajos

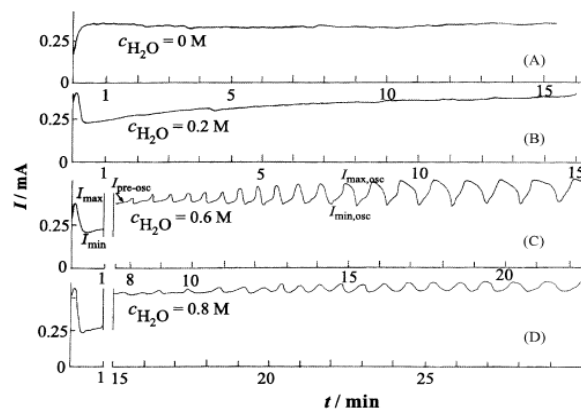


Fig. 4. Las respuestas de corriente, observadas durante la electropolimerización potenciostática de indolen las mezclas de ACN-Água sin (a, b) y con (c,d) oscilaciones
Reproducido de [12] con permiso de Elsevier, Países Bajos

La interpretación fenomenológica, usualmente atribuida a tales ocurrencias carece de un fundamento rígido, aunque puede estar basada en una argumentación lógica. Este fundamento solo puede ser dado por el desarrollo y análisis de un modelo matemático, capaz de describir de forma adecuada su comportamiento.

Esta herramienta también tiene función pronóstica, previendo las propiedades de sistemas que todavía no se han descrito experimentalmente, bien como la comparativa, comparando su comportamiento con el de otros sistemas sin ensayos experimentales.

En este trabajo se continuará la línea de investigación, desarrollada en [16–19], describiéndose el sistema con la electrosíntesis del compuesto de polipirrol sobreoxidado con el oxi-hidróxido de cobalto, partiendo del polipirrol común y el

electrolito de sulfato de cobalto y fluoruro de amonio en el modo potenciodinámico con voltaje constante.

El sistema y su modelo

Para describir el comportamiento del sistema con la electrosíntesis potenciodinámica en voltaje constante del compuesto de polipirrol sobreoxidado con el oxihidroxocompuesto de cobalto, se introducen tres variables:

f – la concentración del fluoruro en la capa presuperficial;

θ – el grado de recubrimiento del compuesto del polipirrolsobreoxidado con el oxihidroxocompuesto del cobalto en su forma sintetizada;

q – la carga del ánodo.

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, bien como los cambios de concentración de la sal de cobalto (II). También se supone que el perfil concentracional del fluoruro en la capa presuperficial sea lineal y el espesor de la capa, constante e igual a δ .

El ion fluoruro entra en la capa presuperficial por medio de su difusión y reacciona con el compuesto de polipirrol con oxi-hidróxido de cobalto (III). Puesto así, teniendo en cuenta la primera Ley de Fick, con un coeficiente de modelaje, relativo a la capa bimolecular, su ecuación de balance se representa mediante la ecuación 4:

$$\frac{df}{dt} = \frac{2}{\delta} \left(\frac{\Delta}{\delta} (f_0 - f) - r_2 \right) \quad (4)$$

en que Δ es el coeficiente de difusión de fluoruro, f_0 es su concentración en la zona interior de la solución y r_2 la velocidad de su reacción con el compuesto polimérico.

El compuesto se forma, partiendo del polímero conductor normal, por medio de su sobreoxidación en presencia de la sal de cobalto (II) y parcialmente se descompone por reacción con fluoruro. Siendo así, su ecuación de balance (5) se describirá como:

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{\Gamma} (r_1 - r_2) \quad (5),$$

En que Γ es la concentración superficial máxima del compuesto y r_1 , la velocidad de la reacción de su formación.

Para el modo potenciodinámico de voltaje constante, la ecuación de balance de carga del ánodo (6) se ve como:

$$\frac{dq}{dt} = -\frac{U}{RS} - i_F \quad (6),$$

donde U el voltaje en el sistema, R la resistencia del ánodo, S el área del ánodo e i_F la corriente de Faraday.

Las velocidades de respectivos procesos se pueden calcular según las ecuaciones 7-9:

$$r_1 = k_1(1 - \theta) \exp\left(\frac{zF\varphi_0}{RT}\right) \quad (7)$$

$$r_2 = k_2\theta c \exp(-a\theta) \quad (8)$$

$$i_F = zFr_1 \quad (9)$$

siendo los parámetros k las constantes de correspondientes reacciones, a el coeficiente, que describe la interacción entre partículas adsorbidas, z es el número de electrones transferidos, $F=N_A \cdot e$ es el número de Faraday, φ_0 es el salto de potencial en la parte de superficie, ocupada por el polipirrol inicial, relativo al de carga cero, R es la constante universal de gases y T la temperatura absoluta del vaso.

En este análisis, se requeriría la obtención de soluciones numéricas del conjunto de ecuaciones diferenciales (4–6). Sin embargo, teniendo en vista el desconocimiento (o dificultad de obtención) de valores de algunos parámetros físicos, mencionados en las ecuaciones, estamos, *a priori*, analizando la estabilidad general del sistema, según la teoría de Lyapunov, lo que da capacidad de providenciar las informaciones necesarias para entender el comportamiento del sistema, sin haber resuelto el conjunto de ecuaciones (4–6).

En términos generales, el comportamiento del sistema en el modo galvanostático debe ser más complicado que en el potencioestático, y el de modo potenciodinámico, de los dos anteriores. Esto se discutirá más adelante.

Resultados y discusión

Con fines de analizar el comportamiento del sistema con la electrosíntesis del compuesto de polipirrolsobreoxidado con el óxido-hidróxido de cobalto, se investigó el sistema de ecuaciones diferenciales (4–6) y relaciones algébricas (7–9) por medio de la teoría de estabilidad lineal. La matriz funcional de Jacobi, cuyos elementos se calculan para estado estacionario según (10), se puede ver como:

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

donde

$$a_{11} = \frac{2}{\delta} \left(-k_2 \theta \exp(-a\theta) - \frac{\Delta}{\delta} \right) \quad (11)$$

$$a_{12} = \frac{2}{\delta} (-k_2 f \exp(-a\theta) + a k_2 \theta f \exp(-a\theta)) \quad (12)$$

$$a_{13} = 0 \quad (13)$$

$$a_{21} = \frac{1}{\Gamma} (-k_2 \theta \exp(-a\theta)) \quad (14)$$

$$a_{22} = \frac{1}{\Gamma} \left(-k_1 \exp \frac{zF\varphi_0}{RT} + b k_1 (1 - \theta) \exp \frac{zF\varphi_0}{RT} - k_2 f \exp(-a\theta) + a k_2 \theta f \exp(-a\theta) \right) \quad (15)$$

$$a_{23} = \frac{1}{\Gamma} \left(\beta k_1 (1 - \theta) \exp \frac{zF\varphi_0}{RT} \right) \quad (16)$$

$$a_{31} = 0 \quad (17)$$

$$a_{32} = -\frac{U\rho_2}{R^2 S} - zF \left(k_1 \exp \frac{zF\varphi_0}{RT} - b k_1 (1 - \theta) \exp \frac{zF\varphi_0}{RT} \right) \quad (18)$$

$$a_{33} = -\frac{U\rho_2}{R^2 S} - zF \left(\beta k_1 (1 - \theta) \exp \frac{zF\varphi_0}{RT} \right) \quad (19)$$

Los elementos a , β y ρ son factores que influyen en el proceso electroquímico en la composición de la DCE, en la interacción de partículas adsorbidas de la superficie y a los procesos de resistencia de la película, respectivamente.

La ecuación característica para este sistema se describirá como:

$$l^3 + Al^2 + Bl + C = 0 \quad (20)$$

donde

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

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

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

Se puede apreciar que la *inestabilidad oscilatoria* es capaz de realizarse en este sistema. La bifurcación de Hopf, que la define, en este sistema se puede realizar en el caso de la satisfacción de la condición:

$$\frac{C}{A} = -B \quad (24),$$

cuando la ecuación característica tiene una raíz real y las dos complejas conjugadas.

La condición (24) solo puede satisfacerse con la presencia de elementos positivos en las casillas de la diagonal principal del Jacobiano. En ella hay elementos que, siendo positivos, describen tres posibles causas del comportamiento oscilatorio:

$bk_1(1 - \theta) \exp \frac{zF\varphi_0}{RT} > 0$, cuando las influencias del proceso electroquímico a la doble capa son suficientes para providenciar el crecimiento autocatalítico del área, cubierta por el compuesto, lo que es posible, si el polipirrol es un reductor fuerte en la condición de la síntesis. Por ejemplo, en condiciones de la “paradoja de politiofeno”, cuando el polipirrol es inestable en las condiciones de su síntesis, la aparición del comportamiento oscilatorio justamente por esa causa es muy probable. Esto también justificaría la dependencia entre la frecuencia y amplitud de oscilaciones (como en la figura 2) y la naturaleza de la solución: el valor de φ_0 y el de b están en su función.

$ak_2\theta f \exp(-a\theta) > 0$, en el caso de la atracción entre las partículas adsorbidas durante la disolución parcial del compuesto, influenciado por la presencia de fluoruro. Esta causa del comportamiento oscilatorio también es típica para los sistemas de electropolimerización (figura 1 y 3) y para la electrosíntesis de óxido-hidróxido de cobalto (figura 2).

$-\frac{U\rho_2}{R^2S} > 0$, en el caso de la negatividad del parámetro ρ_2 , cuando se obtiene un material, incapaz de depositar carga, lo que acontece durante la sobreoxidación de polímeros conductores. En este caso, el valor del parámetro ρ_2 crece, por su mejor

conductividad, comparada a la del polipirrolsobreoxidado y baja de nuevo durante la disolución parcial del compuesto. Así, se puede confirmar que, como en sistemas análogos, es posible la aparición de estructuras disipativas temporales. En este sistema su probabilidad de aparición es mayor que en los casos de los modos galvano- y potencioestático. Las oscilaciones se esperan periódicas, sin embargo de haber oscilaciones caóticas.

Para simplificar el análisis de Jacobiano, introducimos nuevas variables, de modo que el determinante de la matriz ahora se describirá como:

$$\frac{2zF}{\delta\Gamma} \begin{vmatrix} -\kappa - \Lambda_2 & -\Xi_2 & 0 \\ -\Lambda_2 & \Xi_1 - \Xi_2 & X_1 \\ 0 & y - \Xi_1 & w - X_1 \end{vmatrix} \quad (25)$$

donde

$$\frac{\Delta}{\delta} = \kappa, \text{ parámetro de difusión;}$$

$$\Lambda_2 = k_2\theta \exp(-a\theta), \text{ primer parámetro de la disolución parcial del compuesto;}$$

$k_2f \exp(-a\theta) - ak_2\theta f \exp(-a\theta) = \Xi_2$, segundo parámetro de la disolución parcial del compuesto;

$k_1 \exp \frac{zF\varphi_0}{RT} - bk_1(1-\theta) \exp \frac{zF\varphi_0}{RT} = \Xi_1$ - el parámetro de la electrosíntesis del compuesto;

$-\frac{U\rho_2}{R^2S} = wy - \frac{U\rho_1}{R^2S} = y$ son las variables que describen las influencias de los procesos electroquímico y químico a la resistencia de la superficie.

Empleando el criterio de estabilidad de Routh y Hurwitz, y resolviendo la inecuación $\text{Det } J < 0$, se obtendrá el requisito de estabilidad de estado estacionario en la forma de:

$$X_1(\kappa y - \kappa\Xi_1 + \Lambda_2 y - \Lambda_2\Xi_1) + (w - X_1)(-\kappa y - \kappa\Xi_1 + \kappa\Xi_2) < 0 \quad (26)$$

De la inecuación (26), se podrá concluir que:

El estado estacionario será estable en el caso de negatividad de w y y , parámetros cuyo valor en el caso de la formación de material conductor o capacitador, es negativo.

También, en el caso de la positividad de parámetro Ξ_2 , presente en la casilla, correspondiente al elemento negativo, se realizará la condición de estabilidad.

Esto describe la estabilidad de estado estacionario durante la interacción repelente entre las partículas adsorbidas del compuesto.

La positividad de $\bar{\varepsilon}_1$, que describe la minimidad o ausencia de influencias de procesos electroquímicos a la doble capa eléctrica. Ella promoverá la estabilidad de estado estacionario.

Satisfaciéndose todos los requisitos, el sistema escoge uno de los estados estacionarios estables, siendo la escogencia dependiente de la difusión de la sal de cobalto y de la resistencia de la superficie.

Cuando las influencias mencionadas son equilibradas, se obtendrá la inestabilidad monotónica, la condición de cuya aparición matemáticamente se describirá según la ecuación 27:

$$X_1(\kappa y - \kappa \bar{\varepsilon}_1 + \Lambda_2 y - \Lambda_2 \bar{\varepsilon}_1) + (w - X_1)(-\kappa y - \kappa \bar{\varepsilon}_1 + \kappa \bar{\varepsilon}_2) = 0 \quad (27)$$

En este caso, en el sistema coexisten varios estados estacionarios, de los cuales el sistema escoge uno que fácilmente se destruye, cuando las condiciones de síntesis se alteran. Los factores que más influyen en la aparición de esta inestabilidad son los de la resistencia del material, que viene formándose en la superficie, porque el parámetro que la describe entra en la mayoría de los elementos, cuyo signo es capaz de hacer anular la expresión a la izquierda de (27).

Para algunos polímeros el proceso de sobreoxidación puede ser autocatalítico, especialmente en el medio fuertemente ácido. Este fenómeno complicará la estabilidad de estado estacionario, aumentará la probabilidad del comportamiento oscilatorio. Este sistema, también de interés – tanto teórico, como experimental, será descrito en uno de nuestros próximos trabajos.

Conclusiones

El estado estacionario será estable en el caso de la formación de material conductor o capacitador, interacción repelente entre las partículas adsorbidas del compuesto y ausencia de influencias de procesos electroquímicos a la doble capa eléctrica. Satisfechas las mencionadas condiciones, el estado estacionario será estable y la reacción, regulada por difusión.

El comportamiento oscilatorio en este sistema es posible y se realizará por causa de la atracción entre las partículas adsorbidas, cambios en la doble capa eléctrica,

provocados por el proceso electroquímico y la formación de un material incapaz de conducir corriente eléctrica, o deponer carga. Así se confirma la presencia de estructuras disipativas, características para sistemas análogos.

La inestabilidad monótonica en este sistema es posible, pudiendo realizarse en el caso de equilibrio de fuerzas estabilizadoras de estado estacionario a las inestabilizadoras. Se formará uno de varios estados estacionarios inestables que se destruye, cuando se alteran las condiciones de síntesis.

Autocatálisis dificultará la formación de estado estacionario estable y aumentará la probabilidad de comportamiento oscilatorio.

Referencias bibliográficas

1. YANG, J.; LIU, H.; MARTENS, W.; FROST, R. L. "Synthesis and Characterization of Cobalt Hydroxide, Cobalt Oxyhydroxide, and Cobalt Oxide Nanodiscs". *Journal of Physical Chemistry C*. 2010, **114**, 111–119.
2. WEN WANG, J.; MING KUO, Y. "Hierarchically porous cobalt oxyhydroxide derived from *Morpho*-butterfly wings: Preparation, characterization, and carbon monoxide detection at low temperatures". *Physical State Solid*, 2013, 210 (3), 494-502.
3. JAGADALE, A. D.; DUBAL, D. P.; LOKHANDE, C. D.; "[Electrochemical behavior of potentiodynamically deposited cobaltoxyhydroxide \(CoOOH\) thin films for supercapacitor application](#)". *Materials Research Bulletin*, 2012, **47**(3), 511-932.
4. SADKI, S.; SCOTTLAND, P.; BRODIE, N.; SABORAUD, G. "The mechanisms of pyrrole electropolymerization". *Chemical Society Reviews*. 2000, **29**(5), 283-373.
5. RONCALI, J. "Conjugated poly(thiophenes): synthesis, functionalization, and applications". *Chemical Review*, 1992, **92**(4), 711–738.
6. YAMAMOTO, T. "Molecular assembly and properties of polythiophenes". *Asia Materials*, 2010, **2**, 54-60.
7. OJANI, R.; RAOOF, J. B.; AHMADY, A.; HOSSEINI, S. R. "Highly improved methanol oxidation onto carbon paste electrode modified by nickel particles dispersed into poly (2,5-dimethylaniline) film". *Caspian Journal of Chemistry*. 2013, **2** (1), 45-57.

8. JUNG, Y., SINGH, N.; CHOI, K.S. "Cathodic Deposition of Polypyrrole Enabling the One-Step Assembly of Metal–Polymer Hybrid Electrodes". *Angewandte Chemie International Edition*. 2009, **48** (44), 8331–8334. DOI:10.1002/anie.200903596.
9. ANSARI, R.; "Polypyrrole Conducting Electroactive Polymers: Synthesis and Stability Studies". *E-Journal of Chemistry*, 2006, **3** (4), 186-201.
10. DAS, N.; GOEL, N.R.; AGRAWAL, S. K.; Gupta, "[Growth Patterns of Dendrimers and Electric Potential Oscillations during Electropolymerization of Pyrrole using Mono- and Mixed Surfactants](#)". *Journal of Physical Chemistry*. 2010, **114** (40), 12765-13030.
11. [BAZZAOUI, M.](#); [BAZZAOUI, E. A.](#); [MARTINS, L.](#); [MARTINS, J. I.](#) "Electropolymerization of pyrrole on zinc-lead-silver alloys electrodes in acidic and neutral organic media". *Synthetic metals*. 2002, **130** (1), 73-83.
12. SAZOU, D. "[The dynamical behavior of the electrochemical polymerization of indole on Fe in acetonitrile–water mixtures](#)". *Synthetic Metals*. 2002, 130, 45-54.
13. BA-SHAMMAKH, M.S. Thes. Ph. D. King Fahd University of Petroleum and Minerals, Dharan, Saudi Arabia, 2002
14. STADNIK, O.; IVANOVA, N.; BOLDYREV, Y. 218th Int. Electrochem. Soc. Meeting. Abstract # 2240, [Online] available at: <http://ma.ecsdl.org/content/MA2010-02/38/2240.full.pdf>. Accessed at 8th of August (2015).
15. STADNIK, S.O. Electrochemical and Photoelectrochemical Properties of the Oxide-hydroxide Compounds of Cobalt, Diss. Kand. Chim. N. – Kyiv. (2011)
16. TKACH, V., *et al.* "The mathematical description for the electropolymerization of furan, pyrrole and thiophene derivatives in alkaline media". *Mediterranean Journal of Chemistry*. 2015, **3** (6), 1122-1128.
17. TKACH, V. V.; NECHYPORUK, V. V.; YAGODYNETS, P. I. "Estudio matemático de las condiciones de estabilidad en la polimerización electroquímica de compuestos heterocíclicos en presencia de oxidantes". *Afinidad*. 2013, **70** (561) 73-77.
18. TKACH, V.; NECHYPORUK, V.; YAGODYNETS, P. "A descrição matemática do comportamento eletroquímico durante o processo da sobreoxidação anódica dos

polímeros conductores no meiomuito ácido”. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry*. 2012, **4** (1), 39-44.

19. TKACH, V. *et al.* “A descrição matemática do fenômeno oscilatório durante a síntese eletroquímica dos filmes dos oxi-hidroxicompostos de cobalto (III) e durante a síntese dos compósitos deles com os polímeros conductores”. *Eclética Química*. 2012, **37**, 72-78.