

INFORME PERIODO 2013-2014

1. APELLIDO: Svartman

NOMBRES: Esther Lea

TITULOS: Dra. en Ciencias Químicas. Orientación Química Orgánica

E-mail: esvartman@inifta.unlp.edu.ar

2. OTROS DATOS

INGRESO: Categoría: Profesional Adjunto; período: 12/1993 - 06/2004

ACTUAL: Categoría: Profesional Principal; período: 06/2004 - actual

3. PROYECTOS DE INVESTIGACION EN LOS CUALES COLABORA

Programa de Incentivos al docente investigador-UNLP

- *Fisicoquímica de compuestos orgánicos con aplicación en química fina.* Proyecto tetra-anual. (Programa de Incentivos-UNLP). Proyecto 11/I133. Directora: M.V.Mirífico. Período: 01/01/2008-31/12/2011. (En el año 2012 la UNLP depositó la cuota del subsidio correspondiente al año 2011)
- *Fisicoquímica de compuestos orgánicos de interés académico y/o con conocidos o probables usos.* Proyecto tetra-anual. (Programa de Incentivos-UNLP). Proyecto 11/I162. Directora: M.V.Mirífico. Período: 01/01/2012–31/12/2015.

CONICET

- *Química sustentable: heterociclos nitrogenados como precursores electrosintéticos y como inhibidores de corrosión.* (CONICET, resolución 3127/07, PIP: 112-200901-00847). Directora: M.V.Mirífico. Período: 2010-2012. (En Agosto 2013 CONICET depositó la última cuota del subsidio, a la fecha continua en etapa final de ejecución)
- *Química sustentable: heterociclos nitrogenados como precursores electrosintéticos y como inhibidores de corrosión.* CONICET-Proyecto de investigación plurianual PIP 2013-2015 GI). Monto total solicitado: \$ 78.500. (Titular: M. V. Mirífico). Presentado en CONICET el 25-09-2012. Proyecto aprobado: 14-11-2013. RD 20131114-4316. Código del proyecto: 112 20120100663 CO. A la fecha (26/08/2014) no está en ejecución.

4. DIRECTOR

Apellido y Nombre: Mirífico María Virginia

Cargo que ocupa: Investigadora Independiente CONICET. Profesora Titular Ordinaria D/Exclusiva,
Facultad de Ingeniería, UNLP. Programa de Incentivos – UNLP: Categoría 1.

Ciudad: La Plata Código Postal: 1900 Provincia: Buenos Aires Tel: 0221-425-7430

5. INSTITUCION DONDE DESARROLLA LOS TRABAJOS, SUBSIDIADOS POR LA CIC

Nombre: INIFTA (Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas)

Dependiente: Dpto. de Química – Facultad de Cs. Exactas – UNLP. CONICET- CCT La Plata.

Dirección: Diagonal 113 e/ 63 y 64, s/Nro.

Ciudad : La Plata Código Postal 1900 Provincia: Buenos Aires Tel: 0221-425-7430

6. INSTITUCION DONDE DESARROLLA LA TAREA DOCENTE U OTRAS

Nombre: ---

Dependiente: ---

Dirección: Calle --- N° ---

Ciudad: --- Cod.Postal: ---- Prov: ---- Tel: ---

Cargo que ocupa: ---

7. EXPOSICION SINTETICA DE LA LABOR DESARROLLADA EN EL PERIODO:

8/2013-8/2014

Tema 1: ELECTROOXIDACION PARCIAL DE PIRENO

1. Introducción

En el período 8/2013 a 8/2014 continué con la investigación de los potenciales usos de la película oligomérica sólida, dorada, semiconductor (conductividad eléctrica $4 \times 10^{-4} \Omega \text{cm}^{-1}$) y electroactiva adherida sobre el ánodo de Pt y que denominamos **OP/OPox** (oligopireno y sus correspondientes compuestos oxidados: dipireno, oligopireno (C6), oligopireno con grupos carbonilo: pirenodiona, tripirenotetraona, y otros compuestos aún no identificados). La película se formó ¹⁻⁴, al llevar a cabo la electrooxidación de Pireno (**P**) en solución de la mezcla de solventes acetonitrilo-(20M) agua a un potencial aplicado $E_{apl} = +1,4V$ vs. ecs. Los conocimientos que hasta ahora habíamos obtenido sobre la película depositada electroquímicamente sobre el electrodo de trabajo nos indujeron a pensar que podría ser utilizada para proteger de la corrosión a metales no nobles sobre los cuales pueda depositarse, y que el electrodo modificado con la película adherida podría presentar actividad catalítica o ser empleado como sensor.

Es conocido que los métodos electroquímicos para generar un material polimérico depositado sobre un metal presentan ciertas ventajas: simplicidad y flexibilidad de los sistemas experimentales, versatilidad con respecto al metal a ser recubierto, las propiedades físicas de las películas y la posibilidad de cubrir áreas de difícil acceso ^{5,6,7,8,9}.

En principio, cualquier material electroconductor, metálico o no metálico, puede ser recubierto por vía electroquímica. Sin embargo, algunos autores ⁶ indican que no es fácil preparar polímeros conductores, por métodos electroquímicos, sobre metales oxidables. Estos metales se oxidan y disuelven antes de que se alcancen los valores de potencial a los cuales se produce la polimerización del monómero. Este proceso de disolución del soporte metálico dificulta la formación del polímero. Sin embargo, si en el medio tiene lugar una transformación de la superficie del electrodo por la formación de una capa de pasivación, el proceso es

viable. Este comportamiento es lo que ocurre cuando se trabaja, en soluciones acuosas, con Fe en ácido oxálico y con Cu en ácido oxálico, debido a la formación del oxalato correspondiente (de $\text{Fe}^{(+2)}$ o de $\text{Cu}^{(+2)}$ sobre la superficie de los electrodos de hierro¹⁰ o de cobre¹¹.

En el periodo ahora informado se buscó encontrar las condiciones electroquímicas en las cuales se produzca una pasivación parcial del metal ensayado (Cu y acero SAE-1010) en el medio acetonitrilo- agua (20M), y así disminuya la disolución del electrodo, haciendo posible la electropolimerización de **P** en la superficie del metal.

2. Experimental

Pireno: Aldrich, se purificó por recristalización desde etanol caliente. La pureza se controló por cromatografía en capa fina (CCF) y punto de fusión (PF: 148,0-148,5°C; PF^{lit}¹²: 150°C).

Voltametría cíclica (VC): Se empleó una celda de vidrio Pyrex de un compartimiento, con entrada y salida de gases, como electrodos de trabajo (EsT) se usaron **un disco de Pt encapsulado en teflón** (área circular expuesta: 0,074 cm²), un **alambre de Pt** (altura: 1,2 mm; diámetro: 0,5 mm), un **disco de Cu encapsulado en teflón** (área circular expuesta: 0,125 cm²), y un **disco de acero SAE-1010 encapsulado en teflón** (área circular expuesta: 0,0314 cm²). Como contra electrodo (CE) se usó una chapa de Pt de gran área superficial, y como ER el ecs.

El **ET disco de Pt** se pulió con alúmina (0,5µm), se lavó con abundante agua y con ayuda de ultrasonido inmediatamente antes de cada experiencia.

El **ET alambre de Pt** se limpió enjuagando con agua y posteriormente quemándolo a la llama y enjuagando nuevamente con agua.

El **ET disco de Cu** se desbastó y pulió realizando la secuencia de operaciones con los siguientes materiales: lija al agua de granulometría 1200, pasta diamantada (6µ, tipo M) alúminas (1,0µ y 0,3µ), después de cada etapa se enjuagó con abundante agua y con ayuda de ultrasonido (30 s, 2 veces), se secó con papel de filtro y se usó inmediatamente. La superficie se observó brillante aunque no tipo espejo.

El **ET disco de acero SAE-1010** se pulió realizando la secuencia de operaciones con los siguientes materiales: lija al agua de granulometría 400, 600, 1000, luego se enjuagó con abundante agua y con ayuda de ultrasonido (30 s, 2 veces), con acetona y ayuda de ultrasonido (5 min) y finalmente con agua y ultrasonido (30s), se secó con papel de filtro y se usó inmediatamente. La superficie se observó brillante aunque no tipo espejo.

Diferentes procedimientos seguidos para alcanzar la pasivación de electrodo de Cu.

1- EL ET de Cu se pulió como se indicó arriba y luego se lo intentó pasivar agregando ácido oxálico sólido al medio electrolítico (ACN-20M agua (S) + 0,3M NaClO₄ (ES)) pero el ácido orgánico no se solubilizó en el medio electrolítico.

2- Se intentó pasivar el ET de Cu agregando al solvente **S-ES** ácido oxálico, como pasivante y como electrolito soporte, pero la conductividad eléctrica del medio electrolítico no fue suficiente como para avanzar con las experiencias.

3- El ET de Cu se acondicionó como se describió arriba y se sometió a tres barridos sucesivos utilizando la técnica **VC** en solución acuosa 0,3M de ácido oxálico, a dos velocidades de barrido de potencial diferentes ($v_b = 4$ y 50 mV/s).¹¹

4- El ET de Cu acondicionado se sumergió en el electrolito (**S-ES**) conteniendo **5mM de o-fenantrolina**. Se realizaron 10 barridos a v_b : 10mV/s partiendo de -0,3; -0,2; y 0,0 V llegando en todos los casos hasta +1,4V.

5- El ET de Cu pulido se sumergió en el electrolito (**S-ES**) conteniendo **14,8 mM de tiourea**¹³ durante 75 min. Se realizaron 1, 2 o 3 barridos a v_b : 10mV/s entre E_{rep} : -0,3V llegando en todos los casos hasta +1,4V.

Diferentes procedimientos seguidos para alcanzar la pasivación del ET disco de acero SAE-1010.

1- Se pulió el ET de acero como se indicó arriba, luego se sumergió en **solución acuosa de ácido nítrico 11 %** durante diversos tiempos: 15 min; 30 min; 2,5 horas.

2- El ET de acero acondicionado se sumergió en **solución acuosa de molibdato de amonio**¹⁴ 0,096M, y se realizó una pasivación potencioestática a +0,5V (vs ecs) en la misma solución acuosa durante 60 min.

Polimerización de P sobre ET disco de acero SAE-1010 pasivado según el procedimiento 2-.

El **OP/OPox** se generó por parada de potencial a $E_{apl} = +1,4V$, durante $t = 60$ s, en solución de $[P] = 3,30mM$ en el sistema **S-ES**.

Curvas de polarización potenciodinámica anódica (CPPA).

Se midieron curvas de polarización en las siguientes condiciones: $v_b = 5mV/s$; **límites de potencial usados**: -0,6V y -0,4V para el ET limpio (blanco) y para el ET modificado con la película de **OP/OPox**. Estos experimentos se llevaron a cabo empleando los siguientes materiales y condiciones operativas:

Celda:

La misma que la usada para los experimento **VC**.

Electrodos:

ER: ecs

CE: Pt chapa

EsT:

1- Acero SAE-1010 pulido (**SAE-1010**)

2- Acero SAE-1010 pulido y pasivado según procedimiento 2- (**SAE 1010/MoO₄⁻**)

- 3- Acero SAE-1010 pulido y pasivado según procedimiento 2- con **OP/OPox** depositado (**SAE-1010/ MoO₄⁻** /**OP/OPox**)

Solvente-ES:

1- ácido sulfúrico 0,5M

2- S-ES

En todos los experimentos electroquímicos realizados en el período informado se empleó como medio electrolítico **S-ES**, y se trabajó a temperatura ambiente (20 ± 1)°C.

En todos los procedimientos, para la preparación de soluciones y para la limpieza y acondicionamiento de los electrodos se usó agua bidestilada y desionizada por el sistema MilliQ.

Formación de la película de OP/OPox sobre el ET de Pt

En el informe anterior se presentaron algunos voltamperogramas cíclicos típicos medidos en *Solvente*: ACN-20M agua, *Electrolito soporte*: 0,3M NaClO₄; *Límites de potencial*: -0,80 V a +1,13 V y -0,80 V a +1,40 V, ciclado continuo (10 ciclos; $v_b = 200 \text{ mVs}^{-1}$). Entre los límites de potencial anódico indicados arriba se observó el crecimiento de la película del polímero (**OP** y/u **Opox**, según el límite de potencial anódico) sobre el electrodo de trabajo.

En este período se continuaron depositando electroquímicamente películas **OP/OPox** sobre el ánodo de Pt en el medio electrolítico **S-SE** por ciclado continuo, pero a diferentes velocidades de barrido de potencial (**VC**, 10 ciclos, $v_b = 50 - 1000 \text{ mVs}^{-1}$, entre diferentes límites de potencial catódico y como límite de potencial anódico +1,40 V), a fin de estudiar (**VC**) la estabilidad de las mismas y avanzar en la investigación de sus potenciales aplicaciones.

3-Resultados y Discusión

Estabilidad de la película de OP/OPox

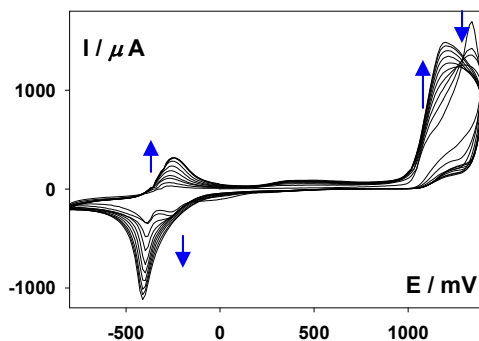
La electrooxidación de **P** en el medio electrolítico **S-ES** usando como ET un **alambre de Pt** o un **disco de Pt** hasta el límite de potencial anódico +1,40 V y la posterior reducción hasta el límite de potencial catódico -0,80 V dio como resultado la formación de una película que quedó depositada sobre el ánodo cuyos componentes principales son los derivados oxidados de **OP** (**OPox**) y como componente minoritario se identificó oligopireno (**OP**). (ver Informes 2011-2012 y 2012-2013).

Se realizaron estudios **VC** utilizando el electrodo de Pt modificado con la película **OP/Opox**.

Película depositada sobre Pt por ciclado continuo en diferentes condiciones operativas.

Ciclado continuo (10 ciclos, VC , v_b 200 mV/s) entre los límites de potencial: -0,80V y +1,40V (**Figura 1:**

Figura 1. Formación de la película de **OP/OPox** entre -0,80V y +1,40V en solución de $[P] = 3,26mM$ en **S-ES** (ACN - 20M agua - 0,3M $NaClO_4$, $v_b=200mV/s$. **ET: Pt alambre**



Luego de su preparación, el electrodo alambre de Pt modificado se sumergió en **S-ES** libre de monómero y se registraron $VsCs$ de reducción consecutivos entre -0,80V y +0,80V, partiendo desde el potencial de reposo del sistema ($R_{reposito} = -0,005 V$) (ejemplos típicos se muestran en **Figuras 2, 3 y 4**). La observación es la misma que la llevada a cabo con electrodo de **Pt disco** (ver Informes 2011-2012, 2012-2013), la película es estable en 120 ciclos (*mostrados hasta 90 ciclos*) llevados a cabo en etapas de a 10 ciclos cada una. Las intensidades de corriente de los picos de reducción-oxidación (cupla **Q/HQ**) necesitan de numerosos ciclos para alcanzar valores constantes (a diferencia del comportamiento observado sobre Pt disco), se observa un aumento en las intensidades de corriente de la cupla **Q/HQ** a medida que aumenta el número de ciclos consecutivos, llegando finalmente a valores constantes (en el ejemplo mostrado en las **Figuras 2-4** la intensidad de corriente se estabilizó a partir del barrido 81 y se verificó que se mantiene constante hasta 300 barridos (no se avanzó más en los barridos cíclicos). En el electrodo de **Pt disco** las intensidades de corriente correspondientes a la cupla **Q/HQ** se estabilizaban luego del décimo voltograma cíclico de reducción-oxidación.

Figura 2. Ciclos 1 a 10 de película obtenida en solución con $[P]= 3,26mM$ (obtenida según **Figura 1**) en **solvente-ES** libre de monómero, $v_b= 200mV/s$. **ET: Pt alambre**

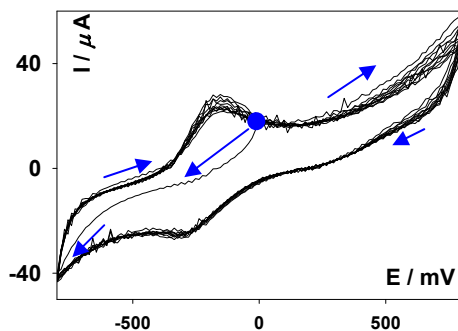


Figura 3. ciclos 11 a 20 de película obtenida en solución con $[P] = 3,26mM$ (obtenida según **Figura 1**) en **solvente-ES** libre de monómero, $v_b= 200mV/s$. **ET: Pt alambre**

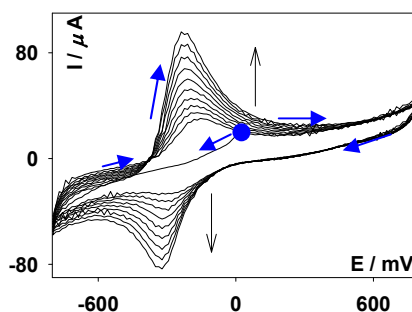
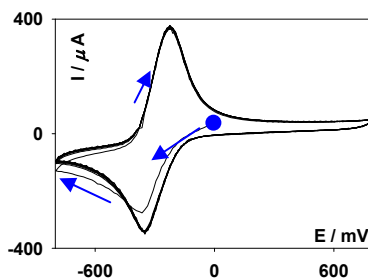


Figura 4: Ciclos 81 a 90 de la película obtenida en solución con $[P]= 3,26mM$ (obtenida según **Figura 1**) en **solvente-ES** libre de monómero, $v_b = 200mV/s$. **ET: Pt alambre**



También se investigó la estabilidad de la película obtenida en las condiciones operativas de la **Figura 1** sometiendo la misma a los siguientes ensayos de voltametría cíclica sucesivos (i-. En los mismos se modificó: *solvente, electrolito soporte* y, se llevaron a cabo en *solución electrolítica naturalmente aireado y desoxigenada* por burbujeo de nitrógeno.

i) 10 ciclos en agua-0,3M NaClO₄ (*electrolito desoxigenado* por burbujeo previo de N₂, 15 min), entre -0,8V y +0,8V, v_b : 200mV/s.

ii) Dos ciclos en agua-0,3M NaClO₄ (*electrolito naturalmente aireado*, sin previo burbujeo de N₂) entre -0,8V y +0,8V, $v_b = 200mV/s$.

iii) Un ciclo en agua-0,3M NaClO₄ (*electrolito naturalmente aireado*, sin previo burbujeo de N₂) entre -1,0V y +1,0V, $v_b = 200mV/s$.

iv) Un ciclo en agua-0,3M NaClO₄ (*electrolito naturalmente aireado*, sin previo burbujeo de N₂), entre -1,0V y +1,4V, $v_b = 200mV/s$.

v) Un ciclo en agua-0,3M NaClO₄ (*electrolito naturalmente aireado*, sin previo burbujeo de N₂), entre -0,8V y +0,8V, v_b = 200mV/s.

vi) Un ciclo en agua-0,3M NaCl (*electrolito naturalmente aireado*, sin previo burbujeo de N₂), entre -0,8V y +0,8V, v_b = 200mV/s. **Disminuyen las Ipico**

vii) Dos ciclos en agua-0,3M NaCl (*electrolito naturalmente aireado*, sin previo burbujeo de N₂), entre -0,8V y 0,8V, v_b = 200mV/s. **Disminuyen las Ipico**

viii) Un ciclo en agua-0,3M NaClO₄ (*electrolito naturalmente aireado*, sin previo burbujeo de N₂), entre -0,8V y +0,8V, v_b = 200mV/s. **Aumentan Ipico**

ix) Luego se guarda el electrodo de Pt cubierto con la película (ver *experimento viii*) durante un mes y se registran:

ix.1) Dos ciclos en S-ES (*electrolito desoxigenado* por burbujeo previo de N₂, 15 min), entre -0,8V y +0,8V, v_b = 200mV/s. **Se recuperan los valores de Ipico**

ix.2) Diez ciclos en S-ES (*electrolito naturalmente aireado*, sin previo burbujeo de N₂), entre -0,8V y +0,8V, v_b = 200mV/s. **Valores de Ipico estables**

ix.3) Diez ciclos en S-ES (*electrolito naturalmente aireado*, sin previo burbujeo de N₂), entre -0,8V y +0,8V, v_b = 200mV/s. **Valores de Ipico estables**

ix.4) Tres ciclos en en agua-0,3M NaCl (*electrolito desoxigenado* por burbujeo previo de N₂, 15 min), entre -0,8V y +0,8V, v_b = 200mV/s. **Valores de Ipico se reacomodan disminuyendo su intensidad.**

ix.5) Diez ciclos en S-ES (*electrolito desoxigenado* por burbujeo previo de N₂, 15 min), entre -0,8V y +0,8V, v_b = 200mV/s. **Valores de Ipico se reacomodan disminuyendo su intensidad debido al N2**

ix.6) Diez ciclos en S-ES entre -0,8V y 0,8V, v_b: 200mV/s (*electrolito naturalmente aireado*, sin previo burbujeo de N₂). **Se recuperan los valores de Ipico al no burbujear N2**

ix.7) Diez ciclos en S-ES (*electrolito naturalmente aireado*, sin previo burbujeo de N₂), (*electrolito naturalmente aireado*, sin previo burbujeo de N₂), entre -0,8V y +0,8V, v_b= 200mV/s. **Se siguen recuperando los valores de Ipico al no burbujear N2**

ix.8) Diez ciclos en S-ES (*electrolito naturalmente aireado*, sin previo burbujeo de N₂), entre -0,8V y +0,8V, v_b = 200mV/s. **Se recuperan los valores de Ipico.**

ix.9) Diez ciclos en S-ES (*electrolito desoxigenado* por burbujeo previo de N₂, 15 min), entre -0,8V y +0,8V, v_b = 200mV/s.

ix.10) Diez ciclos en agua-0,3M NaCl (*electrolito desoxigenado* por burbujeo previo de N₂, 15 min), entre -0,8V y +0,8V, v_b = 200mV/s. **Desaparecen los picos.**

ix.11) Veinte ciclos en S-ES (*electrolito naturalmente aireado*, sin previo burbujeo de N₂), entre -0,8V y +0,8V, v_b = 200mV/s. **Se van recuperando los valores de Ipico**

ix.12) Veinte ciclos en S-ES (*electrolito naturalmente aireado*, sin previo burbujeo de N₂), entre -0,8V y +0,8V, v_b = 200mV/s. **Se van recuperando los valores de Ipico**

ix.13) Veinte ciclos en S-ES (*electrolito naturalmente aireado*, sin previo burbujeo de N₂), entre -0,8V y +0,8V, v_b = 200mV/s. **Se van recuperando los valores de Ipico**

ix.14) Veinte ciclos en **S-ES** (*electrolito naturalmente aireado*, sin previo burbujeo de N_2), entre $-0,8V$ y $+0,8V$, $v_b = 200mV/s$. Se van recuperando los valores de **Ipico**

ix.15) Diez ciclos en **S-ES** (*electrolito naturalmente aireado*, sin previo burbujeo de N_2), entre $-0,8V$ y $+0,8V$, $v_b = 200mV/s$. Se van recuperando los valores de **Ipico**

ix.16) Diez ciclos en **S-ES** (*electrolito desoxigenado* por burbujeo previo de N_2 , 15 min), entre $-0,8V$ y $+0,8V$, $v_b = 200mV/s$. Los picos van desapareciendo

ix.17) Diez ciclos en **S-ES** (*electrolito desoxigenado* por burbujeo previo de N_2 , 15 min), entre $-0,8V$ y $+0,8V$, $v_b = 200mV/s$. Desaparecen los picos.

ix.18) Diez ciclos en **S-ES** (*electrolito naturalmente aireado*, sin previo burbujeo de N_2), entre $-0,8V$ y $+0,8V$, $v_b = 200mV/s$. Se recuperan los valores de **Ipico**

ix.19) Diez ciclos en **S-ES** (*electrolito desoxigenado* por burbujeo previo de N_2 , 15 min), entre $-0,8V$ y $+0,8V$, $v_b = 200mV/s$. Valores de **Ipico** se reacomodan disminuyendo su intensidad

Observaciones sobre los resultados de los ensayos sucesivos, medidos por VC, sobre estabilidad de la película

Las medidas por **VC** indicarían un reacomodamiento (debido a diferentes posibles fenómenos, como por ejemplo inclusión/exclusión del solvente, cambios en la rugosidad superficial, intercalación de anión del electrolito soporte) de la película al modificar el medio electrolítico. Las intensidades de corriente de picos (**Ipico**) catódico y anódico de la cupla centrada a ca. $-0,3V$, asignada al sistema quinona/hidroquinona (**Q/HQ**), varían en este reacomodamiento, con una disminución de los valores de **Ipico** al sacarla del medio **S-ES** e introducirla en los medios $NaClO_4$ $0,3M$ en agua y $NaCl$ $0,3M$ en agua, ambos en ausencia del solvente orgánico.

La película depositada sobre la superficie del ET de Pt no se altera al ser almacenada durante un mes a la atmósfera, sin ser sumergida en ningún solvente, observándose que recupera los valores de **Ipico** de la cupla centrada a ca. $-0,3V$ al ser sumergida en el medio **S-ES**.

Cuando se la introduce en el medio electrolítico usado para la formación de la misma recupera los valores de las **Ipico** de la cupla centrada a ca. $-0,3V$ y se estabiliza como se muestra en la **Figura 4**.

La película depositada sobre la superficie del ET de Pt se altera al burbujear N_2 , observándose que recupera los valores de **Ipico** de la cupla centrada a ca. $-0,3V$ cuando se quita el burbujeo.

Formación de la película de OP/OPox sobre el ET de Cu

Empleo de la película generada por electrooxidación parcial de P como protectora de metales frente a la corrosión: Protección de cobre

El objetivo de esta parte de la investigación fue preparar una película protectora de la corrosión sobre un ánodo metálico de cobre^{15, 16}. Se llevaron a cabo las siguientes experiencias:

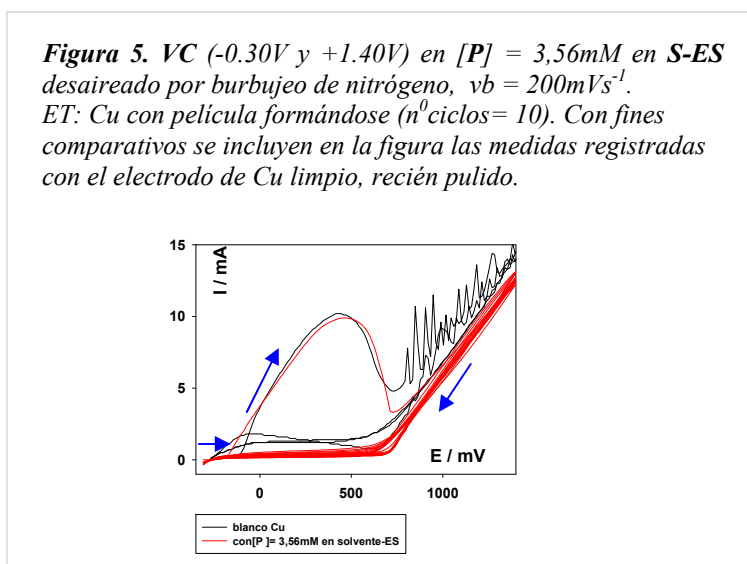
Primer experimento

Formación de la película de OP/OPox por electrooxidación de P en solución de S-ES sobre Cu pulido

Se ensayó la formación de la película de **OP/OPox** sobre Cu pulido, siguiendo la metodología aplicada para el metal Pt. En la **Figura 5** se muestran las condiciones experimentales y los resultados obtenidos. Se comparan los **VsCs** para Cu en el medio electrolítico **S-ES** conteniendo el monómero **P** en solución y para Cu en el electrolito **S-ES**, en ausencia de **P** (*ensayo blanco*).

Segundo experimento.

Comportamiento de Cu/OPox en solvente-ES libre de P. El electrodo de Cu se retiró de la solución con **P**, se lavó con agua y se introdujo en otra solución de *solvente-ES*, sin **P**. El **VC** registrado resultó similar al medido para Cu limpio inmerso en el mismo *solvente- ES*



Tercer experimento

Formación película OP/OPox sobre Cu pulido en solución de P en S-ES-ácido oxálico

Siguiendo un procedimiento tomado de la literatura¹⁰ que emplea como solvente agua y como electrolito soporte ácido oxálico se intentó formar la película polimérica en presencia de ácido oxálico, empleando como medio electrolítico **S-ES**, pero los resultados no fueron satisfactorios.

Se planificó otro procedimiento que consistió en pasivar primero el metal y empleando el electrodo ya pasivado formar la película polimérica. Se están llevando a cabo las primeras pruebas, que se detallan abajo.

Resultados obtenidos con electrodo de Cu pasivado

Se realizó primero la pasivación de Cu con solución acuosa 0,3M de ácido oxálico (ver *Parte experimental, Pasivación de Cu, inciso 3*). Se logró un buen resultado y se observó una disminución en la corriente de pico de disolución de cobre. **Figura 6**

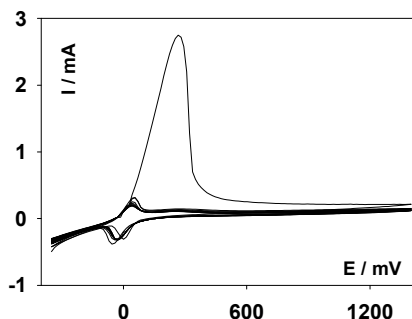


Figura 6: Pasivación de Cu en solución acuosa de ácido oxálico 0,3M. Voltametría cíclica, a) nciclos: 10; $v_b = 50\text{mVs}^{-1}$.

El electrodo pasivado se introdujo en S-ES y se registró un voltagrama. Se observó que el electrodo de Cu-pasivado presenta el mismo comportamiento que el de Cu limpio-sin pasivar (el voltagrama registrado es similar al mostrado en la **Figura 5**). Este resultado indica que la película pasivante lograda en medio acuoso con ácido oxálico, no es estable en el medio electrolito S-ES, en ausencia del ácido orgánico, empleado para la formación de la película **OP/OPOx**.

Los intentos de pasivar Cu como se indicó en Parte experimental, **Pasivación de Cu, ítem 4), 5)** tampoco resultaron efectivos. Además de ello se observó, en todos los casos anteriores, en este S-ES, a partir de +1V, que un sólido blanco crecía sobre el electrodo y posteriormente se desprendía hacia la solución.

Formación de la película OP/OPOx sobre el ET: c)Acero SAE-1010

Resultados obtenidos con electrodo de acero SAE-1010 pasivado

*** Pasivación de electrodo disco de acero SAE-1010 por el procedimiento 1-, con HNO_3**

La superficie del metal, que se observaba brillante, quedó oscura en todos los casos. Cuando el tiempo de inmersión fue $t = 2,5$ h, el electrodo no fue estable y desprendió una opalescencia oscura en la solución. Los ensayos de voltamperometría cíclica en S-ES utilizando estos electrodos presentan corriente nula indicando que se ha formado una fase no conductora sobre el acero. Similar comportamiento se observó en los ensayos llevados a cabo en el electrolito S-ES conteniendo **P** en solución.

*** Pasivación de electrodo disco de acero SAE-1010 por el procedimiento 2-, con molibdato de amonio**

Se registraron CsPPA para el electrodo de acero SAE-1010 limpio, pasivado con molibdato de amonio, y pasivado y cubierto con la película de **OP/OPOx** (ver parte experimental), en ácido sulfúrico 0,5M (**Figura 7**). Se compararon los VsCs para los tres electrodos (ver parte experimental) medidos en S-ES entre 0V y +1,4V a $v_b = 100\text{mVs}^{-1}$ (**Figura 8**).

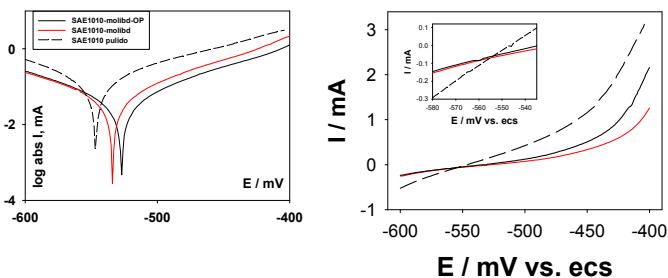


Figura 7: Curva de polarización potenciodinámica anódica de acero-SAE1010/MoO₄(NH₄)₂/OPox (OPox obtenido a Eapl: +1,4V; t: 60s) en 0,5M H₂SO₄. Erep: -0,53V. vb = 5 mV/s

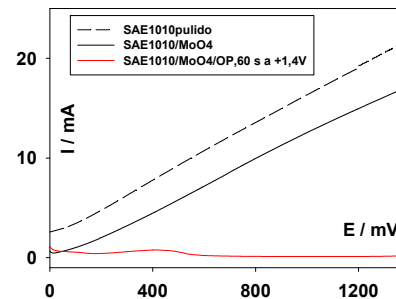


Figura 8. Comparación de voltagramas de acero SAE 1010/MoO₄(NH₄)₂/OPox con aceros: limpio y pasivado con MoO₄⁻, en ACN-Agua 20M-0,3M NaClO₄. vb = 100 mV/s

4. Conclusiones generales

En el periodo anterior se informó que el electrodo de Pt modificado con la película de **OP/OPox** podría ser empleado como potencial sensor de compuestos conteniendo en su estructura funciones químicas reactivas frente al grupo carbonilo.

En el periodo ahora informado se realizaron nuevos experimentos que permiten concluir que la película de **OP/OPox** podría ser usada como protectora de metales frente al ataque corrosivo.

Se trabajó para demostrar que la película de **OP/OPox** depositada sobre un metal lábil es capaz de protegerlo frente al ataque de especies corrosivas. Se comenzó a ensayar con el metal cobre, pero los resultados hasta ahora obtenidos no han sido satisfactorios. Sin embargo, se han obtenido resultados alentadores sobre electrodos de acero dulce. En este caso, se logró pasivar el metal mediante la utilización de solución acuosa de molibdato de amonio-en la zona de potenciales en la cual se electrooxida el monómero y electropolimeriza quedando depositado sobre el metal del ánodo.

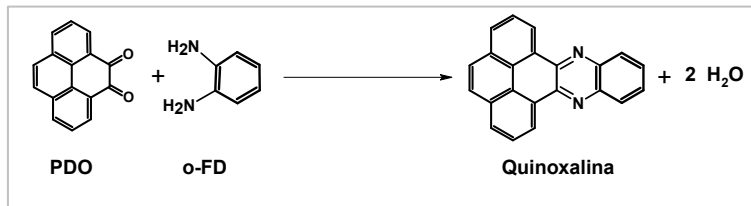
Con el objetivo de mejorar la capacidad protectora frente a la corrosión, se avanzará modificando y ensayando condiciones operativas para la formación de la película sobre acero SAE-1010 pasivado por tratamiento con molibdato de amonio, por ejemplo formando la película por ciclado continuo a diferentes velocidades de barrido de potencial.

Tema 2: REACCIONES DE SÍNTESIS QUÍMICA LIMPIA LLEVADAS A CABO EN EL PERÍODO

Reacciones en ausencia de solvente

- a) *Condensación entre o-fenilendiamina (o-FD) y 4,5-pirenodiona (PDO) en ausencia de solvente, en diferente relación de concentraciones molares: $R=[o-FD]/[PDO]$. Ensayo cualitativo en pequeña escala.*

Ecuación estequiométrica de la reacción esperada.



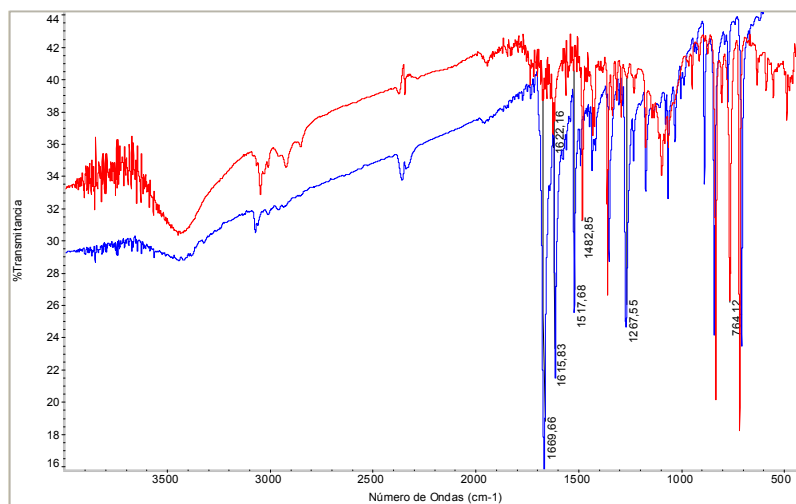
Procedimiento experimental.

Se pulverizaron y mezclaron en mortero los reactivos sólidos (R = 1,3 y 3,5), en ausencia de solvente, se tomaron alícuotas a diferentes tiempos de reacción, las mismas se solubilizaron en acetonitrilo y se analizaron por CCF, vs. los patrones (reactivos). La reacción se dio por finalizada cuando no se observó por CCF la presencia de **PDO** sin reaccionar (R = 3,5).

Para aislar el producto se solubilizó la mezcla de reacción sólida en ACN. La mezcla se solubilizó completamente (solución amarilla), entonces se llevó a seco y se secó a presión reducida, hasta peso constante. Se registró el espectro FTIR (pastilla con KBr) (**Figura 16**).

Resultados

Figura 16. Espectros FTIR de 4,5-pirenodiona (línea azul, —) y su correspondiente quinoxalina cruda (línea roja, —). R = 3,50

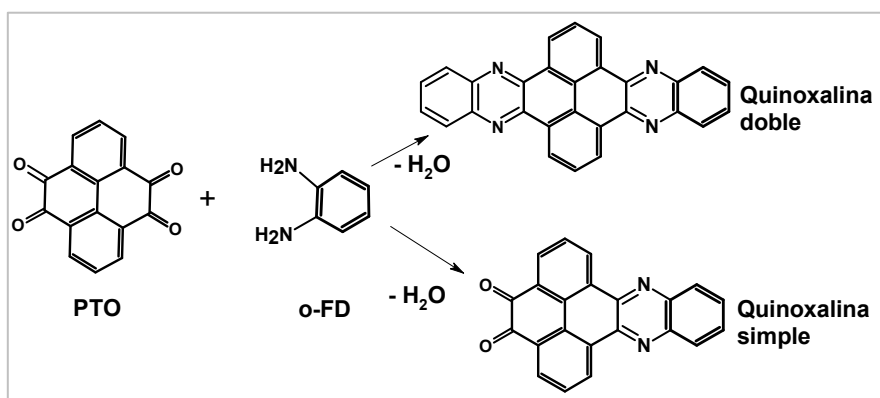


Se observa, en el producto la desaparición de las bandas 1670cm⁻¹ 1615 cm⁻¹ correspondientes a vibración stretching C=O de quinonas y la aparición de nuevas bandas¹⁷: 1483 cm⁻¹, 764 cm⁻¹ características de quinoxalinas (ref: SDDBS). La banda a 3400 cm⁻¹ se asigna a la o-FD en exceso.

Se llevarán a cabo experimentos que posibiliten confirmar la explicación que se está proponiendo sobre la necesidad de emplear $R = 3,50$ para que la reacción de **PD** sea completa. Se llevarán a cabo ensayos a escala preparativa. Se purificará y se confirmará su estructura del nuevo producto resultante. Se calculará el rendimiento molar con que se obtiene el producto.

b) Condensación entre o-FD y 4,5,9,10-pirenotetraona (PTO) en diferentes relaciones de concentraciones molares $R = [o\text{-FD}]/[PTO]$

Esquema de reacción entre PTO y o-FD

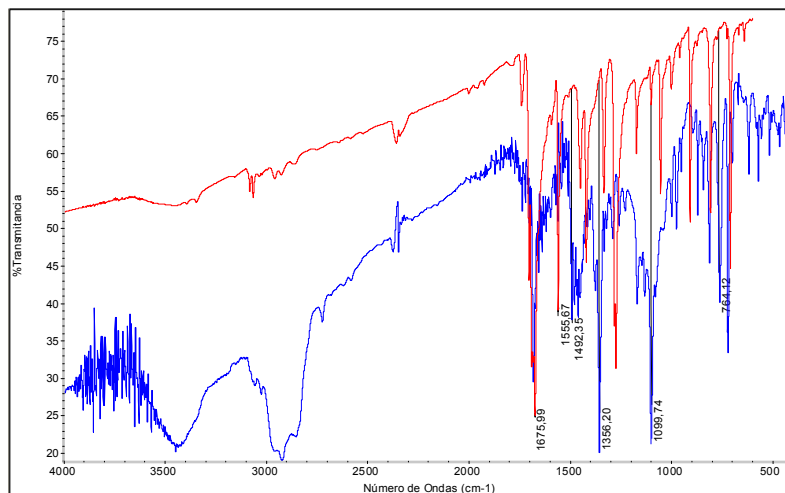


Procedimiento experimental

Se pulverizaron y mezclaron en mortero los reactivos sólidos ($R = 1,4$ y $3,5$), en ausencia de solvente, se tomaron muestras a diferentes tiempos de reacción y se analizaron por CCF. Estas muestras fueron parcialmente solubles y se cromatografió la solución solamente. La reacción se dio por finalizada cuando no se observó por CCF la presencia de **PTO** sin reaccionar. En la mezcla de reacción final se observó (CCF) la formación de dos productos, uno cualitativamente mayoritario, y **o-FD**. La mezcla de reacción sólida se lavó repetidamente con ACN, hasta que el solvente de extracción salió limpio. El sólido residual color mostaza se secó a presión reducida y 50°C . Se registró su espectro FTIR (pastilla con KBr). Los ensayos de solubilidad (a temperatura ambiente y con ayuda de ultrasonido) en dimetilsulfóxido, ACN, diclorometano, acetato de etilo, metanol, hexano, tetrahidrofurano, tolueno) realizados en el sólido residual, mostraron la muy baja solubilidad del mismo en los solventes.

Resultados

Figura 17: Espectros FTIR de pireno-4,5,9,10-tetraona (línea roja, —) y del producto de reacción (línea azul, —)crudo. $R = 3,5$

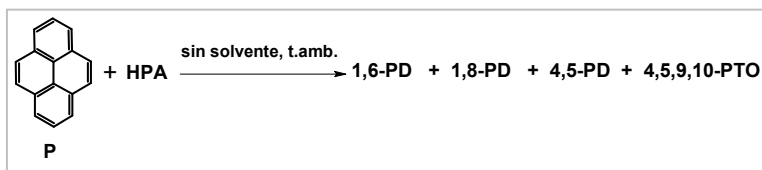


Se observa, en el producto de reacción la desaparición de la banda 1556 cm^{-1} correspondiente a vibración stretching C=O de quinonas ¹⁷ y la aparición de nuevas bandas: 1492 cm^{-1} , 1356 y 764 cm^{-1} características de quinoxalinas (ref: SDBS). Sin embargo la banda 1676 cm^{-1} sigue presente sugiriendo que la **PTO** ha reaccionado formando la quinoxalina simple. Las banda ancha a 3400 cm^{-1} se debe a resto de **o-FD** en exceso y aquella a 2900 cm^{-1} probablemente corresponda a uno de los productos no caracterizado.

c) Oxidación química de Pireno con heteropoliácidos (HPA), en ausencia de solvente

Se pretende oxidar **P** por vía química, empleando como agente oxidante **HPAs**, a fin de proponer un procedimiento limpio para la obtención de **PDs** y/ **PTO**. Los **HPAs** son recuperables y en numerosas reacciones reusables.

Esquema de reacción entre P y HPAs



Se llevó a cabo la reacción entre **P** y dos **HPAs** diferentes que contienen vanadio en su composición, usando una relación $\text{mg P/mg HPA} = 10$. Los **HPAs** ensayados, sus pretratamientos, la temperatura de reacción y el tiempo de reacción se muestran a continuación.

1- $\text{H}_4\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$. PM: 1781,25 g/mol

a) Sin soportar

a1: sin pretratamiento térmico

a2: pretratado térmicamente a 150°C , 24h.

b) Soportado: 140 mg **HPA** soportado sobre nanosílice (contiene 40 mg HPA)

b1: sin pretratamiento térmico

b2: pretratado térmicamente a 150°C , 24h.

2- $\text{PV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{40}$. PM: 2611,35

a) sin soportar y sin pretratar térmicamente

Se mezclaron triturando en mortero ca.10 mg de **P** y la cantidad de **HPA** como para establecer la relación en masa $R = \text{mg P/mg HPA} = 10$. Luego la mezcla sólida se colocó dentro de un tubo tapado. Se ensayaron dos temperaturas de reacción (20 y 80 °C). Se tomaron muestras de la mezcla sólida de reacción a diferentes tiempos, se solubilizaron en diclorometano y se analizaron por CCF vs. los reactivos como testigos (*Tabla 1*).

Tabla 1. Condiciones experimentales y resultados (CCF) de la reacción entre P y HPAs.

T _{reacción} (°C)	t _{reacción} (h)	1a1	1a2	1b1	1b2	2a
25	5,5	No reaccionó	No reaccionó	No reaccionó	No reaccionó	No reaccionó
80	3,0	No reaccionó	No reaccionó	OP, 1,6-PD, 1,8-PD, P	OP, 1,6-PD, 1,8-PD, P	No reaccionó
80	28,5	No reaccionó	No reaccionó	OP, 1,6-PD, 1,8-PD, P	OP, 1,6-PD, 1,8-PD trazas de P	No reaccionó
80	52,0	No reaccionó	No reaccionó	OP, 1,6-PD, 1,8-PD, trazas de P	OP, 1,6-PD, 1,8-PD trazas de P	No reaccionó

Procesamiento de la mezcla de reacción de los productos de reacción entre P y HPA soportado a 80 °C (1b2)

Se partió de 10,6mg de **P** y 31,8mg de **H₄PMo₁₁VO₄₀** soportado sobre nanosilice y pretratado térmicamente. Se recuperaron 39,6 mg al dar por finalizada la reacción, que se sometieron a una separación cromatográfica MPLC (cromatografía líquida de media presión): Se aplicó la muestra y se eluyó con los solventes (*Tabla 2*) con un flujo= 2ml/min y se recogieron las siguientes muestras mostradas en la *Tabla 2*.

Tabla 2. Solventes de elución y resultados de la cromatografía MPLC

Solvente de elución	Producto eluido	mg de producto eluido
n-hexano	P	1,0
n-hexano-CCl ₄ (5:20)		
CCl ₄	OP	5,0
CCl ₄ -EtAcO (15:1)		
CCl ₄ -EtAcO (15:2)	1,6-PD	1,0
	1,6-PD y 1,8-PD	2,5
	1,8-PD	1,0

Conclusión: Se obtuvo **OP** fluorescente con un rendimiento de 47% y 42,5% de una mezcla de 1,6- y 1,8-pirenodionas, no se formó **PTO** ni **4,5-PD**, y quedó sin reaccionar 9,5% de **P**.

Se proyecta modificar la relación mg **P**/mg **HPA** y la temperatura de reacción, como también el pretratamiento térmico de los **HPAs**, a fin de disminuir el tiempo de reacción. Se compararán los resultados con los que se practicarán en solución (**HPA** soluble y **HPA** insoluble).

5. Referencias

- 1) E.L. Svartman, W. Reategui Romero, E. J. Vasini, J. A. Caram, M. V. Mirífico. 9th CLAFQO. 9a Conferencia Latinoamericana de Físico-Química Orgánica. 9th Latin American Conference on Physical Organic Chemistry: *Pyrene electrochemistry in MeCN-water solvent mixtures*. September 30 - October 5, 2007 Córdoba, Argentina.
- 2) E.L. Svartman, E. J. Vasini, J. A. Caram and M. V. Mirífico. XXVII Congreso Argentino de Química. *Electrosíntesis de pirenoquinonas*. 17 al 19 de Septiembre de 2008. Tucumán – Argentina.
- 3) Esther Lea Svartman, María Virginia Mirífico. XVII Congreso de Físicoquímica y Química Inorgánica. *En camino hacia una síntesis limpia de pireno cetonas*. 3 al 6 de mayo de 2011. Córdoba. Argentina.
- 4) E.L. Svartman, G. Petroselli, R. Erra-Basells, J.A.Caram, M.V. Mirífico. XVII Congreso de Físicoquímica y Química Inorgánica. *Formación electroquímica de un polímero fluorescente y activo química y electroquímicamente*. 3 al 6 de mayo de 2011. Córdoba. Argentina.
- 5) D. S. McKinney y J. P. Fugassi, *U.S. Pat.* 2, 961, 384 (1960),
- 6) Rocío Lapuente Aragón. *Tesis, Oct 2000*: Estudio voltamétrico y espectroscópico de los polímeros creados por oxidación electroquímica de fenol sobre electrodos metálicos.
- 7) Gewu Lu, Liangti Qu, Gaoquan Shi. *Electrochimica Acta* 51, 340–346 (2005).
- 8) Gewu Lu, Gaoquan Shi; *J. Electroanal. Chem.* 586, 154-60 (2006).
- 9) R. J. Waltman and J. Bargon, *Can. J. Chem.* 64, 76 (1986) *Handbook of Chemistry and Physics*, 60 edition 1979-1980.
- 10) J.L. Camalet et al./ *Synthetic Metals* 93 (1998) 133-142
- 11) P. Herrasti, A.I. del Rio, J. Recio. Electrodeposition of homogeneous and adherent polypyrrole on copper for corrosion protection. *Electrochimica Acta* 52, 6496–6501 (2007).
- 12) *Handbook of Chemistry and Physics*, 60 edition 1979-1980
- 13) R.T. Loto, C.A. Loto, A.P.I. Popoola. *J. Mater. Environ. Sci.* 3 (5), 885-894 (2012). ISSN : 2028-2508 CODEN: JMESCEN.
- 14) Le Minh Duc and Vu Quoc Trung. *Materials Science - Advanced Topics*. Chap 7: Layers of Inhibitor Anion – Doped Polypyrrole for Corrosion Protection of Mild Steel., 2013 licensee InTech. This is an open access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/3.0>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.
- 15) T. Tuken, B. YazNcN, M. Erbil. The use of polyindole for prevention of copper corrosion, *Surface & Coatings Technology* 200, 4802 – 4809 (2006).
- 16) G. Mengoli and M.M. Musiani, *J. Electrochem. Soc.*, 134, 643c (1987).
- 17) F. G. Oberender and J. A. Dixon, *J. Org. Chem.*, 24(9), 1226-1229 (1959)

8- PRODUCCIÓN CIENTÍFICO-ACADÉMICA EN EL PERÍODO

A. Divulgación de los resultados

B. Transferencias de los resultados

C. Otras actividades relacionadas al Proyecto

C1) Encargada de pedido de presupuestos, de compras y de logística de insumos de librería y de laboratorio, necesarios para la realización de los trabajos.

C2) Encargada del uso y mantenimiento de cromatógrafo gaseoso con detector de masas CG-MS Clarus 500/560D. El mismo es para uso interno del grupo de trabajo, para colaboración con otros investigadores de INIFTA y para servicios a terceros con la Industria y con otras Unidades Académicas.

C3) Tareas en conjunto con otros grupos de investigación.

C3i) Determinaciones estructurales por difracción de rayos X (Dr. O. Piro, Dpto. de Física, Fac. de Cs. Exactas, UNLP.

C3ii) Dra. Rosa Erra-Balsells. CIHIDECAR-CONICET, Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, UBA. Estudios MALDI-TOF.

C3iii) Colaboración con el proyecto PICT 200 1219 (tit. Dr. Saparrat). Estudio de la factibilidad de llevar a cabo el análisis de los monómeros de lignina de un helecho autóctono del norte argentino

D. Colaboración en otras tareas del grupo de trabajo

D1) CG-MS Clarus 500-560D

Se encuentra no operativo desde abril de 2013. Motivo: daño en la interfase existente entre el cromatógrafo de gases y la PC. La misma se cambió en 12/2013 pero a continuación surgieron nuevos inconvenientes eléctricos/electrónicos. 18/06/2014: visita Horacio Cavalieri, técnico de Perkin Elmer encuentra daño en la interfaz entre el espectrómetro de masas y la PC. Chequea una diferencia de voltaje entre Neutro y Tierra muy superior (8V) a los requerimientos del equipo (1,2V). El técnico electricista de INIFTA chequea que la tierra de INIFTA es inexistente. Hasta tanto no se conecte a tierra no se encarará la próxima etapa de reparación del cromatógrafo.

D2) Tareas generales

Mantenimiento de equipos (balanza analítica, cromatógrafo de media presión, agitador ultrasónico, rotaevaporadores, potencióstato/galvanostato, uno de los sistemas para medidas electroquímicas, entre otros), colaboración ocasional en otras líneas de investigación del grupo de trabajo (registro de espectros FTIR, UV-Vis, espectros de fluorescencia); medidas usando la técnica de voltamperometría cíclica, electrólisis preparativas a potencial controlado y constante; purificación de solventes, reactivos y drogas auxiliares;

determinación de propiedades físicas de compuestos orgánicos e inorgánicos: p.f. simple y mezcla, densidad, conductividad, etc).

Colaboración en el uso de HPLC Agilent 1100 series con detector Agilent LC/MSD VL y análisis e interpretación de resultados de los experimentos realizados con los becarios: Jaime Fernando Martínez Suárez (isatina-indigo), Nelson Rodriguez Arroyo (bromopireno, tiadiazoles) y Mauro Banera (tiadiazol nitrado).

8.1 PUBLICACIONES, COMUNICACIONES, etc.

Electrosíntesis de N-metil isatina. Martínez Jaime F., Svartman Esther L., Banera Mauro J., Caram José A., Mirífico María V.*. XXI Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica. Sociedad Iberoamericana de Electroquímica (SIBAE)- 6 al 11 de abril de 2014. La Serena. Chile.. Congreso internacional con referato. Resumen (1 carilla). Publicado en las Actas del Congreso.

8.2 CURSOS DE PERFECCIONAMIENTO, VIAJES DE ESTUDIO, etc.

8.3 ASISTENCIA A REUNIONES CIENTIFICAS.

Electrosíntesis de N-metil isatina. Martínez Jaime F., Svartman Esther L., Banera Mauro J., Caram José A., Mirífico María V.*. XXI Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica (SIBAE 2014). 6-11 de abril de 2014. La Serena. Chile.

9. TAREAS DOCENTES DESARROLLADAS EN EL PERIODO.

INDICE

7. EXPOSICION SINTETICA DE LA LABOR DESARROLLADA EN EL PERIODO 8/12-8/13.....	2
PRODUCCIÓN CIENTÍFICO-ACADÉMICA EN EL PERÍODO 8/2013-8/2014	
C) OTRAS ACTIVIDADES RELACIONADAS AL PROYECTO.....	18
D) COLABORACIÓN EN OTRAS TAREAS DEL GRUPO DE TRABAJO.....	18
8.1 PUBLICACIONES, COMUNICACIONES	19
8.3 ASISTENCIA A REUNIONES CIENTIFICAS.....	19