

# AVANCES EN LA CARACTERIZACIÓN DE LA PELÍCULA GENERADA POR ELECTROOXIDACIÓN DE PIRENO EN SOLUCIÓN DE SOLVENTE ORGÁNICO-AGUA

Esther L. Svartman<sup>1</sup>, José A. Caram<sup>1</sup>, María V. Mirífico<sup>1,2,\*</sup>

<sup>1</sup> INIFTA, CCT La Plata-CONICET, Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Química, Universidad Nacional de La Plata (UNLP), CC 16, Suc. 4, 1900 La Plata, Argentina. <sup>2</sup> Facultad de Ingeniería, Área Departamental Ingeniería Química, UNLP, calles 47 y 1, 1900 La Plata, Argentina. \* e-mail: mirifi@inifta.unlp.edu.ar

## 1. Introducción

La literatura informa la electropolimerización de pireno (**P**) en solución de solventes anhidros o empleando **Ps**-sustituidos anclados a un electrodo en 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>1-5</sup>. Según nuestra información no existen publicados estudios con la finalidad de electrooxidar **P** en solución de solvente orgánico conteniendo agua y tampoco sobre la electrosíntesis de oligopireno (**OP**) funcionalizado con grupos carbonilo (**OPC**) ni sobre la estructura y propiedades de los mismos. Hemos informado previamente<sup>6</sup> que la electrooxidación de **P** en solución de mezcla de solventes ACN-agua-electrolito soporte (ES) en un ánodo de Pt produce 1,6- y 1,8- pirenodicetonas (**PDCs**) en solución y una película adherida al electrodo. Los cambios de ES, pH, potencial aplicado (Eapl) y concentración inicial de **P** ([**P**]<sub>0</sub>) no tienen efecto sobre rendimiento porcentual (R% ca. 6) de **PDCs** en solución. La relación entre las **PDCs** isómeras (1,6-/1,8-) es ca. 2,5. Si bien la síntesis de **PDCs** por electrooxidación es un procedimiento ambientalmente benigno comparado con la oxidación química contaminante<sup>7,8</sup> el R% de **PDCs** es bajo. Estudios espectroscópicos FTIR, UV-vis y MALDI TOF realizados sobre el material adherido al electrodo una vez despegado del mismo, indica que está formado por **OP** de hasta 11 unidades de **P** acopladas  $\alpha,\alpha$ - y sus derivados hidroxilados y carbonílicos (**OPOxid**). La composición del material depositado está relacionada con el Eapl<sup>6</sup>.

Es interesante considerar que, además de las ventajas de los procedimientos electroquímicos comparados los químicos convencionales<sup>9-11</sup>, la polimerización electroquímica permite obtener directamente películas depositadas sobre sustratos conductores, evitándose así el procedimiento de recubrimiento del electrodo<sup>12</sup>. Las propiedades de los electrodos que tienen superficies moleculares son atractivas. Las películas adheridas a las superficies pueden diseñarse adecuadamente para la función que deban desempeñar. En particular, la incorporación de grupos carbonilo a la película permitiría la derivatización de ellos, siendo entonces materiales de partida excelentes para otros polímeros funcionalizados.

En este trabajo se informan los avances en la caracterización (comportamiento electroquímico, reactividad química, fluorescencia, conductividad eléctrica, densidad aparente) de la película polimérica obtenida por polimerización electroquímica de **P** en ACN-20M H<sub>2</sub>O / 0,32 M NaClO<sub>4</sub> (*Electrolito*), sobre un ánodo de Pt.

## 2. Experimental

### 2.1. Materiales

**P** Aldrich: recristalizado desde EtOH caliente, pureza: CCF y pf. ACN J.T. Baker grado HPLC: sin purificación (agua por Karl-Fischer: 350 ppm), pureza: CG-masas. NaClO<sub>4</sub> Riedel deHaën, p.a.: secado (presión reducida, 180 °C, 24 h). Agua calidad Milli-Q (18 M $\Omega$ cm, a 25 °C).

## 2.2. Técnicas

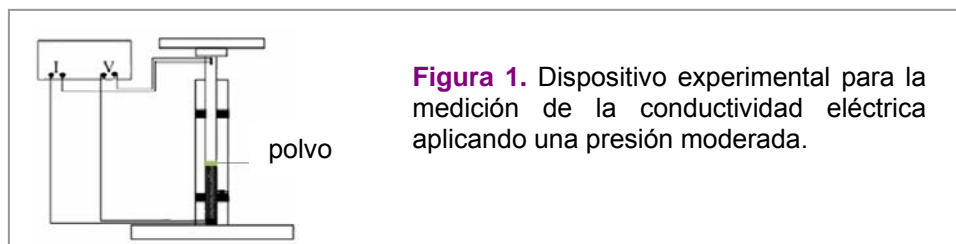
### Electroquímicas.

Voltamperometría cíclica (VC): celda de vidrio de un compartimiento; ET: Pt-disco (0,074 cm<sup>2</sup>) encapsulado en Teflón; CE: Pt (2 cm<sup>2</sup>) y ER: ecs. Las soluciones se desairearon por burbujeo de N<sub>2</sub> y mantuvieron con una suave sobrepresión de N<sub>2</sub> durante las medidas.

Electrólisis a potencial constante (EPC): celda de vidrio de dos compartimientos separados por un disco de microfibra de vidrio (Whatman 1,2 μm)<sup>13</sup>; ET: malla de Pt cilíndrica, hueca (h: 30 mm, diám. ext. e int.: 35 y 29 mm, resp.); CE: Pt y ER: ecs. Eapl: 1,13 y 1,40 V. En todas las experiencias: [P]<sub>o</sub> ca. 3-5 mM en solución de *Electrolito*, a 20 ± 2°C; y se controlaron con un potencióstato/galvanostato EG&G-PAR-273A.

Análisis superficial: microscopio óptico y cámara fotográfica: Olympus Corp., Tokyo, Japan.

Densidad aparente (δ) y conductividad eléctrica (σ): δ se midió colocando una masa (m ca. 2 mg) del polvo dentro de un tubo capilar (diám. int. 1,14mm) de vidrio. Se golpeó la base del tubo sobre la mesada hasta alcanzar una altura del polvo constante que se midió. Se calculó δ [g/cm<sup>3</sup>] = m / V. En **Figura 1** se muestra el esquema del dispositivo utilizado para medir σ. Muestra: ca. 10 mg de material pulverizado. Presión aplicada 5x10<sup>-3</sup> Kgf/cm<sup>2</sup>. La resistencia (R = V/I) se determinó utilizando el método pulsante del equipo Arbin BT2000<sup>14</sup>. Con los valores para R calculados y δ se evaluó σ [Ω<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>] = δ × área / R × m.



**Figura 1.** Dispositivo experimental para la medición de la conductividad eléctrica aplicando una presión moderada.

## 2.3. Síntesis electroquímica y experiencias

El material a ser caracterizado adherido a la superficie del ET-disco se obtuvo por VC, ciclando sucesivamente (ej. de condiciones: ver Figura 2). Al final del ensayo la película coloreada adherida al ET se lavó con agua y ACN.

Para obtener una cantidad suficiente de material para su caracterización una vez despegado del ET, se realizaron EPC. El anolito se analizó (CCF, HPLC y VC) a tiempos de electrólisis adecuados. Las experiencias se finalizaron cuando no se observó más P sin electrolyzar y la  $I_{EPC,final} \approx 0,01 \times I_{EPC,inicial}$  y constante. El anolito adquirió un color amarillo intenso y el ET se recubrió de una película opaca a Eapl = 1,13 V, y color anaranjado dorado brillante a Eapl = 1,40 V (**Figura 4a**). El ET se lavó con agua y ACN. La película se despegó del ET sumergiendo el electrodo en agua y aplicando ultrasonido. El sólido insoluble se centrifugó, se lavó con agua y se secó a presión reducida a 30 °C hasta peso constante.

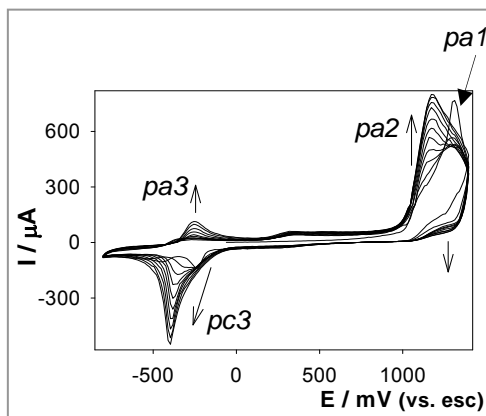
## 2.4. Caracterizaciones

La película adherida al ET-disco y las generadas practicando reacciones de derivatización del grupo >C=O (reactivos: semicarbacida y 2,4-dinitrofenilhidracina) se estudiaron por VC y se observaron con el microscopio óptico. Al material separado del ET-malla obtenido a Eapl = 1,13 y 1,40 V se le midió δ y σ.

### 3. Resultados y Discusión

#### 3.1. Polimerización electroquímica: VC sucesivos

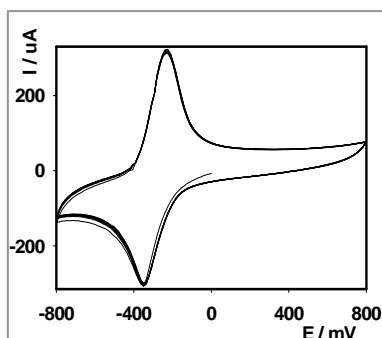
En la **Figura 2** se muestra la formación de la película sobre el ánodo de Pt-disco.



**Figura 2.** Formación de la película sobre el ánodo disco de Pt. VC partiendo del potencial a circuito abierto ( $E_{CA} = -0,050$  V vs. ecs) hacia la zona anódica y ciclando sucesivamente (10 ciclos de oxidación-reducción) entre los potenciales 1,4 y -0,8 V y finalizando en  $E_{CA}$ , a  $v_b = 200$   $mVs^{-1}$ .  $[P]_0 = 3,4$  mM en solución de ACN-20M  $H_2O/0,32$  M  $NaClO_4$ . Color visual de la película adherida: anaranjado dorado brillante.

#### 3.2. Electroquímica de la película polimérica

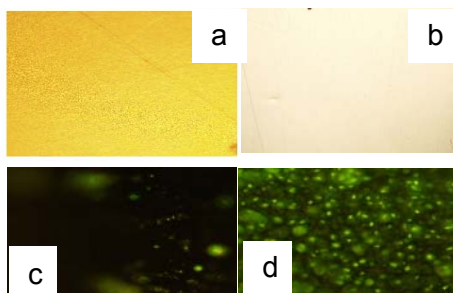
En la **Figura 3** se muestra el comportamiento VC de la película preparada sobre el Pt-disco oxidando hasta 1,4 V, inmerso en *Electrolito*. El proceso redox es reversible, no controlado por difusión. En cambio, la película obtenida por oxidación hasta 1,13V no resulta electroquímicamente activa entre -1,0 y 1,0 V.



**Figura 3.** Estabilidad de la película adherida al electrodo disco de Pt, generada en las condiciones dadas en Figura 2, frente a ciclados sucesivos. VsCs sucesivos (10 ciclos de reducción- oxidación a partir del  $E_{CA}$ ) en ACN-20M  $H_2O$ -0,32 M  $NaClO_4$  (*Electrolito*). La película resultó completamente estable entre -1,0 y +1,0 V durante más de 100 ciclos.

#### 3.3. Análisis superficial por microscopía óptica

La película adherida al ET cambia (observación visual) el color del Pt-disco limpio (**Figuras 4a** y **b**, respectivamente), y puede emitir luz verde y amarilla dependiendo del potencial alcanzado en la electrooxidación (**Figura 4d**). La emisión de luz disminuye y llega a desaparecer (**Figura 4c**) para electropolimerizaciones en las cuales el potencial de oxidación llega a  $E = 1,40$ V.



**Figura 4.** Imágenes tomadas con el microscopio óptico (x10 y con luz blanca: **a**) y **b**); x40 y con luz fluorescente: **c**) y **d**) de la película depositada sobre el ánodo (a, c y d), y del ET de Pt pulido (b). Formación de la película: diez (10) ciclos de oxidación-reducción,  $E_{inicial} = E_{final} = E_{reposito} = -0,050$  V. Ciclado hasta **a** y **c**) 1,40V y **d**) 1,13V.  $[P]_0$ : 3,4mM en ACN-20M  $H_2O$ . ES: 0,3M  $NaClO_4$ . ET: Pt disco; CE: chapa Pt. ER: ecs.  $v_b$ : 200  $mVs^{-1}$ .



- 6) E.L. Svartman, G. Petroselli, R. Erra-Basells, J.A.Caram, M.V. Mirífico, *Formación electroquímica de un polímero estable, fluorescente y reactivo química y electroquímicamente*; Congreso Fisicoquímica. 3-6 de mayo 2011. Córdoba. Argentina.
- 7) A.J. Fatiadi, *J.Chromatog.*, 20:319-324 (1965).
- 8) F. G. Oberender, J.A. Dixon, *J.Org. Chem.*, 24:1226-1229 (1959).
- 9) María V. Mirífico. *Industria & Química*, 353:12-17 (2006).
- 10) A. Fry. *The Electrochemical Society Interface* • Summer 2009.
- 11) The 2008 M. Baizer Award Address <http://www.electrochem.org/dl/interface/sum/sum09/sum09p028-033.pdf>
- 12) Xiuhuan Zhu, Lianyi Xu, Min Wang, Zhong Wang, Renmin Liu, Jinsheng Zhao, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6:1730-1746 (2011).
- 13) E. L. Svartman, A. A. Muñoz, M. V. Mirífico, *Electrooxidación parcial de azafenantrenos*. XXVI Congreso Argentino de Química. 13-15 de setiembre de 2006. Fac. Qca. , Bioqca. y Farmacia. Univ. Nac. de San Luis. Argentina.
- 14) MITS Pro 3.0-BT2000 User Manual S1.3.11.