

PELÍCULAS FORMADAS POR ELECTROPOLIMERIZACIÓN DE ISÓMEROS FENÓLICOS. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LA ESTRUCTURA MOLECULAR SOBRE LAS PROPIEDADES DE LAS PELÍCULAS MEDIANTE AFM Y ATR-FTIR

Marcos Bertuola (1), Natalia Fagali (1), Eduardo Prieto (1), Diego Pissinis (1), Mónica Fernández Lorenzo (1,2)

(1) Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA), CONICET-Universidad Nacional de La Plata, Argentina. (2) Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata, Argentina.

Email: mbertuola@inifta.unlp.edu.ar

El timol (TOH) y el carvacrol (Carv), isómeros fenólicos presentes en plantas aromáticas como el tomillo (*Thymus vulgaris*) y el orégano (*Origanum vulgare*), poseen importantes propiedades antimicrobianas, antioxidantes, y algunos autores reportaron que el TOH puede actuar como inhibidor de la corrosión de diversos metales (Fig 1) [1]. Se han publicado diversos trabajos sobre electropolimerización de compuestos fenólicos sobre superficies metálicas para lograr diversas características como mejora en biocompatibilidad de biomateriales, liberación progresiva de drogas, inhibición de la corrosión metálica, etc [2]. Nuestro objetivo general es lograr una película electropolimérica a partir de estos compuestos que sea estable y logre inhibir la corrosión del cobre (Cu). En particular, en este trabajo nos propusimos estudiar la influencia de la estructura molecular del Carv y TOH sobre las características de dichas películas. Las películas se formaron mediante electropolimerización del Carv y TOH sobre la superficie del Cu (poliCarvCu y poliTOHCu). El proceso se llevó a cabo en una solución hidroalcohólica de Carv mediante voltamperometría cíclica (VC) con un total de al menos 30 ciclos. Se evaluó primeramente el comportamiento electroquímico de los poliCarvCu utilizando barridos lineales de potencial y VC entre el potencial a circuito abierto y 0.070V, empleando KCl 4,8 g/l como electrolito. Los barridos de potencial registrados mostraron una disminución de la corriente de corrosión, un corrimiento del potencial de corrosión a potenciales más anódicos y una eficiencia de inhibición de la corrosión cercana a 90%. Paralelamente se estudió la liberación de iones Cu^{2+} a partir de poliCarvCu y poliTOHCu a distintos tiempos de inmersión en una solución de cloruros (4,8 g/l KCl), mediante una técnica colorimétrica basada en el uso de *1-(2-pyridylazo)-2-naphthol* (PAN). Se utilizó una concentración de 4mM de PAN en etanol absoluto, y luego del período de inmersión las soluciones fueron sonicadas y se agregó H_2SO_4 (concentración final 0.25M). La lectura del complejo PAN- Cu^{2+} se llevó a cabo en un espectroscopio UV-Visible ($\lambda = 560 \text{ nm}$) [3]. Se observó que la liberación de iones Cu en solución se redujo en presencia de la capa polimérica hasta aproximadamente 20% y 30% para poliCarvCu y poliTOHCu, respectivamente, con respecto a la correspondiente al control sin película. Se analizaron las superficies poliméricas mediante técnicas espectroscópicas y nanoscópicas (ATR-FTIR y AFM). Se utilizó un espectrofotómetro Varian 660 para ATR-FTIR, equipado con un accesorio ATR (reflexión total atenuada). Los espectros de FTIR mostraron para el control realizado con la droga pura las bandas características de compuestos fenólicos con un pico a 3300 cm^{-1} asignado a la banda de vibración del OH ($\nu(\text{O-H})$), mientras que en el caso del poliTOHCu se observó un cambio significativo de la forma de dicha banda, mostrando un pico intenso a 3535 cm^{-1} . Por otra parte en el espectro del poliCarvCu se notó la ausencia de la misma. Ambas películas presentaron picos de intensidad máxima en $1181, 1494$ y 1457 cm^{-1} y la región entre $3044\text{-}2800 \text{ cm}^{-1}$, correspondiéndose a estructuras fenólicas polisustituidas. Además, en ambos espectros se observaron picos de baja intensidad en $1243, 1494, 1617$ y 1042 cm^{-1} , y un pico de intensidad media en 1650 cm^{-1} , indicando presencia de uniones éter y estructuras cetónicas (quinonas, compuestos oxidados de fenoles) respectivamente. Por otro lado, el estudio de la superficie mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) se realizó utilizando un microscopio Nanoscope V (Bruker, Santa Barbara, CA) en modo topográfico Tapping®. Se tomaron imágenes de diversos tamaños ($5 \times 5 \mu\text{m}$, $2 \times 2 \mu\text{m}$, $1 \times 1 \mu\text{m}$) para cada película obtenida. Las imágenes se analizaron mediante el software Nanoscope Analysis 1.5 (Bruker), donde se calcularon parámetros de rugosidad (aquí expresados como: promedio \pm error standard). La superficie de poliTOHCu resultó ser más rugosa que poliCarvCu, mostrando $R_a=30 \pm 4 \text{ nm}$, $R_a=6 \pm 1 \text{ nm}$ y $R_{\text{max}}=203 \pm 15 \text{ nm}$, $R_{\text{max}}=48 \pm 2 \text{ nm}$ respectivamente. Se utilizaron secciones de perfil para estimar los tamaños de las estructuras globulares observadas (Fig 2). El análisis de las mismas reveló que las dimensiones características de dichas estructuras eran $58 \pm 4 \text{ nm}$ de ancho y $24 \pm 3 \text{ nm}$ de altura para poliTOHCu, y de 41 ± 5

4° Congreso de la Asociación Argentina de Microscopía (SAMIC 2016)

nm de ancho y 4 ± 1 nm de altura para poliCarvCu. En el caso del poliTOHCu se encontraron además grietas en la película formada siendo la electropolimerización del poliCarvCu más homogénea. Los resultados indican que la película formada por electropolimerización del Carv es más estable, disminuye marcadamente la liberación de iones Cu en una solución corrosiva y presenta una estructura más homogénea con partículas globulares de menor tamaño que poliTOHCu. Esto podría estar relacionado con el menor impedimento estérico que posee el carvacrol para adsorberse sobre la superficie y polimerizar entre sí formando uniones éter a través del grupo $-OH$, mientras que en el caso del timol dicho grupo se encuentra obstaculizado por la presencia cercana del isopropilo.

REFERENCIAS

- [1] Ameer M. A., Fekry A. M., (2011) "Corrosion inhibition of mild steel by natural product compound" *Prog Org Coatings* 71:343–9.
- [2] Ferreira M. et al., (2006) "Electrode passivation caused by polymerization of different phenolic compounds" *Electrochim. Acta.* 52:434–442.
- [3] Jamaluddin Ahmed, M., et al., (2010) "A rapid spectrophotometric Method for the Determination of Copper in Real, Environmental, Biological and Soil Samples Using 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol", *Green Pages*, 0.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a CONICET, UNLP (11/ I163), ANPCyT (PICT 2012-1795) y PPL (2011 0003).

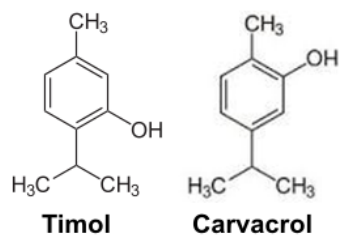


Figura 1: Estructura molecular de compuestos fenólicos utilizados.

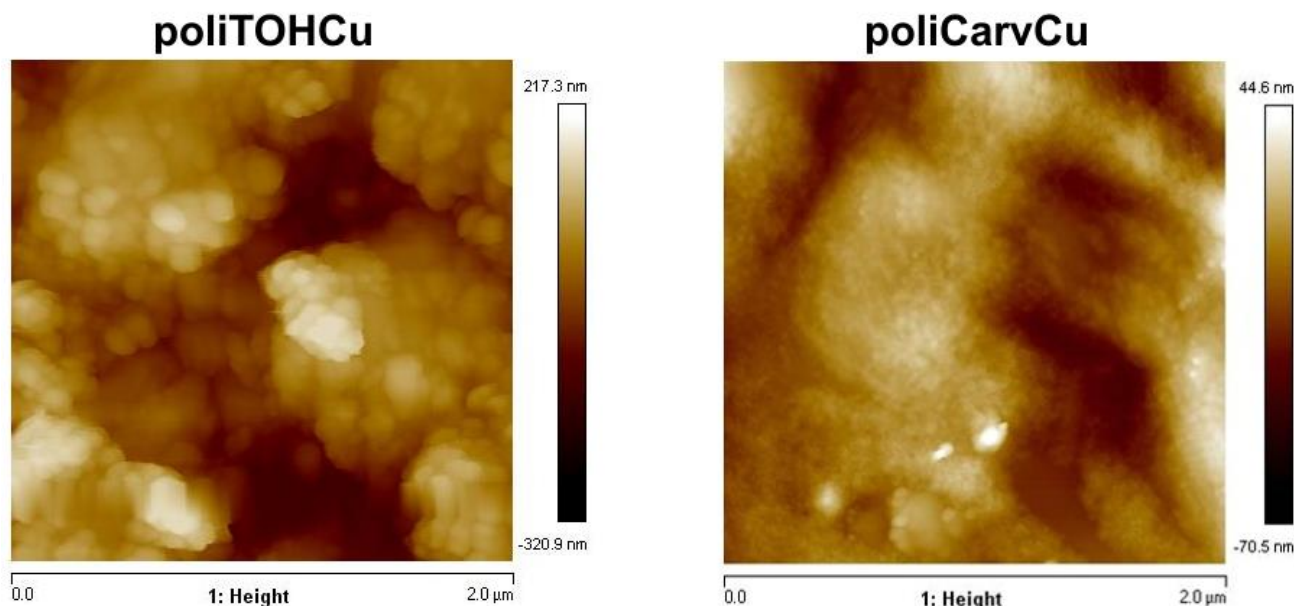


Figura 2: Imágenes obtenidas por AFM correspondientes a poliTOHCu y poliCarvCu (Scan size: 2x2μm).