

INHIBICIÓN DE LA ELECTROOXIDACION DE ÁCIDO ASCÓRBICO SOBRE ORO MEDIANTE POLIPIRROL SOBREOXIDADO

INHIBITION OF ASCORBIC ACID ELECTROOXIDATION ON GOLD BY OVEROXIDIZED POLYPYRROL

Luis Pesetti¹, Clidia R. Abaca¹, Claudio Falivene¹, Jorge O. Zerbino², María G. Sustersic¹

(1) Universidad Nacional de San Luis, Facultad de Ingeniería y Ciencias Económico-Sociales,
Avda. 25 de Mayo 384, C.P 5730 Villa Mercedes, San Luis - Argentina

(2) INIFTA (UNLP, Comisión de Inv. Científicas, Prov. Bs. As. CIC, C.C. 16. Suc. 4, (1900) La Plata - Argentina
(e-mail: maria.sustersic@gmail.com)

Recibido: 24/07/2012 - Evaluado: 11/09/2012 - Aceptado: 03/12/2012

RESUMEN

Para determinar neurotransmisores por electroanálisis existe la dificultad de que el anión ascorbato (presente en altas concentraciones en el cerebro) se oxida a un potencial similar al del neurotransmisor. Para evitar esta interferencia, se recubre el electrodo con una película selectiva de Polipirrol (Ppy) sobreoxidado, que reprime la onda voltamperométrica del ascorbato, observándose sólo la corriente de descarga del neurotransmisor que se desea cuantificar. La polimerización del Pirrol se realiza mediante un barrido voltamétrico escalonado a 0,005 V/seg entre 0,3 y un potencial anódico próximo a 1,0 V (potenciales medidos frente al electrodo reversible de Hidrógeno ERH) en solución buffer. La oxidación de la película de polímero, se lleva a cabo mediante una electrólisis potenciostática a 1,05 V y la sobreoxidación a 1,7 V. La película es estable durante 48 horas de preparada. Luego, pierde gradualmente sus propiedades. Se encuentran las condiciones óptimas para obtener una película de calidad.

ABSTRACT

Electroanalytical determination of neurotransmitters in the brain, presents the difficulty of high anion ascorbate concentration, which oxidized at almost the same potential as the neurotransmitters. To avoid this interference, the electrode is recovered with a selective overoxidized polypyrrol (Ppy) film, which supresses voltammetric ascorbate wave and the discharge current of neurotransmitter is only observed. The Pyrrol polymerization is made with a stepped voltammetric sweep, between 0.3 V and an anodic potential of approximately 1.0 V in a buffer solution at 0,005 V/sec. With potentiostatic electrolysis at 1.05 V (measured vs. reversible hydrogen electrode, RHE) the polymer film is oxidized and it is overoxidized at 1.7 V. During 48 hours, the film remains stable. Then, it slowly losses its properties. The optimum conditions to obtain a good quality film are found in this research.

Palabras clave: neurotransmisores; polímeros conductores; ácido ascórbico; electrodo de oro
Keywords: neurotransmitters; conducting polymers; ascorbic acid; gold electrode

INTRODUCCIÓN

Los polímeros conductores consisten en una larga cadena carbonada con alternancia de enlaces simples y dobles. Se obtiene por síntesis química o electroquímica. Esta última tiene la ventaja de ser más económica, rápida y menos agresiva con el medio ambiente que la síntesis química. El flujo de corriente anódica a través de una disolución que contiene el disolvente, el electrolito y el monómero (pirrol), da lugar a la generación de una película polimérica sobre la superficie. El flujo de corriente a través de la disolución, requiere la presencia de un electrodo, al cual se le aplican barridos de potencial, electrólisis potencioestáticas y galvanostáticas y técnicas de pulsos (Díaz *et al.*, 1979).

El Ppy ha sido intensamente estudiado desde la década de 1970 (Shirakawa *et al.*, 1977). La principal característica de este polímero es que su grado de oxidación puede ser controlado en forma reversible mediante aplicación de una corriente eléctrica y, así, se pueden modular sus propiedades: los cambios de color, (electrocromismo) las variaciones de volumen (músculos artificiales), la inhibición de la permeación de aniones, la conductividad intrínseca del material (Otero, 1999), la emisión luminosa de diodos, el efecto de aditivos, etc. La atracción del Ppy proviene de su alta estabilidad térmica y química, su fácil preparación y la posibilidad de confeccionar derivados con diferentes conductividades. Además, los grados de libertad disponibles para modificar las propiedades químicas y físicas del Ppy por co-polimerización o simplemente por cambio del contraión, abrió la posibilidad de preparar el polímero para distintas aplicaciones. Por ejemplo, en sensores (Marcos *et al.*, 1987) ó como componente en el almacenamiento de carga en baterías de Litio (Otero & Santamaría, 1992; Otero, 1999).

El espesor de la película depende del tratamiento electroquímico al que ha sido sometida. La naturaleza y la concentración de los aniones de dopaje presentan gran efecto en su conductividad y morfología. El crecimiento de las capas se asocia con la incorporación de aniones en la red de carga positiva. En presencia de dodecilsulfato de sodio y con agua como solvente, se forman micelas y el monómero pirrol se disuelve preferentemente en la fase hidrofóbica (Otero, 2003). La influencia del potencial de polimerización sobre las características de la membrana se investigó por medio de diferentes programas de potencial (Christensen & Hammet, 1991). Además, se aplicaron técnicas de Elipsometría (Zerbino *et al.*, 2007) y medidas de ángulo de contacto para analizar la estructura, estabilidad e hidrofobicidad de la película (Otero, 2003). La técnica de ángulo de contacto y las mediciones de la "burbuja cautiva" en contacto con electrodos recubiertos con Ppy, permitieron caracterizar la película en función del potencial electroquímico y del tiempo de potencioestabilización. Usando en contacto con la película "burbujas cautivas" de nitrógeno ó hidrógeno, y de solventes inmiscibles como acetato de etilo o hexano, se pudo analizar los cambios en la interfase electrolito/polímero durante los procesos de electrodo.

La Elipsometría se aplicó *in situ* para caracterizar la velocidad de crecimiento y el electrocromismo de las películas depositadas. Los índices ópticos de la película, $n - ik$, se calcularon en el rango espectral de 405 nm $< \lambda < 580$ nm utilizando la técnica del gradiente. El ajuste de los datos conduce a un índice de refracción, de $1,40 < n < 1,55$, un índice de absorción de $0,07 < k < 0,11$ y un espesor de $10 \text{ nm} < d < 450 \text{ nm}$. Con la adición de dodecilsulfato de sodio, la película muestra una mayor densidad óptica y un mayor espesor, comparando condiciones equivalentes de preparación. La variación de volumen de la película durante el proceso de oxidación depende del método de electrodeposición y de la composición del electrolito (Zerbino *et al.*, 2007; 2010).

A pesar de la enorme cantidad de investigaciones llevadas a cabo sobre polipirrol (Otero *et al.*, 1992), la naturaleza y dinámica de los transportadores de carga continúan siendo controversiales (Otero & de Larreta-Azelain, 1988). En varias publicaciones, los voltamperogramas cíclicos de Ppy se han interpretado en términos de una combinación de procesos faradaicos y de acumulación de carga capacitiva. Uno de ellos, elaborado por Feldberg (1984), sugiere que la oxidación del polipirrol procede en dos etapas: Al cerrar el circuito, pasa una corriente que se asocia con la generación de los transportadores de carga y con un incremento en la capacidad interfacial. A mayores potenciales, la corriente proveniente de la interfase cargada, da lugar a corrientes puramente capacitivas y a una relación carga vs. potencial lineal. Este modelo supone un potencial redox único.

Otra teoría (Shirakawa *et al.*, 1977) describe la película como consistente en cadenas de segmentos conjugados interactuando débilmente y dando lugar a varios potenciales redox. Esto surge de mediciones voltamétricas sobre el electrodo recubierto con Ppy a distintas velocidades de barrido, v . Los registros obtenidos muestran que los picos de corriente obtenidos a potenciales en la zona de corrientes "capacitivas" son proporcionales a la raíz cuadrada de v , lo que evidencia el predominio de procesos no Faradaicos. No obstante, ninguno de los dos modelos explicita la naturaleza de los transportadores de carga. Se sugirió la existencia de dos tipos de transportadores de carga: polarones y bipolarones. Los polarones son cationes radicales simplemente cargados, mientras que los bipolarones tienen doble carga.

Modelos que involucran polarones y bipolarones incluyen aquellos en los cuales la película está dopada con un semiconductor orgánico con bandas bien desarrolladas (Kang *et al.*, 1996), a modelos más químicos los cuales enfatizan la química redox entre especies localizadas sobre la cadena del polímero (Genies *et al.*, 1983; 2003). Las teorías que señalan a los bipolarones como las especies responsables del transporte de carga, surgen de cálculos teóricos (Christensen & Hammet, 1991) los cuales predicen que los bipolarones se extenderían sobre solo 4 o 5 unidades monoméricas de una cadena polimérica.

El Ppy puede ser sintetizado en medio acuoso ó en medio orgánico. La naturaleza del medio electrolítico, así como su acidez, afectan las propiedades eléctricas y mecánicas del polímero. Las soluciones de electrolito se desoxigenan antes y durante los experimentos. En condición de dopado, el Ppy forma una sal con el contra-ión del electrolito utilizado. En esa condición es buen conductor de la electricidad (Díaz *et al.*, 1979).

En este trabajo, la polimerización se realiza mediante un barrido voltamétrico entre límites de potencial especificados y la oxidación mediante una electrólisis potenciostática. Las soluciones de electrolito se desoxigenan antes y durante las experiencias. La sobreoxidación se lleva a cabo con barridos que alcanzan mayores potenciales anódicos que los utilizados en la oxidación. La película es estable durante 48 horas después de preparada. Luego, pierde lentamente sus propiedades. Sobre superficies de oro se preparan películas de Ppy sobreoxidado y se estudian las propiedades inhibitoras para la oxidación del ácido ascórbico en función del potencial al cual se efectúa la polimerización y la sobreoxidación.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Se utilizaron dos celdas de vidrio Pirex, de dos y tres compartimentos respectivamente. La primera se utiliza para recubrir el electrodo de trabajo con Ppy, mientras que la otra para estudiar las propiedades selectivas de la película. Antes del tratamiento electroquímico, se permite la adsorción de pirrol a circuito abierto, durante cinco minutos, a partir de pirrol puro. Luego, se enjuaga el electrodo con la solución buffer de fosfatos (NaH_2PO_4 y $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PO}_4$) de $\text{pH} = 6$, contenida en la celda de dos compartimentos y se realiza la electropolimerización. Dicha celda contiene, además del buffer, pirrol en concentración 0,038 M, mientras que la de tres compartimentos contiene solamente el buffer. El contraelectrodo es una chapa de oro de la misma calidad que el electrodo de trabajo (alambre de oro 99,999 %). El electrodo de referencia es un electrodo reversible de hidrogeno en un compartimento separado del compartimento central. La temperatura de trabajo es de 25°C. La celda se desgasifica con nitrógeno ultrapuro. En estas condiciones, se somete al electrodo de trabajo a un potencial que aumenta en forma escalonada desde 0,3 V hasta un potencial anódico variable, cuyo valor máximo es de 1,15 V. Los escalones tienen 0,005 V de altura y un segundo de duración. Después, durante 20 minutos, se aplica la tensión final (entre 0,95 y 1,15 V) produciendo la oxidación del polímero. Finalmente, se aplican cinco barridos cíclicos entre 0,1 y 1,7 V a una velocidad de 0,1 V/seg, para producir la sobreoxidación. El equipo utilizado es "Laboratorio Electroquímico Volta Lab 10" de "Radiometer Analytical Electrochemical Laboratory".

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las propiedades inhibitoras de la película para el anión ascorbato se muestran en la Figura 1. La curva 1 muestra el registro del electrodo de oro sin recubrimiento en solución buffer de fosfatos que contiene 10^{-4} M de

ácido ascórbico. Se observa un máximo de corriente a 0,65 V, debido a la oxidación del ascorbato. Se extrae el electrodo de la celda electroquímica y se sumerge en pirrol puro para permitir una adsorción a circuito abierto, durante cinco minutos. Luego, y previo enjuague en solución buffer, se lleva el electrodo a la celda de dos compartimentos que contiene el buffer con 0,038 M de Pirrol disuelto. Se realiza el proceso descrito para formar el Ppy. El electrodo de oro recubierto con Ppy, previo enjuague en solución buffer, se lleva a la otra celda que contiene el buffer de fosfatos con el ácido ascórbico 10^{-4} M. Así, se obtiene la curva 2 de la Fig. 1, en la cual se observa la inhibición de la onda de ascorbato. Las densidades de corriente a un potencial de 0.65 V son de $446 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (curva 1) y $23 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (curva 2), lo cual representa una inhibición del 95 %. Con Ppy sobreoxidado se obtiene la curva 3 de la fig. 1. Comparando la densidad de corriente para un potencial de 0.65 V se encuentran valores de $446 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (curva 1, Fig. 1) y $16 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Fig. 1, curva 3), resultando una inhibición de 97 %. Para potenciales mayores que 0,65 V, la inhibición es aún mayor para el Ppy sobreoxidado.

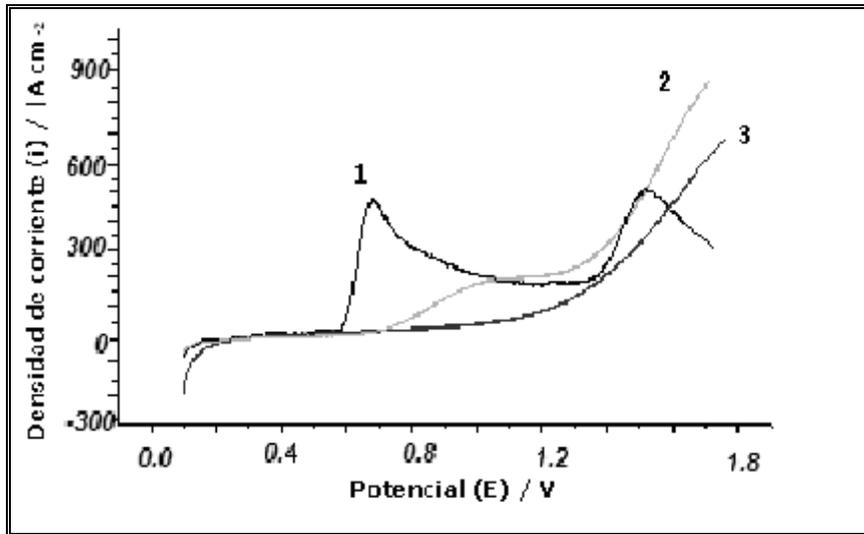


Fig. 1: Curvas: 1- Electrodo de oro en solución Buffer y ácido Ascórbico 10^{-4} M. 2- Electrodo de oro con recubrimiento de Ppy oxidado. 3- Electrodo de oro con recubrimiento de Ppy sobreoxidado. 25°C , 0,1 V/seg.

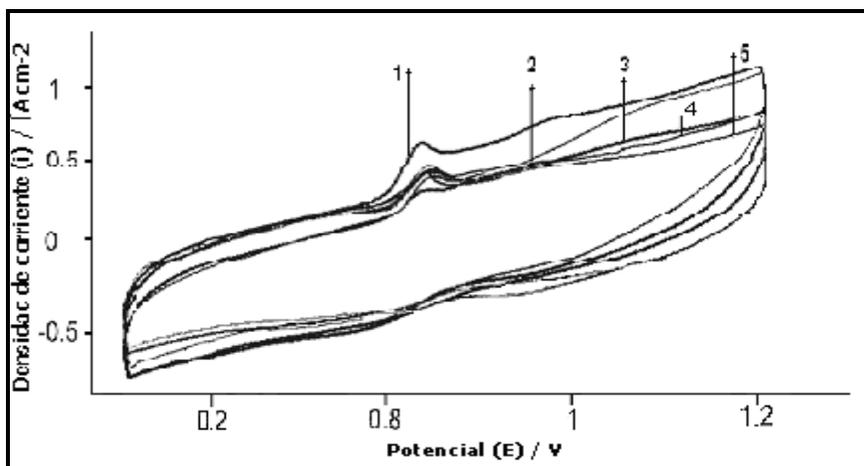


Fig. 2: Curvas: 1- Potencial de oxidación, $E_a=0,95$ V; 2- $E_a=1,00$ V; 3- $E_a= 1,15$ V; 4- $E_a=1,10$ V; 5- $E_a= 1,05$ V. Acido ascórbico 10^{-5} M en solución buffer. Película sobreoxidada después de la oxidación. 25°C , 0,1 V/seg

En la Figura 2 se muestra la influencia del potencial de oxidación de la película. Como se describe previamente, aumentando el potencial mediante escalones de 0,05 mV, desde 0,3 V hasta un potencial anódico variable, se realiza la polimerización. Al máximo potencial se mantiene el electrodo durante 20 min para completar la oxidación. Se observa en la figura que la tensión de oxidación óptima es de 1,05 V.

Un registro voltamperométrico del electrodo de oro sin recubrimiento y en ausencia de ácido ascórbico se observa en la curva 1 de la Fig. 3. El mismo registro obtenido en presencia de ácido ascórbico se muestra en la curva 2 de la Fig. 3. Luego de recubrir el electrodo con Ppy sobreoxidado, se coloca en la celda con ácido Ascórbico 10^{-4} M y se realiza el voltamperograma (curva 3, Fig. 3), observándose el efecto inhibitor de la película sobre el pico del ascorbato. El electrodo de oro recubierto de la película de Ppy se deja sumergido en solución buffer durante 24, 48 y 72 horas. Luego, se realizan en cada caso barridos con solución nueva de buffer y ácido Ascórbico 10^{-4} M, obteniéndose las curvas 4, 5 y 6 respectivamente.

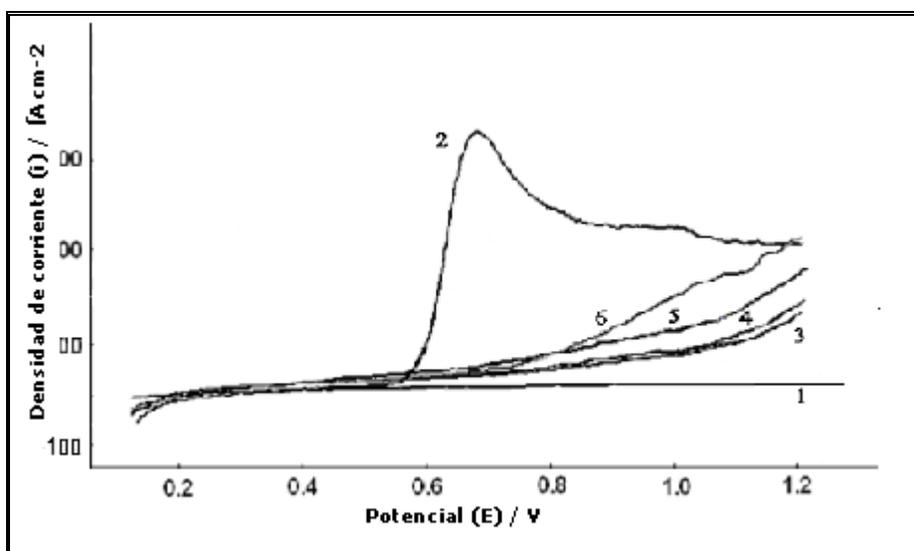


Fig. 3: 1- Registro del electrodo de oro sin recubrimiento en solución Buffer sin ácido ascórbico. 2- Lo mismo que 1, pero con ácido Ascórbico 10^{-4} M. 3- Lo mismo que 3, pero con recubrimiento de Polipirrol sobreoxidado. 4, 5 y 6, lo mismo que 3- pero luego de 24, 48 hs y 72 horas en solución buffer a circuito abierto.

CONCLUSIONES

De lo expuesto se muestra que la película de mejor calidad es aquella cuya oxidación se produce a 1,05 V y que, además, experimenta el tratamiento de sobreoxidación. El hecho de disminuir la conductividad del polímero con el tratamiento de sobreoxidación, disminuye la cantidad de portadores de carga positiva (polarones y bipolarones) y favorece el influjo de aniones y de solvente. El aumento de cargas negativas produce repulsión de aniones tales como el anión ascorbato y aumenta la afinidad del polímero por los cationes, en general. En este caso, se trata de cationes de amonio, forma en la cual se encuentran las monoaminas que juegan el papel de la neurotransmisión al pH de trabajo.

AGRADECIMIENTOS

La Universidad Nacional de San Luis y la FICES han subsidiado este trabajo. M.G. Sustersic es miembro de la Carrera de Investigador del CONICET y J.O. Zerbino de la CIC de la Prov. de Bs. As.

REFERENCIAS

1. Christensen P.A. & Hamnett A. (1991). In situ spectroscopic investigations of the growth, electrochemical cycling and overoxidation of polypyrrole in aqueous solution. *Electrochim. Acta*, *36* (8), 1263-1285.
2. Diaz, A.F., Kanazawa, K.K. & Gardini, G.P. (1979). *Electrochromic Properties of Solid Polymer Electrolyte*. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, *14*, 635-636.
3. Feldberg S.W. (1984). Reinterpretation of Polypyrrole electrochemistry. Consideration of capacitive currents in redox switching of conducting polymers. *J. of the Am. Chem. Soc.*, *106* (17), 4671-4674.
4. Genies, E., Bidan, G., & Diaz, F. (1983). Spectroelectrochemical study of polypyrrole films. *J. Electroanal. Chem.*, *149*, 101-113.
5. Genies, E.M., Bidan, G. & Díaz, A.F. (2003). Chemical Biological Sensors Based on Advances in Conducting Electroactive Polymers. *Microchimica Acta*, *143*, 2-3.
6. Marcos, M.L., Rodríguez, I. & González, J. (1987). Polímeros Conductores: Síntesis, Propiedades y Aplicaciones Electroquímicas. *Electrochim. Acta.*, *32*, 1453-1454.
7. Otero, T.F., Angulo, E., Rodríguez, J. & Santamaría, C. (1992). Electromechanical Properties from a Bilayer: polypyrrol/non-conducting and flexible material. Artificial muscle. *J. Electroanal. Chem.*, *341*, 369-375.
8. Otero, T.F. (1999). Modern aspects of electrochemistry, conducting polymers, electrochemistry and biomicking process. Publisher, Kluwer Academic, pp. 307-434.
9. Otero, T.F. (2003). Polímeros conductores: síntesis, propiedades y aplicaciones electroquímicas. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, *4* (4), 1-50
10. Otero, T.F. & de Larreta-Azelain, E. (1988). Electrochemical Generation of Polithiophene films on platinum Electrodes. *Polymer*, *29*, 1522-1527
11. Otero, T.F. & Santamaría, C. (1992). Kinetics of the polypyrrol electrogeneration from aqueous solution. An ex situ and microgravimetric study. *Electrochim. Acta*, *37*, 297-307.
12. Shirakawa, H., Louis, E.J., Mac Diarmid, A.G., Chiang, C.K. & Heeger, A.J.(1977). Chemical reactions of the conducting polymer (3,4-ethylene dioxythiophene) and alcohols. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, *16*, 578-579.
13. Kang, T-F., Shen, G-L. & Yu, R-Q. (1996). Potentiometric pH sensors based on chemically modified electrodes with electropolymerized metal-tetraaminophthalocyanine. *Talanta*, *43*, 2007-2013.
14. Zerbino, J.O., Pesetti, L.H. & Sustersic, M.G. (2007). Electrochemical and ellipsometric study of polypyrrol films in solutions containing ascorbic acid. *J. of Molecular Liquids*, *131-132*, 185-189.
15. Zerbino, J.O., Falivene, C., Maltz, A. & Sustersic, M.G. (2010). Películas de polipirrol electropolimerizadas en presencia de dodecilsulfato de sodio. *Avances en Ciencias e Ingeniería*, *1* (4), 23-32.