

# UN ESTUDIO ESPECTROELECTROQUÍMICO SOBRE LA DESACTIVACIÓN DE PELÍCULAS DE POLI-O-AMINOFENOL

R. Tucceri

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA).  
Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, Sucursal 4, Casilla de Correo 16, (1900)- La Plata, Argentina. Fax: (54) (0221) 425-4642.  
E-Mail: [rtucce@gmail.com](mailto:rtucce@gmail.com)  
Sección: Química Física

## Resumen

El objetivo de este trabajo fue estudiar mediante medidas espectroelectroquímicas la desactivación del poli-o-aminofenol (POAF) cuando es tratado con una solución de cationes Fe(III). En estos experimentos películas de oro transparentes fueron empleadas como electrodo base para depositar las películas de POAF. Se realizaron dos tipos de experimentos espectroelectroquímicos: (i) a longitud de onda constante ( $\lambda$ ), se cicló el potencial ( $E$ ) a diferentes velocidades ( $5 \times 10^{-3}$  to  $3 \times 10^{-2}$  V s<sup>-1</sup>) y (ii) a potencial de electrodo fijo, se realizaron barridos en longitud de onda a una velocidad de 256 puntos por segundo. Los espectros de absorción se registraron tanto para películas tratadas con sulfato férrico como para películas frescas (no tratadas). Estos experimentos ópticos parecen indicar que la interacción de los iones Fe(III) con el POAF causa su desactivación, en virtud del impedimento de la reacción de protonación, lo cual restringe la conversión redox del polímero.

**Palabras clave:** poli-o-aminofenol, cationes férrico, desactivación, medidas espectroelectroquímicas

## Abstract

The objective of this work was to study the effect de-activation of poly(o-aminophenol) (POAF) films after contact with a ferric cations solution, employing spectroelectrochemical measurements. In these experiments thin gold film electrodes coated by POAF films were employed as working electrodes. Two types of spectroelectrochemical experiments were carried out: (i) at fixed wavelength ( $\lambda$ ), the electrode potential ( $E$ ) was swept at different scan rates and (ii) at constant electrode potential, the wavelength was scanned at a rate of 256 points per second. Optical measurements seem to indicate that de-activation of POAF by ferric cations is associated to an inhibition of the protonation reaction.

**Key words:** poly(o-aminophenol), ferric cations, de-activation, spectroelectrochemical measurements.

## Introducción

Ha sido demostrado [1,2] que la electroactividad del poli-o-aminofenol (POAF) decrece drásticamente después de ser tratado con una solución de Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Esta desactivación ha sido atribuida a la interacción de los iones Fe(III) con los sitios redox del

polímero. Es interesante destacar que este proceso de desactivación viene acompañado por una interesante aplicación práctica del POAF, la cual es actuar como sensor de cationes Fe(III) en solución [2]. El objetivo del presente trabajo fue demostrar mediante medidas espectroelectroquímicas que la desactivación del POAF, después del tratamiento con una solución de sulfato férrico, está relacionada con la inhibición de la reacción de protonación del polímero.

## Parte experimental

Películas de POAF fueron depositadas sobre películas semitransparentes de oro. Estas últimas fueron obtenidas por evaporación en alto vacío. Películas frescas de POAF fueron obtenidas sobre las películas de oro ciclando el potencial entre  $-0.25$  y  $0.8$  V (ECS) en una solución de  $20$  mM de ortoaminofenol [3]. Estas películas fueron posteriormente desactivadas por inmersión en una solución  $0.1$  M  $H_2SO_4$  +  $0.05$  M  $Fe_2(SO_4)_3$ . 10 películas de POAF fueron preparadas y posteriormente desactivadas por inmersión, durante distintos tiempos, en la solución de sulfato férrico [2]. De esta forma se obtuvieron películas con distinto grado de desactivación (Tabla 1). El grado de desactivación se estableció sobre la base de un grado de reducción definido como  $\theta_{Red,Max} = Q_{Red}(E)/Q_{T,Red}$ , donde  $Q_{Red}(E)$  es la carga de reducción resultante después de la desactivación y  $Q_{T,Red} = 2.8$  mC  $cm^{-2}$ , es la carga de reducción para una película de POAF fresca (no tratado con iones férrico). La Figura 1 muestra la atenuación (desactivación) de la respuesta voltamperométrica del POAF después de ser tratado con sulfato férrico y los correspondientes grados de desactivación alcanzados.

Se realizaron dos tipos de experimentos espectroelectroquímicos: (i) a longitud de onda constante ( $\lambda$ ), se barrió a potencial ( $E$ ) a velocidades comprendidas entre  $5 \times 10^{-3}$  to  $3 \times 10^{-2}$  V  $s^{-1}$  y (ii) a potencial de electrodo fijo, se realizaron barridos en longitud de onda a una velocidad de 256 puntos por segundo. Los espectros de absorción se registraron tanto para películas tratadas con sulfato férrico como para películas frescas (no tratadas).

## Resultados y discusión

La Fig. 2 muestra la absorbancia en función de  $\lambda$  para la película (6) desactivada (Tabla 1), cuando el potencial es barrido desde  $E = -0.2$  V (estado reducido) hasta  $E = 0.5$  V (estado oxidado). Se observa una amplia banda alrededor de  $450$  nm, la cual se incrementa a medida que progresa la oxidación del polímero. También se observa un decrecimiento de la absorbancia entre los dos puntos isosbético ubicados a las longitudes de onda  $310$  nm and  $375$  nm, respectivamente. Cuando se comparan estos espectros para el estado reducido ( $E = -0.2$  V), se observa un incremento de la “cola” del UV con el grado de desactivación. La Fig. 3 muestra este efecto para las películas (2), (3) y (6) de la Tabla 1. Un efecto similar fue observado para una película fresca cuando se incrementa el  $pH$  de la solución. Así, éste aumento de la “cola” del UV puede ser explicado sobre la base de un corrimiento de la banda hacia el rojo, debido al aumento del efecto auxocrómico del grupo amino a medida que este está menos protonado [4]. En la Fig. 3 también aprecia un leve aumento de la absorción en la region de  $\lambda$  comprendidas entre  $400$  y  $800$  nm. El incremento de esta banda de absorción podría ser atribuído a residuos de la forma oxidada que no son totalmente reducidos a  $-0.2$  V, en la medida que el contenido de protones decrece. Un efecto similar fue también observado en películas

frescas de POAF cuando se incrementa el  $pH$  de la solución externa. Así, estos cambios espectrales del POAF, después del contacto con una solución de sulfato férrico, permiten concluir que en la medida que el contenido de iones hierro aumenta, los grupos amino resultan menos protonados.

Similares diferencias fueron observadas cuando a  $\lambda$  fija, se registra la absorbancia en función del potencial durante un barrido potenciodinámico. Esto se aprecia en las Figs 4 y 5, donde a  $\lambda = 340$  nm y  $\lambda = 440$  nm, respectivamente, se comparan las absorbancias vs.  $E$  para la película (10) (Tabla 1) desactivada y sin tratar con iones Fe(III). Mientras la Fig. 4 muestra la desaparición de la forma reducida, la Fig. 5 muestra la aparición de la forma oxidada. Partiendo desde el extremo positivo del potencial y barriendo hacia la dirección de potenciales negativos, ambas absorbancias, para la película desactivada y sin tratamiento con iones Fe(III), muestran cierto grado de histéresis durante el barrido. En trabajos previos [4] esta histéresis ha sido atribuida a la dificultad en reducir grupos imino de la forma oxidada del POAF. Pero como se aprecia de ambos registros, el grado de histéresis es mayor para la película desactivada cuando ésta es comparada con la película sin tratamiento con iones Fe(III). Este efecto es indicativo de la existencia de un mayor grado de deprotonación en la película desactivada respecto a la película no tratada con iones Fe(III), y por ende de una mayor dificultad para reducir grupos no protonados en la película desactivada.

De acuerdo a Zhang y colaboradores [5], el POAF puede capturar iones metálicos a causa de la presencia simultánea de grupos hidroxilo y amino en su matriz polimérica, de tal manera que los pares libres de electrones están accesibles para coordinarse con iones metálicos. En [4,5], esta interacción fue demostrada por espectroscopía XPS y por la respuesta Nernstiana del POAF, después de la inmersión en una solución de iones férrico, a iones Fe(III) en solución. Esta respuesta Nernstiana del POAF implica que iones Fe(II) estarían presente en el polímero. En este sentido, en [4,5] fue sugerido que, al menos en parte, los iones Fe(III) son reducidos a Fe(II) por el POAF y estos cationes son los que se coordinan con los grupos OH y NH del polímero.

## Conclusiones

Los experimentos ópticos realizados en este trabajo parecen indicar que la interacción de los iones Fe(III) con el POAF causa su desactivación en virtud del impedimento de la reacción de protonación, lo cual restringe la conversión redox del polímero. Sin embargo ha sido sugerido que los iones presentes en el interior del polímero son Fe(II), los cuales surgen de la reducción parcial de los iones Fe(III).

## Agradecimientos

El autor agradece al CONICET (Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas) y a la Facultad de Ciencias Exactas (UNLP).

## Referencias

- [1] J. Yano, H. Kawakami, S. Yamasaki, *Synt. Met.*, 102 (1999) 1335.
- [2] J. Yano, H. Kawakami, S. Yamasaki, Y. Kanno, *J. of the Electrochemical Society*, 148, (2001) E61-E65.
- [3] C. Barbero, J. Zerbino, L. Sereno, D. Posadas, *Electrochim. Acta*, 32, (1987) 693-697.

[4] R.I. Tucceri, C. Barbero, J.J. Silber, L. Sereno, D. Posadas, *Electrochim. Acta*, 42 (1997) 919-927.

[5] A.Q. Zhang, C.Q. Cui, J.Y. Lee, *J. Electroanal. Chem.*, 413, (1996) 143.

Tabla 1. Tiempos de inmersión en sulfato férrico y grados de reducción máximo alcanzados ( $\theta_{\text{Red,Max}}$ ) por distintas películas de POAF

Distintas películas de POAF	Tiempo de inmersión/hrs	$\theta_{\text{Red, Max}}$
1	2	0.82
2	4	0.79
3	5	0.70
4	10	0.67
5	16	0.65
6	21	0.56
7	24	0.42
8	35	0.35
9	40	0.30
10	44	0.25

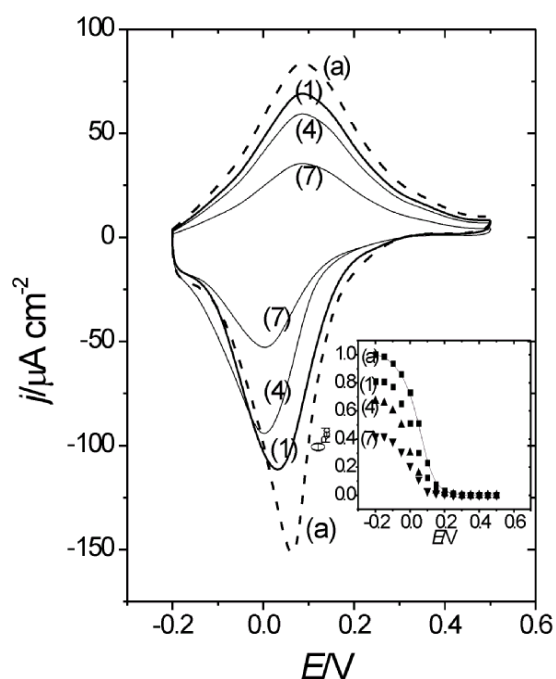


Fig. 1. Curvas voltamperométricas ( $j-E$ ) para las películas (1), (4) y (7) desactivadas (ver Tabla 1). Inserción: grado de desactivación  $\theta_{\text{Red}}$  vs.  $E$ . Electrolito: 0.1 M  $\text{HClO}_4$  + 0.4 M  $\text{NaClO}_4$ . Velocidad de barrido:  $v = 0.01 \text{ V s}^{-1}$ . La curva (a) corresponde a un film no tratado.

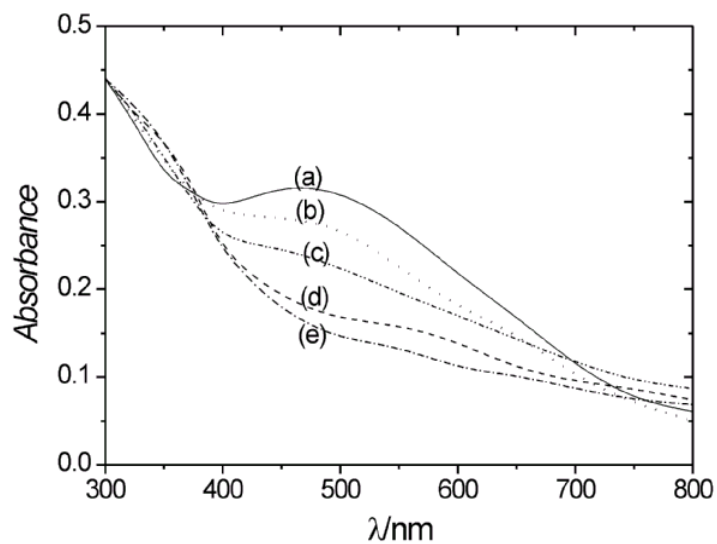


Fig. 2. Absorbancia vs.  $\lambda$  a potencial constante,  $E$ : (a) 0.5 V, (b) 0.2 V, (c) 0.0 V, (d) -0.1 V, (e) -0.2 V, para la película (6) (Tabla 1). Electrolito: 0.1 M  $\text{HClO}_4$  + 0.4 M  $\text{NaClO}_4$ .

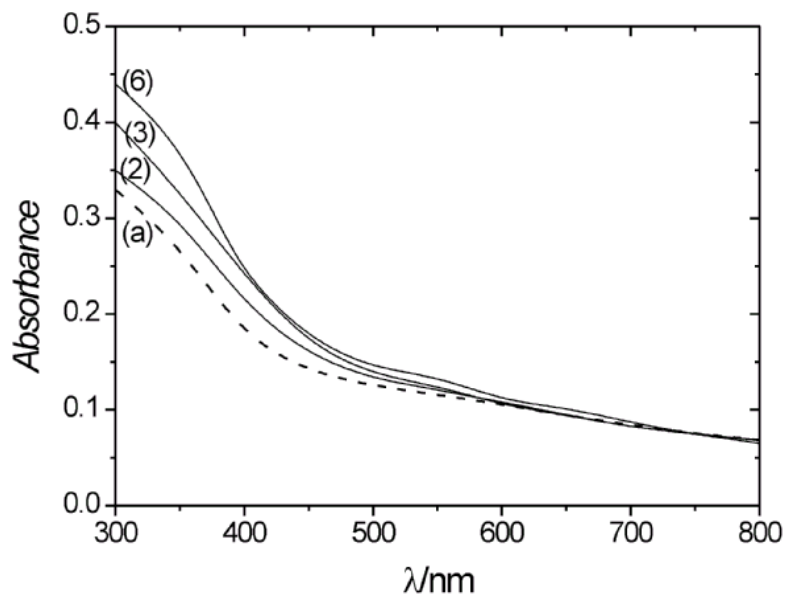


Fig. 3. Absorbancia vs.  $\lambda$  at  $E = -0.2$  V para una película no tratada (----) y tres películas desactivadas (2), (3) and (6) (Tabla 1). Electrolito: 0.1 M  $\text{HClO}_4$  + 0.4 M  $\text{NaClO}_4$ .

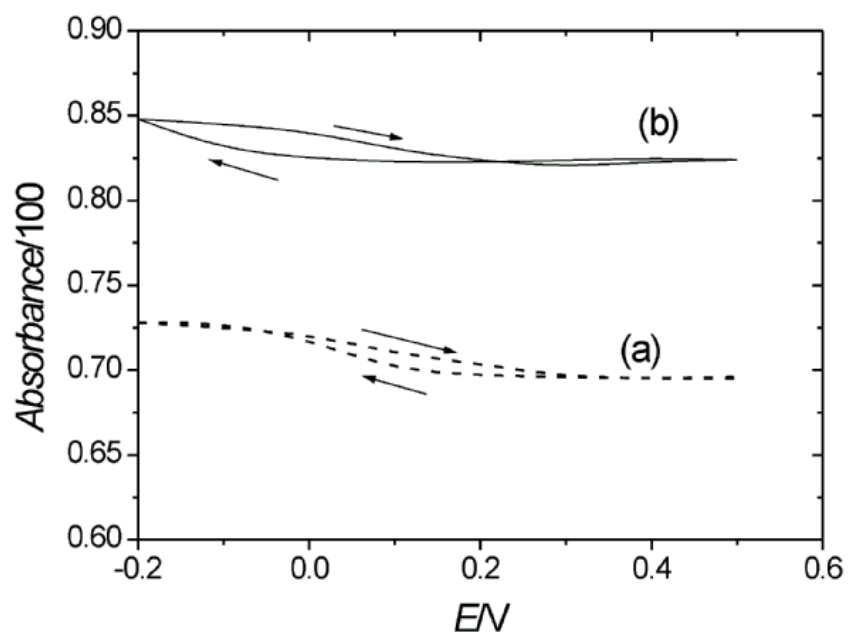


Fig. 4. Absorbancia vs.  $E$  a longitud de onda constante ( $\lambda = 340$  nm) para la película (10) (a) sin tratamiento con iones férrico y (b) desactivada. Las flechas indican la dirección del barrido de potencial.  $\nu = 0.01$  V s<sup>-1</sup>. Electrolito: 0.1 M HClO<sub>4</sub> + 0.4 M NaClO<sub>4</sub>.

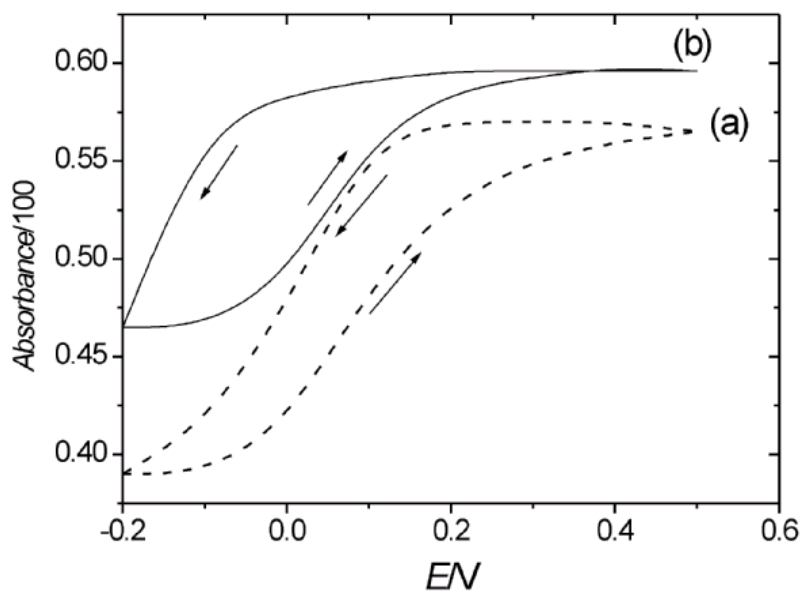


Fig. 5. Absorbancia vs.  $E$  a longitud de onda constante ( $\lambda = 450$  nm) para la película (10) (a) sin tratamiento con iones férrico y (b) desactivada. Las flechas indican la dirección del barrido de potencial.  $\nu = 0.01$  V s<sup>-1</sup>. Electrolito: 0.1 M HClO<sub>4</sub> + 0.4 M NaClO<sub>4</sub>.