

Estudo da variação do pH na eletropolimerização de 3-aminofenol, utilizando a microbalança eletroquímica de cristal de quartzo

Ana C. Felipe (IC), Diego L. Franco (PG), Ana G. Brito-Madurro (PQ), João M. Madurro* (PQ)

Laboratório de Filmes Poliméricos e Nanotecnologia (LAFIP/NANOTEC) – Instituto de Química – Universidade Federal de Uberlândia – Av. João Naves de Ávila, 2121 – Santa Mônica – CEP:38400-902 – Uberlândia – Minas Gerais.

E-mail: jmadurro@ufu.br

Palavras Chave: eletrodos modificados, eletropolimerização, filmes poliméricos, 3-aminofenol.

Introdução

A microbalança eletroquímica de cristal de quartzo (MECQ) apresenta grande sensibilidade e tem sido utilizada para caracterização de processos interfaciais e estudos de filmes poliméricos¹. A eletropolimerização de 3-aminofenol (3AF) em eletrodos de grafite foi estudada pelo nosso grupo^{2,3}, mas seu mecanismo não está totalmente elucidado.

Visando contribuir para o conhecimento deste mecanismo, estudos sobre a eletropolimerização do 3AF em diferentes valores de pH foram conduzidos utilizando a MECQ.

Resultados e Discussão

Voltamogramas cíclicos da eletropolimerização de 3AF sobre quartzo, recoberto em ambas as faces com ouro, foram registrados concomitantemente com as variações de frequência *versus* potencial. A figura 1A mostra que os voltamogramas cíclicos do 3AF em diferentes valores de pH apresentam ondas de oxidação irreversíveis, as quais ocorrem a potenciais mais catódicos, com o aumento do pH da solução de eletropolimerização. Isso se deve ao fato de que a variação do pH influencia a estrutura do monômero.

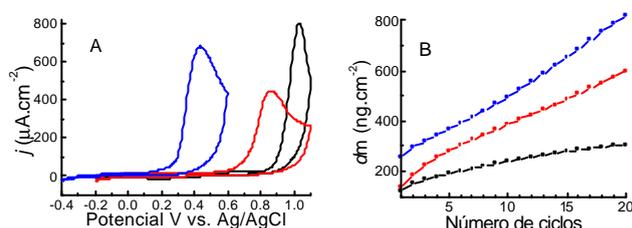
De acordo com os valores de pK_a deste composto (4,37 e 9,82), em pH muito ácido, o grupo NH_2 se encontra protonado, em pH neutro, os grupos NH_2 e OH estão nesta forma, enquanto que em pH muito básico o grupo OH se encontra desprotonado. Com o aumento do pH da solução, a eletrooxidação de 3-aminofenol é facilitada, devido ao aumento da extensão da nuvem p de elétrons.

Observou-se também um decréscimo acentuado nos valores de corrente, com o aumento do número de varreduras, sugerindo a formação de filmes com características passivantes, o que está em concordância com estudos destes eletrodos modificados realizados em solução aquosa contendo $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$.

A figura 1B mostra os valores de densidade de massa ao final de cada um dos 20 ciclos realizados. Observou-se que os valores de massa depositada aumentam com o aumento do pH da solução de

eletropolimerização. Além do fato da eletrooxidação de 3AF ser facilitada com o aumento de valores de

pH, pela formação de íons fenóxido, com conseqüente variação na massa de polímero depositada, um outro fator que influencia a polimerização é o efeito de movimentação de contra-íons e solvente. Nos voltamogramas reversos, realizados em valores de pH ácido, observou-se decréscimo nos valores de massa depositada, sugerindo a expulsão de contra-íons e solvente incorporados durante a eletrooxidação. Em outros valores de pH não foi observada diminuição de massa nos voltamogramas reversos, indicando que, em pH 7, o efeito dos íons é mínimo e, em pH 12, o maior



aumento de massa depositada sobre o eletrodo deve ser devido atribuído, em parte, a participação de cátions e solvente no processo.

Figura 1. (A) voltamograma cíclico de eletrodo de quartzo recoberto com ouro em solução aquosa contendo 3AF ($2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). pH 0,7 (—); pH 7 (—); pH 12 (—), 50 mV.s^{-1} . (B) Densidade de massa depositada vs. número de ciclos.

Conclusões

Foi possível a eletropolimerização de 3-aminofenol sobre eletrodo de quartzo recoberto com ouro, em diferentes valores de pH. Com o aumento do pH de eletropolimerização, foi observada maior facilidade para oxidação do monômero, bem como aumento na massa depositada.

Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPEMIG e CNPq.

¹Li, Y; Liu, M; Xiang,C; Xie, Q Yao, Z *Thin Solid Films* **2006**, 497, 270.

² Franco, D.L.; Afonso, A.S.; Vieira, S.N.; Ferreira, L.F.; Gonçalves, R.A.; Madurro, A.G.B.; Madurro, J.M. *Mat. Chem. Phys.* **2008**, 107, 404.

³ Franco, D.L.; Afonso, A.S.; Ferreira, L.F.; Gonçalves, R.A.; Boodts, J.F.C.; Madurro, A.G.B.; Madurro, J.M. *Pol. Eng. Sci.*, **2008** (no prelo).