

ELECTROQUÍMICA DE POLIANILINA

Juliana Scotto, María Inés Florit, Dionisio Posadas

Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA). Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata. Diag. 113 y 64, Sucursal 4, Casilla de Correo 16, 1900. La Plata, Argentina.

jscotto@inifta.unlp.edu.ar

PALABRAS CLAVE: Polianilina, Macromoléculas, Electroquímica

Las macromoléculas de interés biológico tales como proteínas, enzimas y otras, intervienen en procesos celulares y metabólicos, participando en reacciones de óxido- reducción. Por otra parte, las macromoléculas de interés en el diseño de dispositivos tecnológicos también participan de las mismas reacciones. Todas ellas están caracterizadas por acoplamientos de cambios de enlace, conformacionales, y del estado de oxidación [1,2]. En este trabajo de Tesis, bajo la hipótesis de que las propiedades que presentan las macromoléculas electroactivas de importancia bioquímica también las muestran las macromoléculas electroactivas sintéticas, se estudian las propiedades físicoquímicas de películas de polianilina (Pani) depositadas sobre un electrodo base. Estas últimas poseen una estructura mucho más sencilla que la de las macromoléculas electroactivas naturales, lo que introduce mayor facilidad en la interpretación de los fenómenos característicos.

En esta etapa del trabajo, se estudiaron tres aspectos de la conmutación redox de películas de Pani.

- La existencia corrientes capacitivas, que aparecen superpuestas a la corriente faradaica, durante la reacción de oxidación.
- El efecto de los equilibrios ácido-base, acoplados a la transferencia de carga durante la conmutación redox del polímero, en soluciones de H₂SO₄ y HCl de distinto pH.
- La presencia de especies responsables de la conducción de Pani (polarones y bipolarones) y su dependencia con el pH de la solución externa.

Además se desarrolló un método para la obtención de películas delgadas (*“free standing membranes”*) a los efectos de ser utilizadas en estudios de absorbancia y de permeabilidad.

Estos aspectos se estudiaron mediante dos técnicas. Por un lado, se realizaron medidas voltamperométricas (medida de la corriente en función del potencial aplicado), en una celda convencional, utilizando como electrodo de trabajo un alambre de oro modificado con Pani. Por otro lado, se realizaron medidas espectroelectroquímicas, en las cuales se midió la variación de absorbancia en función del potencial aplicado (voltabsorciometría), en este caso, con un electrodo de ITO modificado con Pani.

Los datos obtenidos por voltabsorciometría permitieron conocer la respuesta de Pani en función del potencial en ausencia de corrientes capacitivas. Estos resultados fueron comparados con los obtenidos previamente por voltamperometría, a partir de lo cual se desarrolló un formalismo matemático que permitió determinar la relación entre las contribuciones de corriente faradaica y capacitiva. Se determinaron los valores de la corriente y el potencial del pico de oxidación de Pani en medios de H₂SO₄ y HCl a distintos pHs, y los valores obtenidos se

ajustaron a un modelo termodinámico estadístico. Los resultados de estos cálculos han permitido conocer la dependencia del potencial redox de Pani con el pH del electrolito, así como determinar las energías de interacción entre los centros redox, y las constantes de equilibrio ácido-base encontrándose diferencias en los valores para los distintos aniones. Además, el análisis de las medidas espectrofotométricas a distintas longitudes de onda, muestra variaciones de absorbancia en una región de potencial en la que la polianilina ya ha alcanzado el estado de semioxidación. Estas variaciones en la absorbancia manifiestan la existencia de distintas especies de Pani semioxidada, cuya concentración es función del potencial aplicado.

REFERENCIAS

- [1] T. A. Skotheim, *Handbook of Conducting Polymers*. NewYork, USA, Marcel Dekker, **1986**.
- [2] W. A. Marmisollé, M. I. Florit, D. Posadas, “The coupling between proton binding and redox potential in electrochemically active macromolecules. The example of Polyaniline”. *J. Electroanal. Chemistry*, **707**, **2013**, 43-51.