



## OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ÁCIDO ASCÓRBICO CON UN SISTEMA CV/ PANI/H<sub>6</sub>[PMO<sub>9</sub>V<sub>3</sub>O<sub>40</sub>]

Miguel. Díaz<sup>1</sup>, Rossana Vásquez<sup>1</sup>, Yris Martínez<sup>1</sup>, Ricardo Hernández<sup>1</sup>, Enrique Millán<sup>1</sup>, Carlos Rojas<sup>1</sup>, Reynaldo Ortíz<sup>1</sup>

1. Departamento de Química, Laboratorio de Electroquímica. Facultad de Ciencias.  
Universidad de Los Andes. Mérida-Venezuela.

**Correspondencia:** Dra. Yris Martínez. Núcleo la Hechicera. Facultad de Ciencias. Laboratorio de Electroquímica. Av. Alberto Carnevali, Núcleo la Hechicera, Edif. A Tercer Piso, Mérida (5101), Venezuela. Tel/Fax. 00(58) 274-2401393.

**E-mail:** [ymartin@ula.ve](mailto:ymartin@ula.ve)

### RESUMEN

En este trabajo se reporta un estudio electroanalítico realizado con un electrodo de carbón vítreo modificado con polianilina (PANI) a la cual se le incorporó un heteropolianión del tipo Keggin (H<sub>6</sub>[PMO<sub>9</sub>V<sub>3</sub>O<sub>40</sub>]). La polimerización electroquímica fue realizada a partir de una solución de 1,5 mM de anilina en 0,5 M de ácido sulfúrico, obteniéndose una película uniforme bien adherida al electrodo. La incorporación del H<sub>6</sub>[PMO<sub>9</sub>V<sub>3</sub>O<sub>40</sub>] sobre la PANI

*Recibido: 17-02-2013*

*Aprobado: 13-06-2013*

fue llevada a cabo mediante la aplicación de un programa de pulsos de potencial. Los sistemas CV/PANI y PANI/H<sub>6</sub>[PMO<sub>9</sub>V<sub>3</sub>O<sub>40</sub>] mostraron ser electroactivos para la oxidación del ácido ascórbico (AA). La determinación del AA mediante la técnica de voltametría de pulso diferencial, permitió detectar AA hasta concentraciones cercanas a 2,4 mM y se obtuvo una respuesta lineal a concentraciones entre 3 y 30 mM. Estos resultados permiten proponer el uso de este electrodo modificado en la determinación de AA a nivel de fármacos

**PALABRAS CLAVE:** ácido ascórbico, polianilina, electroanalítica, heteropolianión, polímeros conductores, PANI.

## **ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF ASCORBIC ACID WITH A SYSTEM CV/PANI/H<sub>6</sub> [PMO<sub>9</sub>V<sub>3</sub>O<sub>40</sub>]**

### **ABSTRACT**

Electroanalytical studies on a polyaniline modified glassy carbon electrode is reported. Kegging type heteropolyanion (H<sub>6</sub>[PMO<sub>9</sub>V<sub>3</sub>O<sub>40</sub>]) was incorporated into the polymeric matrix by applying a potential pulse program, An uniform, adhered and electroactive film was obtained by electropolymerisation of 1.5 x10<sup>-3</sup> M aniline in 0.5 M sulfuric acid. AA oxidation was studied on the modified glassy electrode and a 3 to 30 mM linear response was obtained for AA determination by differential pulse voltammetry technique, detection

**Recibido: 17-02-2013**

**Aprobado: 13-06-2013**

limit of 2.4 mM and quantification limit of 8 mM was achieved by using the modified electrode. These results allow us to propose the use of this modified electrode in the determination of drug level AA.

**KEY WORDS:** ascorbic acid, polyaniline, electroanalytical, heteopolianion, conducting polymer. PANI

## INTRODUCCIÓN

El estudio de las propiedades eléctricas de las superficies electrónicas modificadas con polímeros conductores ha impulsado una gran cantidad de investigaciones debido a sus potenciales aplicaciones, ya que estos combinan las propiedades eléctricas de los conductores metálicos clásicos con las múltiples ventajas de los plásticos; inercia química, baja densidad, bajo costo, entre otros (1). Dentro de las

diversas aplicaciones de los polímeros conductores, su uso en el electroanálisis de especies en solución es muy prometedor (2). Estas películas han mostrado selectividad molecular y electrocatálisis en diferentes sistemas. De manera que su interesante comportamiento es aprovechado en numerosas aplicaciones electroanalíticas (3) en el desarrollo de sensores, como por ejemplo en bioelectroquímica en la

**Recibido:** 17-02-2013

**Aprobado:** 13-06-2013



determinación de importantes sustancias biológicas.

La polianilina (PANI) es uno de los polímeros conductores mayormente utilizado con propósitos electrocatalíticos, en virtud de algunas propiedades como: gran área superficial, porosidad y alta estabilidad térmica, química y electroquímica. Como soporte en catálisis heterogénea, es uno de los más utilizados y estudiados ya que es fácil de sintetizar por métodos químicos y electroquímicos, posee una alta conductividad, buena reversibilidad redox y estabilidad en medios tanto acuosos como orgánicos y el aire (4). Adicionalmente, los sustratos de polianilina permiten

dispersar a nivel molecular, materiales electrocatalíticos; como el platino, paladio, rodio y polioxometalatos, aumentando el área efectiva en tal forma que cada centro catalítico será accesible a la molécula reactiva, siendo estos últimos los de mayor interés industrial y de investigación. Por otra parte, los polioxometalatos son ácidos inorgánicos y agentes oxidantes fuertes (5), cuya elevada densidad de carga negativa los hace atractivos a la hora de inmovilizarlos sobre polímeros conductores debido a la fuerte atracción electrostática, lo que evita el intercambio de estos con otras especies en solución, generando así un sistema altamente efectivo ya que

***Recibido: 17-02-2013***

***Aprobado: 13-06-2013***

se unen la conductividad, y el área superficial del polímero con capacidad efectiva de catálisis de los heteropoliácidos. Barth y colaboradores (6), polimerizaron anilina sobre un electrodo de platino usando como electrolito de soporte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M en conjunto con heteropolianiones del tipo Keggin. Estos electrodos modificados mostraron ser estables bajo las condiciones experimentales estudiadas y además presentaron un efecto electrocatalítico para la reacción de reducción de bromato.

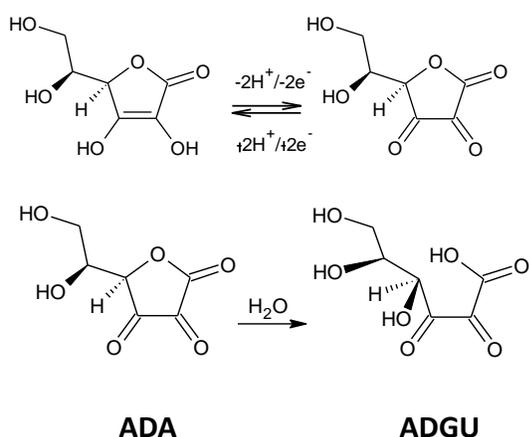
Jurevičiūtė y colaboradores (7), polimerizaron anilina sobre un electrodo de platino a un potencial constante de 1,0 V por 300 s, en

***Recibido: 17-02-2013***

***Aprobado: 13-06-2013***

solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M. Este electrodo fue utilizado para estudiar la reacción de oxidación del ácido ascórbico en una solución de buffer fosfato en un rango de pH de 5,5 a 7,2, los resultados indican que este electrodo modificado presentó actividad electrocatalítica con un rango lineal de respuesta superior a 0,6 mM y un límite de detección 0,05 mM. El objetivo de este trabajo radica en establecer un método apropiado para incorporar electroquímicamente un heteropolianión ( $\text{H}_6[\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}]$ ) sobre polianilina (PANI) con miras a determinar de manera efectiva ácido ascórbico (AA). La oxidación electroquímica del AA sobre el electrodo involucra la transferencia

de dos electrones y la liberación de dos protones para formar el ácido dehidroascórbico<sup>[2]</sup>, el cual presenta una cupla redox cuasireversible, a un potencial redox formal de  $E_o = +0,05V$  versus RHE, a pH 7 (figura 1). En solución acuosa, el AA muestra la deprotonación con un valor de pKa de 4,17, por lo tanto, en soluciones neutras existe como el anion ascorbato tal como lo muestra la figura 1.



**Figura 1. Oxidación electroquímica y descomposición del ácido ascórbico.**

El AA se oxida reversiblemente a ácido dehidroascórbico (ADA) lo que permite que se mantenga el principio activo del AA. Sin embargo, la lactona correspondiente al ADA es mucho menos estable que el AA, ya que se hidroliza con gran facilidad para producir el ácido 2,3-dicetogulónico (ADGU) (8), lo cual por supuesto, involucra una pérdida del principio activo. La literatura (9) indica que la determinación de AA mediante técnicas electroquímicas por oxidación directa utilizando un electrodo convencional, presenta una gran dificultad; debido a su alto sobrepotencial, efectos de pasivación

**Recibido: 17-02-2013**

**Aprobado: 13-06-2013**



por sus productos de oxidación, poca reproducibilidad, baja selectividad y sensibilidad. Por otro lado, la concentración del AA en fluidos extracelulares es tres órdenes de magnitud mayor que otros compuestos presentes, por ejemplo neurotransmisores (2), y el potencial de oxidación es igual o similar a estos neurotransmisores, ocasionando serias interferencias para la determinación electroquímica simultánea de los mismos. En este sentido, para solventar este problema, diferentes investigadores han enfocado sus estudios (2,10,11,12) en el uso de mediadores redox sobre diferentes tipos de electrodos, para aumentar el rendimiento de la

***Recibido: 17-02-2013***

***Aprobado: 13-06-2013***

reacción de oxidación de AA, y/o mejorar la reversibilidad del proceso, reduciendo corrientes de fondo e interferencias limitadas por otros compuestos disueltos en solución, lo que en buena medida permitiría obtener una alta selectividad.

#### **METODOLOGIA**

Los reactivos utilizados fueron de grado analítico a excepción de la anilina la cual debido a que tiende a descomponerse con facilidad, fue necesario realizar una purificación por destilación al vacío antes de su uso. El estudio del crecimiento de la polianilina, su comportamiento y estabilidad electroquímica se llevó a cabo por voltametría cíclica. La



síntesis y caracterización del  $H_6[PMo_9V_3O_{40}]$ , fue realizada utilizando las técnicas de espectroscopía de infrarrojo (IR) y ultravioleta-visible (UV-Vis), técnicas potenciométricas y electroquímicas. Los estudios de incorporación del polioxometalato sobre la PANI, se llevaron a cabo por tres métodos diferentes: Programa de pulsos de potencial, voltametría cíclica y a circuito abierto. Los estudios de la actividad electrocatalítica de los sistemas se realizaron tomando como modelo la reacción de oxidación del ácido ascórbico, empleando para ello voltametría cíclica. Los estudios electroanalíticos fueron realizados

haciendo uso de la voltametría de pulso diferencial (VPD).

### CELDA ELECTROQUÍMICA Y ELECTRODOS

Para los estudios voltamétricos se utilizó un sistema de celda convencional de un compartimiento y tres electrodos, donde el electrodo auxiliar fue una malla de platino, como electrodo de trabajo un disco se utilizó de carbón vítreo con un área geométrica de  $0,282 \text{ cm}^2$ . Todos los potenciales están referenciados contra un electrodo de  $Ag/AgCl$  (sat. KCl). P previo a los estudios electroquímicos, la superficie del electrodo fue pulida a espejo con alúmina  $1\mu\text{m}$  y luego sonificado durante 5 min.

**Recibido: 17-02-2013**

**Aprobado: 13-06-2013**



## **INSTRUMENTACIÓN**

Los estudios electroquímicos fueron realizados con un potencióstato/galvanostato EG&G-Par modelo 273-A, acoplados a un computador con el software M270.

Los estudios de espectroscopía infrarroja se realizaron con un espectrofotómetro Perkin Elmer System Spectrum RX. Las titulaciones potenciométricas se llevaron a cabo empleando un potenciómetro OAKTON pH 500 series. Los espectros de ultravioleta-visible fueron adquiridos con un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 25, con una celda de cuarzo de 1 cm. Los estudios de microscopía

y electrónica se realizaron utilizando un microscopio óptico Nikon DIAPHOT 300 y un microscopio electrónico Nikon 90577 con cámara fotográfica incorporada CHINON CA-4.

## **RESULTADOS EXPERIMENTALES**

### **SÍNTESIS DEL HETEROPOLIANIÓN**

#### **$H_6[PMO_9V_3O_{40}]$ :**

El  $H_6[PMO_9V_3O_{40}]$  fue sintetizado siguiendo el método reportado por Tsigdinos y colaboradores (13).

### **MODIFICACIÓN DE LOS ELECTRODOS CON POLIANILINA (PANI):**

***Recibido: 17-02-2013***

***Aprobado: 13-06-2013***



La PANI se hizo crecer polarizando inicialmente el electrodo de trabajo en una solución de anilina  $5,0 \times 10^{-2}$  M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,1 M. a un potencial de 0,9 V durante 10 segundos, con el objeto de oxidar el monómero y generar la fase de iniciación de la polimerización, posteriormente en esa misma solución se realizaron 120 ciclos en un intervalo de potenciales entre -0,2 y 0,8 V. Como es conocido el proceso de electropolimerización de la PANI es iniciado con la oxidación del grupo amino presente en el monómero, producto del sobrepotencial aplicado (14). Este proceso ocurre a valores de potencial superior a los 0,8 V, de manera que la aplicación de un potencial de acondicionamiento de

**Recibido: 17-02-2013**

**Aprobado: 13-06-2013**

0,9 V por espacio de 10 segundos lo cual garantiza la generación de la especie radical que inicia el proceso de polimerización y la reducción de la ventana de potencial en los barridos sucesivos evitaría en la medida posible la formación de productos de degradación en la electrosíntesis las cuales son características e inevitables de este sistema. Los estudios de estabilidad de las películas formadas indican que las mismas pueden ser utilizadas en los estudios posteriores de incorporación del  $\text{H}_6[\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}]$ .

**INCORPORACIÓN DE  
 $\text{H}_6[\text{PMo}_9\text{V}_3\text{O}_{40}]$  SOBRE PANI  
(INCORPORACIÓN IN-SITU):**

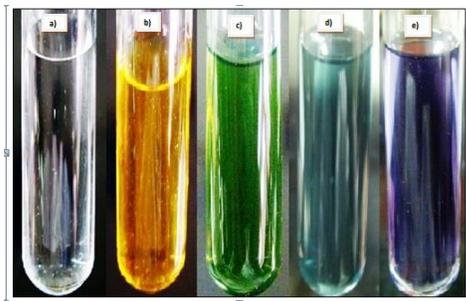
Optimizadas las condiciones de síntesis de la polianilina sobre el electrodo de carbón vítreo y evaluada la estabilidad de las películas en los diferentes medios ácidos se procedió a incorporar el  $H_6[PMo_9V_3O_{40}]$  en la matriz polimérica. En principio se plantearon varios métodos de incorporación. En el primer método se tomó como referencia el estudio realizado por Barth y colaboradores (6). En este trabajo se reporta la incorporación del  $H_6[PMo_9V_3O_{40}]$  por voltametría cíclica sobre un electrodo de Pt en una solución 1M de  $H_2SO_4$  con anilina  $2,0 \times 10^{-2}$  M y  $H_6[PMo_9V_3O_{40}]$  1,5m M respectivamente a una velocidad de barrido de 50 mV/s.

**Recibido: 17-02-2013**

**Aprobado: 13-06-2013**

Aunque los autores de este trabajo no lo reportan, este método síntesis no es apropiado ya que al agregar el  $H_6[PMo_9V_3O_{40}]$  al medio de reacción (anilina-ácido sulfúrico) se observa un precipitado que indicativo de que está ocurriendo una reacción química de cierta extensión, lo que equivale a decir que la síntesis de la PANI no estaría completamente controlada por el proceso electroquímico posterior. En la figura 2 se aprecia el resultado de mezclar 10 mL de anilina  $5,0 \times 10^{-2}$  M con 10 mL de  $H_6[PMo_9V_3O_{40}]$  1,5 mM, (figura 2a y 2b respectivamente) ambas soluciones preparadas en una solución 0,1 M de  $H_2SO_4$ . Luego de 2 min de reacción la solución se torna marrón claro y progresivamente

adquiere una coloración verde (figura 2c).



**Figura 2. Polimerización anilina/ $H_6[PMo_9V_3O_{40}]$  en solución 0,1 M de  $H_2SO_4$ . a) Anilina en 0,1 M, b)  $H_6[PMo_9V_3O_{40}]$  1,5 mM, c) 10 min después de mezclar a y b, d) 50 min después de mezcla e) luego de un exceso un de  $H_2SO_4$  concentrado.**

Este cambio de color se debe a que el  $H_6[PMo_9V_3O_{40}]$  provoca la polimerización de la anilina por vía química lo que se demuestra con la formación de un precipitado color verde que cambia a color aguamarina y luego a morado con el incremento

del pH figura 2a y 2b respectivamente. Hay que recordar que los polioxometalatos son agentes oxidantes, lo cual causa un efecto más pronunciado al incrementar la concentración del  $H_2SO_4$  ya que el mismo estaría ejerciendo el papel de catalizador. La observación de una banda entre 725 y 850 nm por espectroscopía de UV-vis, cuya absorbancia se incrementa en función del tiempo confirma la formación de la PANI. Algunos autores [15,16, 17] atribuyen esta banda a la transición polarón- $\pi^*$  y  $\pi$ -polarón de la PANI. Por otro lado, la caracterización por espectroscopia infrarroja del precipitado formado, indica que en la matriz polimérica se encuentra

**Recibido: 17-02-2013**

**Aprobado: 13-06-2013**



incorporado al  $H_6[PMo_9V_3O_{40}]$ . Este resultado a pesar de ser muy interesante y quizás sea un excelente aporte a otro estudio, fue descartado por dificultar el cumplimiento de los objetivos de nuestra investigación. La bibliografía reporta (18, 19) que la interacción entre los polímeros conductores y los polioxometalatos es más fuerte y estable que la interacción que se genera entre iones electrolíticos como el sulfato, cloruro y perclorato entre otros, es por ello que se planteó la incorporación del  $H_6[PMo_9V_3O_{40}]$  en la PANI mediante la inmersión del electrodo CV/PANI en una solución 1,5 mM de  $H_6[PMo_9V_3O_{40}]$ , a diferentes tiempos (0, 60, 120, 180, 240 y 300 min)

**Recibido: 17-02-2013**

**Aprobado: 13-06-2013**

manteniendo el sistema a circuito abierto. Los resultados corroboraron que este método es efectivo para la incorporación del  $H_6[PMo_9V_3O_{40}]$  ya que a medida que transcurre el tiempo las intensidades de corriente de las cuplas asociadas en la literatura <sup>[9]</sup> al  $H_6[PMo_9V_3O_{40}]$  se incrementan. Lo mismo ocurre cuando la incorporación se lleva a cabo por voltametría cíclica, con ambos métodos, la cinética de incorporación es efectiva, pero relativamente lenta.

#### **INCORPORACIÓN DEL HETEROPOLIANIÓN MEDIANTE EL PROGRAMA DE PULSOS DE POTENCIAL:**



Los resultados anteriores mostraron que la generación de cargas positivas por la oxidación de la PANI facilita el proceso de incorporación del  $H_6[PMo_9V_3O_{40}]$ . Sin embargo, a pesar de que la incorporación por el método anterior descrito es efectiva, lo más importante es obtener un método de incorporación que no degrade la película de PANI. Por ello se planteó la incorporación del  $H_6[PMo_9V_3O_{40}]$  mediante un programa de pulsos de potencial que permitiera mantener el polímero en su forma oxidada sin degradarlo e incorporar el  $H_6[PMo_9V_3O_{40}]$  en el menor tiempo posible. El programa de pulsos propuesto para llevar a cabo este objetivo consistió en la

***Recibido: 17-02-2013***

***Aprobado: 13-06-2013***

aplicación al electrodo de CV/PANI de un potencial de  $-0,2$  V por 20 s elevando el potencial a  $0,5$ V (mediante una rampla lineal con pendiente de  $50$  mV/s) el cual es mantenido por 60 s, posteriormente a la misma velocidad de barrido, se retorna al potencial de  $-0,2$  V, ciclando de forma repetitiva (90 ciclos). El medio electrolítico empleado contenía una solución  $1,5$  mM de  $H_6[PMo_9V_3O_{40}]$  en  $0,1$  M de  $H_2SO_4$ . Mediante la aplicación de esta programa se logró la incorporación efectiva del  $H_6[PMo_9V_3O_{40}]$  sobre la PANI, ya que se observa un incremento de las intensidades de las corrientes asociadas al  $H_6[PMo_9V_3O_{40}]$ .

## ESTABILIDAD DEL ELECTRODO

### DE CV/PANI/H<sub>6</sub>[PMO<sub>9</sub>V<sub>3</sub>O<sub>40</sub>]:

La estabilidad electroquímica del electrodo de CV/PANI/H<sub>6</sub>[PMO<sub>9</sub>V<sub>3</sub>O<sub>40</sub>] fue evaluada en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M mediante voltametría cíclica. Dicho estudio se llevo a cabo en una ventana de potenciales entre -0,2 y 0,5 V a 100 mV/s (figura 3).

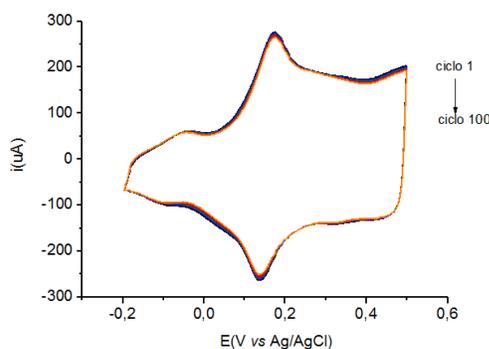


Figura 3. Respuesta voltamétrica del electrodo CV/PANI/H<sub>6</sub>[PMO<sub>9</sub>V<sub>3</sub>O<sub>40</sub>],

*Recibido: 17-02-2013*

*Aprobado: 13-06-2013*

sumergido en una solución 0,1 M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M, a una velocidad de 100 mV/s, 100 ciclos consecutivos.

En esta figura se puede observar que la incorporación del H<sub>6</sub>[PMO<sub>9</sub>V<sub>3</sub>O<sub>40</sub>] le brinda una excelente estabilidad electroquímica el sistema CV/PAN. Dado que esto se ve reflejado en las corrientes de pico, lo cual no presentan disminución considerable en su intensidad. Este permite concluir que el H<sub>6</sub>[PMO<sub>9</sub>V<sub>3</sub>O<sub>40</sub>] incorporado en la matriz polimérica brinda estabilidad a la película de PANI en el medio de estudio

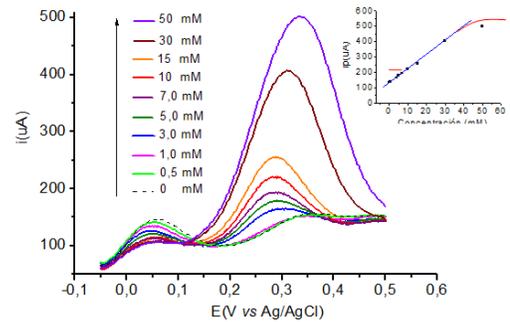
## OXIDACIÓN DE ÁCIDO ASCÓRBICO (AA) SOBRE EL ELECTRODO MODIFICADO CV/PANI/H<sub>6</sub>[PMO<sub>9</sub>V<sub>3</sub>O<sub>40</sub>].

### CURVA DE CALIBRACIÓN DE AA.

El rango dinámico lineal de concentraciones de AA para este sistema fue estudiado, variando las concentraciones de AA en un intervalo de concentraciones: 0, 0,5, 1, 3, 5, 7, 10, 15, 30, 50 mM, usando como medio electrolítico un buffer sulfato a pH 2,00. Todas las medidas fueron realizadas por triplicado. En la figura 4, se muestra la respuesta por VPD obtenida para cada de las concentraciones en estudio, estos estudios fueron realizados empleando una amplitud de pulso de 100 mV y un ancho de pulso de 50 ms. En la figura del inserto se observa que el rango lineal que va desde 3 mM a 30 mM.

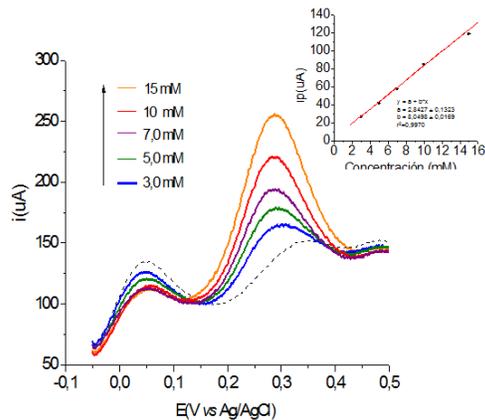
**Recibido:** 17-02-2013

**Aprobado:** 13-06-2013



**Figura 4. Respuesta voltamétrica del sistema CV/PANI/H<sub>6</sub>[PMo<sub>9</sub>V<sub>3</sub>O<sub>40</sub>] a diferentes concentraciones de AA, buffer sulfato pH 2. En el inserto se muestra la respuesta  $I_p$  vs [AA]**

En la figura 5 se representan solo los resultados donde se encuentra el intervalo lineal de trabajo. A partir de ellos se hacen los cálculos.



**Figura 5. Respuesta voltamétrica del sistema CV/PANI/H<sub>6</sub>[PMo<sub>9</sub>V<sub>3</sub>O<sub>40</sub>] a diferentes concentraciones de AA, buffer sulfato pH 2. Intervalo lineal. En el inserto se muestra la respuesta Ip vs [AA]**

En la tabla 1 se puede apreciar que bajo la metodología y en las condiciones planteadas, la mínima cantidad de AA que puede ser detectada es de 2,4 mM y que la mínima cantidad de AA capaz de ser determinada es de 8,0 mM. Este resultado nos permite señalar que esta metodología es aplicable para la

**Recibido: 17-02-2013**

**Aprobado: 13-06-2013**

determinación de AA a nivel de fármacos y alimentos concentrados.

**Tabla 1. Límite de detección y cuantificación para el electrodo de CV/PANI/H<sub>6</sub>[PMo<sub>9</sub>V<sub>3</sub>O<sub>40</sub>].**

Parámetro analítico	Concentración (mM)
LOD	2,4
LOQ	8,0

La determinación de estos parámetros analíticos para el sistema CV/PANI no es reportada, debido a la poca estabilidad de la película en el medio H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M.

## CONCLUSION

La optimización del método de síntesis de la PANI es fundamental para la incorporación del

heteropolianión ya que la misma se ve afectada por diferentes factores. La incorporación del  $H_6[PMo_9V_3O_{40}]$  sobre la matriz polimérica le brinda una mayor estabilidad al sistema modificado, no es conveniente realizar simultáneamente la incorporación del  $H_6[PMo_9V_3O_{40}]$  y la síntesis de la PANI, ya que a que la polimerización química de la anilina se inicia inmediatamente, lo que impide tener un control efectivo del método de síntesis. Siendo la voltametría cíclica y la técnica de pulsos de potencial. La mejor forma de incorporarlo. Los sistemas CV/PANI y PANI/ $H_6[PMo_9V_3O_{40}]$  mostraron ser electroactivos para la oxidación del AA. La determinación

**Recibido: 17-02-2013**

**Aprobado: 13-06-2013**

del AA mediante la técnica de voltametría de pulso diferencial, permitió calcular de manera sencilla los parámetros analíticos, obteniéndose un rango lineal de respuesta entre 3 y 30 mM, un límite de detección de 2,4 mM, y un límite de cuantificación de 8 mM. Estos resultados permiten proponer el uso de este electrodo modificado en la determinación de AA a nivel de fármacos y alimentos concentrados.

#### **AGRADECIMIENTOS**

Este trabajo fue posible gracias al apoyo otorgado por el CDCHTA-ULA a través de los proyectos C-1586-08, 1454-07-08.

**REFERENCIAS**

1. Casanovas J, Armelin E, Iribarren I, Alemán C, Liesa F, La Modelización Molecular como Herramienta para el Diseño de Nuevos Polímeros Conductores, *Polimeros: Ciencia e tecnología*, 2005; 15: 239-244.
2. Malinauskas A, Garjonyte R, Mazeikiene R, Jurevičiūtė I, Electrochemical response of ascorbic acid at conducting and electrogenerated polymer modified electrodes for electroanalytical applications: a review, *Talanta* 2004; 64:121–129
- 3.] Cai L, Chen H, Preparation and electroavtivity of polyaniline/poly(acrylic acid) film electrodes modified by platinum microparticles, *J. Appl. Electrochem.* 1998; 28: 161-166.
4. Zhong A, Xui Li, Yu Y, Chao K, Hong W, The electrochemical synthesis of polyaniline/polysulfune composite films and electrocatalytic activity for ascorbic acid oxidation, *Electrochim. Acta* 2006; 51: 3351-3355.
5. Seong S, Park G, Jun S, Song K, Lee W, Heterogeneous liquid-phase lactonization of 1,4-butanediol using  $H_{3+x}PMO_{12-x}V_xO_{40}$  (x=0-3) catalysts immobilized on polyaniline, *Catal. Today* 2002; 74: 299-307.
6. Barth M, Lapkowski M, Lefrant S, Electrochemical behavior of

***Recibido: 17-02-2013***

***Aprobado: 13-06-2013***

polyaniline films doped with heteropolyanions of Keggin structure,

Electrochim Acta 1999; 44: 2117-2123

7. Jurevičiūtė I, Brazdžiuvienė K, Bernotaitė L, Šalkus B, Malinauskas A, Polyaniline-modified electrode as an amperometric ascorbate sensor Sens. Actuators B 2005; 107: 716-721

8. White A, Handler P, Smith E, Principles of Biochemistry, fourth edition, International student edition, New York, London, Mexico, 1959.

9. Zhang L, Lian J, Electrochemical synthesis of copolymer of aniline and *o*-aminophenol and its use to the electrocatalytic oxidation of ascorbic

acid, J. Electroanal. Chem. 2007; 611: 51-59

10. Dhanusuraman R, Anantha L, Lee K, Kalayil M, Electro-assisted fabrication of layer-by-layer assembled poly(2,5-dimethoxyaniline)/phosphotungstic acid modified electrode and electrocatalytic oxidation of ascorbic acid, Electrochem. Commun. 2008; 10: 527-530.

11. Bahsas J, Estudios de películas de poli (2,5-dimetoxianilina) modificadas con heteropolianiones del tipo Keggin, Universidad de Los Andes. Tesis de licenciatura. 2008.

12. Shen M, Chen J, Vasantha V, Electrochemical preparation of epinephrine/Nafion chemically

**Recibido: 17-02-2013**

**Aprobado: 13-06-2013**



modified electrodes and their electrocatalytic oxidation of ascorbic and dopamine, *Electrochim Acta*. 2006; 5: 2455-465.

13. Tsigdinos G, Hallada C, Molybdovanadophosphoric acids and their salts. I. Investigation of methods of preparation and characterization, *Inorg Chem*. 1968; 7: 437-440.

14. M.A. Cotarelo, F. Huerta, C. Quijada, R. Mallavia, J.L. Vázquez. Synthesis and characterization of electroactive films deposited from Aniline dimmers. *J. Electrochem. Soc.* 2006; 153: 114-122

15. Greef R, Peat R, Peter L, Pletcher D, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, primera edición, ELLIS HORWOOD, New York,

***Recibido: 17-02-2013***

***Aprobado: 13-06-2013***

London, Toronto, Sydney, Tokio, Singapore, 1990; 229-232.

16. Bridgeman A, Density functional study of the vibrational frequencies of  $\alpha$ -Keggin heteropolyanions, *Chem. Phys.* 2003; 287: 55-69.

17. Xiu K, Zhao J, Wei J, Zhang Z, Chen Y, Chak T, Han S, Hibst H, Effect of vanadium substitution in the cesium salts of Keggin-type heteropolyacids on propane partial oxidation, *J. Catal.* 2006; 237: 58-66

18. Nirupa A, *Catalytic Studies Involving Heteropoly acids and Related compounds*, Universidad de Pune. Tesis doctoral, 2002.

19. Pingping Z, Yan L, Wang J. Heteropolyanion-paired cross-linked ionic copolymer: An efficient



heterogeneous catalyst for  
hydroxylation of benzene with  
hydrogen peroxide. Chemical Eng  
Journal. 2012; 15: 72-78

*Recibido: 17-02-2013*

*Aprobado: 13-06-2013*