



**DETERMINACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ÁCIDO ASCÓRBICO
SOBRE ELECTRODOS DE CARBÓN VÍTREO DOBLEMENTE
MODIFICADOS.**

**Rossana Vásquez¹, Miguel Díaz¹, Yris Martínez¹, Ricardo Hernández¹, Enrique Millán¹, Carlos
Rojas¹, Luigi Manfredy¹, Reynaldo Ortíz¹**

**1. Universidad de Los Andes, Facultad de Ciencias, Departamento de Química,
Laboratorio de Electroquímica. 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.

Email: ymartin@ula.ve

RESUMEN

En este trabajo se reportan estudios electroquímicos para la determinación de ácido ascórbico (AA) sobre un electrodo de carbón vítreo (CV) doblemente modificado; con PANI y el heteropolianión $H_4PMo_{11}VO_{40}$ (HPA). La síntesis de la PANI, se realizó mediante voltametría



cíclica, sumergiendo un electrodo de carbón vítreo en una solución 0,05 M de anilina en 0,1 M de H₂SO₄, en una ventana de potencial entre -0,2 y 0,8 V vs Ag/AgCl, y 60 ciclos. La incorporación del HPA en la matriz polimérica fue realizada mediante un programa de potencial. Los estudios de microscopía de barrido electrónico muestran que ambas películas (PANI y PANI/HPA), presentan una morfología porosa y uniforme, aunque las películas de PANI/HPA son más compactas. La cuantificación del AA fue realizada por voltametría de pulso diferencial (VPD) en buffer sulfato pH 2,04; este medio electrolítico proporciona buena estabilidad al sistema permitiendo además mejor definición de la onda de oxidación del AA. En análisis de la curva de calibración sencilla usada para la determinación del AA en el electrodo modificado con PANI mostró un rango lineal de respuesta en un intervalo de concentraciones entre 8 y 30 mM, un límite de detección de 0,646 mM y un límite de cuantificación de 2,156 mM, mientras que el sistema PANI/HPA mostró un rango lineal de respuesta entre 8 y 40 mM con el límite de detección de 1,240 mM y un límite de cuantificación de 4,134 mM.

PALABRAS CLAVE: ácido ascórbico, PANI, heteropolianión Keggin, electrocatálisis, H₄PMo₁₁VO₄



**ELECTROCHEMICAL DETERMINATION OF ASCORBIC ACID ON CARBON
ELECTRODE MODIFIED DOUBLE VITREUS.**

ABSTRACT

An electrochemical study of ascorbic acid (AA) determination on a modified glassy carbon (GC) electrode is reported. GC has been modified by using polyaniline (PANI) and $H_4PMo_{11}VO_4$ (HPA). PANI was deposited on GV by repetitive cycling (60 scans) at -0.2 to 0.8V vs Ag/AgCl of a 50 mM aniline solution by employing 0.1M sulfuric acid as electrolyte solution. HPA was incorporated to the polymeric matrix by using a potential program. Scanning electron microscopy showed a porous and uniform morphology for PANI and PANI/PDA films, although PANI/PDA film showed a compacted structure. Differential pulse voltammetry (DPV) was used to quantify AA on a sulfate pH 2.04 buffer solution. We have found higher stability and better definition of the AA oxidation wave. Analytical analysis of the simple calibration curve for AA on the modified electrodes showed better response for the PANI electrode rather than PANI/PDA electrode. Analysis of AA on the PANI modify electrode showed a linear response at 8 – 30 mM, 0.646 mM detection limit and 2.156 mM quantification limit. On the other hand, PANI/PDA showed a linear response range of 8-40 mM, detection limit of 1.240 mM and quantification limit of 4.134 mM.

KEY WORDS: Ascorbic acid, PANI, heteropolyanion Keggin, electrocatalysis, $H_4PMo_{11}VO_4$



INTRODUCCIÓN.

Los heteropolioxometalatos (HPO) han atraído un interés creciente debido, principalmente, a sus aplicaciones en la catálisis homogénea, en especial la hidratación de olefinas, reacciones de esterificación entre otras, aunque muy recientemente se ha extendido el uso de estos compuestos en el área de la catálisis heterogénea, principalmente en la oxidación de alcanos (1). Actualmente gozan de enorme popularidad su uso en medicina, en la preparación de fármacos antivirales (2) y en una amplia gama de diversas aplicaciones como precursores de películas de óxidos, sensores de membrana, modificación de electrodos, blanqueo de madera, precipitación de proteínas (3,4,5) etc. Por lo anterior, los estudios catalíticos que

involucran el uso de heteropoliácidos (HPA) y compuestos relacionados, es un campo en crecimiento de gran importancia en la investigación y tecnología. Los HPA pertenecen a la familia de los polioxometalatos (6,7) son compuestos inorgánicos que se pueden definir como fragmentos discretos de óxidos metálicos, presentan como unidad estructural básica un enlace metal-oxígeno y además forman aniones (HPA). Dichos compuestos forman complejos de coordinación generalmente octaedros, tetraedros y pirámides de base cuadrada, cuyas estructuras son muy estables y compactas. Los HPA clásicos contienen numerosos átomos de oxígeno, algunas veces átomos de hidrógeno y al menos otros átomos diferentes en estado(s) de oxidación positivo, generalmente, en



estos compuestos el átomo central se encuentra coordinado octaédrica o tetraédricamente por átomos de oxígeno. Dentro de estos compuestos, la estructura de Keggin es la más estable (7,8-10) estos son compuestos no volátiles y estables durante tiempos prolongados de almacenamiento. Entre sus muchas aplicaciones podemos mencionar; su uso como catalizadores (homogéneos y heterogéneos), agentes precipitantes de proteínas, en membranas y sensores, en el diseño de nuevos materiales, cátodos en baterías recargables y como electrocatalizadores fijos en un soporte conductor (7). Estos últimos compuestos a los que podríamos llamar híbridos orgánico-inorgánicos aparecen como una alternativa innovadora para la obtención de nuevos materiales con características inusuales. Lo

cual ha sido atribuido a su estructura particular, la diferencia entre sus propiedades y estructura, generalmente dan lugar a materiales con características especiales ya que podría establecerse una especie de sinergia entre ellos (10). En este trabajo fundamentalmente se utiliza un HPA como electrocatalizador sobre un soporte conductor. El interés particular es emplear un heteropolianión del tipo Keggin, específicamente el $H_4[PMo_{11}VO_{40}]$ como modificador de la matriz polimérica (PANI) con fines analíticos, tomando como modelo la reacción de oxidación del ácido ascórbico. Desde hace tiempo los investigadores se han propuesto innovar diversas técnicas que permitan la determinación del AA de manera simple y certera, esto fundamentalmente debido a las propiedades



reductoras del AA y su uso a gran escala como agente antioxidante en alimentos y bebidas; así como la importancia del mismo para fines terapéuticos, farmacéuticos, tecnológicos, etc (11). Hoy en día las técnicas electroquímicas están siendo usadas como herramienta principal para la determinación del AA. Sin embargo, la determinación electroquímica de este compuesto no es sencilla, se presentan dificultades debido a los altos sobrepotenciales y la pasivación del electrodo por los productos de oxidación. Los altos sobrepotenciales traen como consecuencia una baja reproducibilidad, selectividad y sensibilidad. Para minimizar estos problemas es necesario entonces modificar la superficie de los electrodos. Un ejemplo clásico es el uso de superficies

electródicas modificadas con películas poliméricas, ya que estas permiten solventar estos problemas e incrementar la catálisis en la determinación de dicho compuesto. Además de la actividad electrocatalítica, estos electrodos modificados deben mostrar una remarcable estabilidad, parámetro fundamental para aplicaciones prácticas. La clave de este proceso radica en dos aspectos principales, tal y como lo indica Malinauskas y colaboradores (12), a) La oxidación electrocatalítica del ascorbato sobre electrodos modificados con polímeros conductores, para determinación de ascorbato, mostrando así, las aplicaciones electroanalíticas de las películas poliméricas y b) el retardo en la penetración del ion ascorbato a través de la capa polímero electrogenerada proporcionando de esta



forma capas permiselectivas y sus diversos usos, especialmente como biosensores. Por otro lado, Jurevičiūtė y colaboradores, (13) estudiaron la oxidación del ácido ascórbico sobre un electrodo modificado con PANI usándolo como un sensor amperométrico. En dicho estudio proponen un mecanismo de reacción autocatalítico para la oxidación anódica del ascorbato sobre PANI bajo condiciones de pH neutro, situación bajo la cual, la película de PANI no es conductora, pero dada la transferencia de un protón, por efecto ácido-base de la reacción del AA, este protón es el responsable de protonar la película, activándola y promoviendo la oxidación del ascorbato bajo estas condiciones. Estos investigadores concluyen que los electrodos modificados con PANI puede ser usados para ensayos en la

determinación de ascorbato dentro de un rango de pH entre 5,5 y 7,2; en una ventana de potencial entre 0.1 y -0.3 V vs Ag/AgCl, mostrando un rango lineal de respuesta a partir de 0,6 mM y un límite de detección de 0,05 mM.

Ragupathy y colaboradores (14) modificaron un electrodo de carbón vítreo usando poli (2,5-dimetoxianilina) y un heteropolianión del tipo Keggin $H_3[PW_{12}O_{40}]$. Esta modificación fue realizada alternando capas del polímero con capas del HPA; Utilizando este sistema ellos reportan un sustancial aumento en las corrientes para la oxidación de AA y una buena definición de la onda objeto de estudio en comparación con las obtenidas al utilizar el electrodo modificado sólo con la matriz polimérica. En un trabajo previo a este hemos reportado que la



modificación de un electrodo de carbón vítreo con una matriz polimérica (PANI) y un HPA (15); tiene actividad catalítica para la reacción de oxidación del AA. En este trabajo se evalúa el efecto de un átomo de vanadio en la red del PHA, la variación del número de átomos de vanadio en este tipo de estructuras ha mostrado resultados interesantes en algunos casos. Particularmente, en un estudio reportado por Lin y colaboradores, (16) se demuestra que para algunas reacciones, la actividad electrocatalítica de los HPA depende en gran medida del número de átomos de vanadio presentes en la estructura del HPA. Keita y colaboradores, (17) estudiaron la oxidación de la L-cisteína, empleando electrodos de carbón vítreo y electrodos modificados con polioxometalatos del tipo Dawson

$[P_2V_2W_{16}O_{62}]^{-8}$, $[P_2MoV_2W_{15}O_{62}]^{-8}$, $[P_2V_3W_{15}O_{62}]^{-9}$. Ellos reportan que a medida que se incrementa el número de átomos de vanadio en la estructura del HPA, el sistema se hace más catalítico para la determinación de L-cisteína. Por otro lado Bahsas en su trabajo especial de grado (18), evaluó la oxidación del ácido ascórbico sobre electrodos de platino, modificándolo con películas de poli (2,5-dimetoxianilina) que a su vez fueron modificadas con $H_4[PMo_{11}VO_{40}]$. Reportándose que el sistema doblemente modificado, es más electrocatalítico para la reacción en estudio que el electrodo desnudo e incluso que con el electrodo modificado solo con la poli (2,5-dimetoxianilina). En este trabajo se va a modificar un electrodo de carbón vítreo y



como matriz polimérica se va a utilizar la PANI manteniendo el mismo HPA.

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 agua utilizada para la preparación de todas las soluciones fue de alta pureza y baja conductividad (18 MΩ/cm) obtenida de un purificador Millipore Milli-Q de la Water System. El estudio del crecimiento de la polianilina, su comportamiento y estabilidad electroquímica se llevó a cabo por voltametría cíclica. La síntesis del $H_6[PMo_9VO_{40}]$ se llevó a cabo siguiendo el método propuesto por Tsigdinos y colaboradores, (19). La caracterización del

$H_6[PMo_9VO_{40}]$, fue realizada utilizando las técnicas de espectroscopía de infrarrojo (IR) y ultravioleta-visible (UV-Vis), técnicas potenciométricas y electroquímicas. La incorporación del polioxometalato sobre la PANI se llevó a cabo por un programa de pulsos de potencial. La reacción de oxidación del ácido ascórbico se realizó por voltametría cíclica. Los estudios electroanalíticos fueron realizados por 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 cm². Todos los potenciales están



referenciados contra un electrodo de $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{sat. KCl})}$. Previo a los estudios electroquímicos, la superficie del electrodo de carbón vítreo se pulió a espejo con alúmina de diferentes diámetros (1,0, 0,3 y 0,05 μm), se enjuagó con agua ultrapura y se colocó en el ultrasonido por espacio de 5 minutos para eliminar los restos de alúmina durante el pulido de la superficie de carbón vítreo.

Instrumentación.

Los estudios electroquímicos fueron realizados con un potenciostato/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. Todas las medidas de pH se realizaron con un pH-

metro de la serie 500 OAKTON. Los espectros de ultravioleta-visible fueron adquiridos con un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 25, con una celda de cuarzo con un camino óptico de 1 cm. Los estudios de microscopía electrónica se realizaron utilizando un microscopio electrónico Nikon 90577 con cámara fotográfica incorporada CHINON CA-4 Hitachi (Modelo S-2500) acoplado a un detector de energía dispersiva de rayos X (EDX, Noran) de la System Six Company.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Modificación de los electrodos de carbón vítreo con la PANI

La modificación del electrodo de carbón vítreo con la PANI se realizó por voltametría cíclica a partir de una solución

de anilina con una concentración de 5×10^{-2} M de anilina disuelta en una solución 0,1 M de H_2SO_4 , siguiendo el método reportado por Millán y colaboradores, (20). Con una variante ya que se aplicó inicialmente un potencial de acondicionamiento de 0,9 V durante 10 s para inducir la oxidación del monómero de anilina e inmediatamente se continuo con el crecimiento del polímero en una ventana entre -0,2 y 0,8 V vs Ag/AgCl a 100 mV/s durante 60 ciclos; para disminuir la formación de productos de degradación que generalmente ocurren durante la síntesis.

En la figura 1, se muestra el crecimiento de la PANI, en esa figura podemos observar que a medida que se incrementa el número de ciclos, comienzan definirse gradualmente tres cuplas redox características. Un

incremento en intensidad de corriente de cada una de estas cuplas es observado a medida que se incrementa el número de ciclos, lo cual es indicativo del crecimiento del polímero. La asignación de estas cuplas ha sido ampliamente reportada en la literatura (21,22,23).

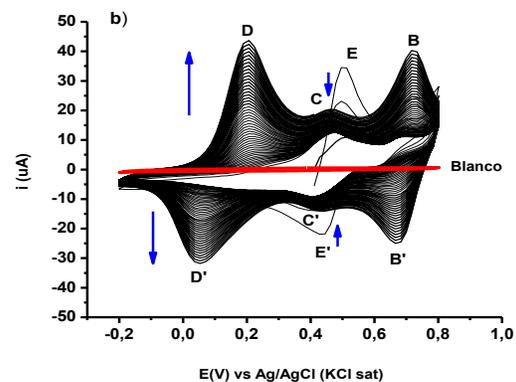


Figura 1.- Respuesta voltamétrica del crecimiento por ciclado de una solución de anilina 5×10^{-2} M en 0,1 M de H_2SO_4 sobre electrodo de carbón vítreo a 100 mV/S, 60 ciclos.

Incorporación de $H_6[PMo_9VO_{40}]$ sobre PANI.

La incorporación del heteropolianión $[H_4PMo_{11}VO_{40}]$ sobre la matriz del polímero fue realizada a partir de una solución $1,5 \times 10^{-3}$ M del HPA en 0,1 M de H_2SO_4 . Para lo cual se aplicó un programa de pulsos de potencial, iniciándose a -0,2V durante 20s, posteriormente se llevó a 0,5 V manteniéndolo durante 60s, en ambas etapas la velocidad de barrido aplicada fue de 50 mV/s, dicha función se repitió durante 40 min. La incorporación del HPA fue verificada realizando una voltametría cíclica en una solución 0,1 M de H_2SO_4 a una ventana de potencial entre -0,2 y 0,5 V vs Ag/AgCl con una velocidad de barrido de 100 mV/s (figura 2).

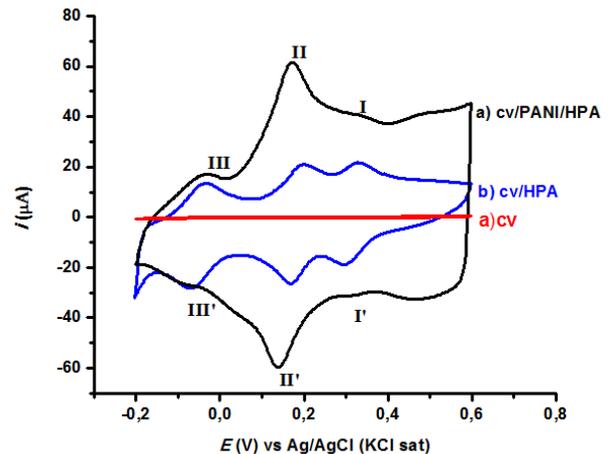
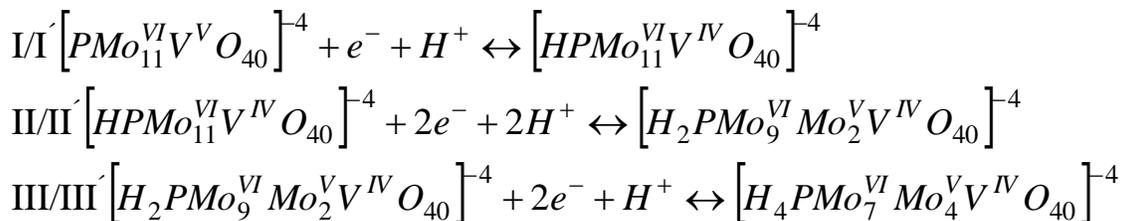


Figura 2. Respuesta voltamétrica del HPA en una solución 0,1 M de H_2SO_4 a 100 mV/s a) CV/PANI/HPA b) CV/HPA.

Para discernir entre las cuplas asociadas al HPA, se superpone la voltametría del mismo sistema pero realizada solo sobre el electrodo de CV (figura 2b, ampliada 10 veces con respecto a la figura 2a), notando así la similitudes entre cada una de la cuplas asociadas al HPA, pudiendo asegurar de esta

manera, que la incorporación del HPA dentro de la matriz polimérica fue efectiva. La efectividad de la inmovilización de los HPA en matrices poliméricas es atribuida a la fuerte interacción electrostática que ocurre entre la HPA y la PANI, el sistema es estable y reproducible, concordando estos resultados con los reportados en la literatura (24,25,26). En dicha figura se observan tres cuplas redox características correspondientes al HPA $[H_4PMo_{11}VO_{40}]$,

donde la cupla I/I' ubicada en 0,333/0,296 V corresponde a procesos redox de la especie V^{IV}/V^V e involucra la transferencia de un electrón, mientras que las cuplas II/II' (0,199/0,167 V) y III/III' (-0,333/-0,069 V) han sido atribuidas a procesos redox de molibdeno Mo^V/Mo^{VI} y Mo^{VI}/Mo^V , involucrando la transferencia de $2e^-$ cada una (27). Las reacciones asociadas a este sistema pueden ser representadas como:



Estabilidad de las películas de CV/PANI/HPA en diferentes medios acídicos (H_2SO_4 , HNO_3 y $HClO_4$ 0,1 M)

Las películas de CV/PANI/HPA fueron evaluadas en diferentes medios acídicos a

fin de verificar la estabilidad de las mismas. Dicho estudio se llevó a cabo mediante la técnica de voltametría cíclica en una ventana de potencial entre -0,2 y 0,5 V vs Ag/AgCl a 100 mV/s (figura 3).

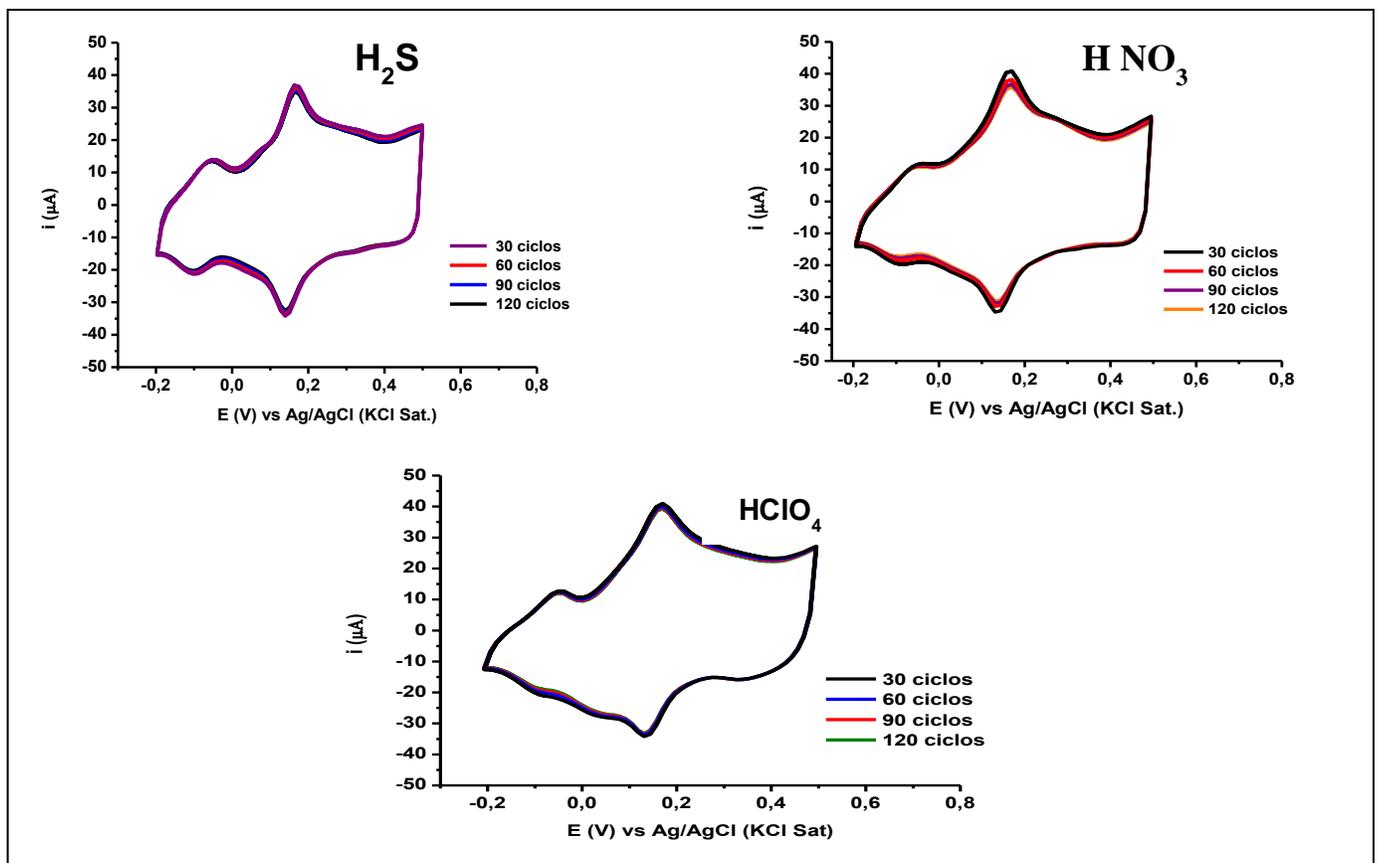


Figura 3.- Respuesta voltamétrica obtenida para la estabilidad de la película PANI/HPA en diferentes medios ácidos 0,1 M durante 120 ciclos a 100 mV/s.

A partir de los voltamperogramas anteriores podemos observar que estas películas mantienen una excelente estabilidad en los diferentes medios ácidos en estudio, esto se ve reflejado en que las corrientes de pico asociadas a cada una de las cuplas características se mantienen sin una disminución aparente en la intensidad de las mismas. Esto nos permite inferir que el HPA incorporado dentro de la matriz polimérica brinda una mayor estabilidad a la película de PANI formada respecto de los contraiones utilizados para el caso de la PANI, tales como el SO_4^{-2} , NO_3^- y ClO_4^- .

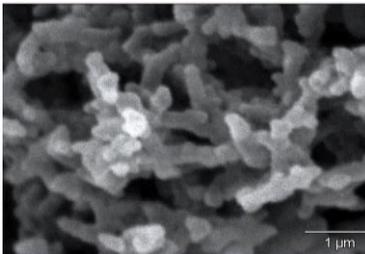
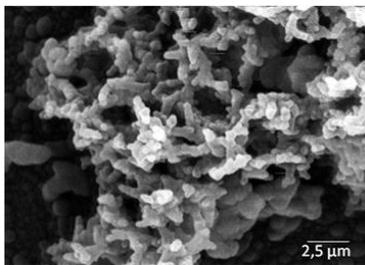
Estudio de microscopía de barrido electrónico y dispersión de rayos X

(MEB-EDX) para las películas PANI y PANI/HPA.

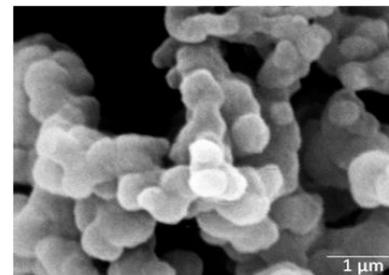
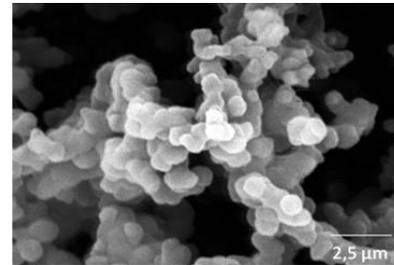
Se realizó un estudio de microscopía de barrido electrónico, con la finalidad de estudiar la morfología de las películas formadas (PANI y PANI/HPA) sobre el electrodo de carbón vítreo.

En la figura 4 se muestra una vista general de ambos sistemas en estudio en las mismas condiciones a objeto de comparación. La morfología de las películas en ambos casos, es uniforme y porosa. De las mismas se visualiza un crecimiento fibrilar de la PANI, en el cual dichas fibras se encuentran enredadas unas con otras, concordando con

lo obtenido por S-J Choi y colaboradores (28).



a



b

Figura 4.- Microscopías de barrido electrónico a) PANI y b) PANI/HPA, a diferentes aumentos.

Al modificar la película de PANI con el HPA (figura 4b), se observa un incremento de brillo en las fibras y un ligero engrosamiento, que se atribuye a la presencia del HPA.

Estudio de la oxidación del AA sobre diferentes sustratos (CV, PANI y PANI/HPA).

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 (29).

El estudio de oxidación de AA se llevó a cabo por voltametría cíclica sumergiendo un electrodo de carbón vítreo sin modificar en una solución $1,5 \times 10^{-2}$ M de AA en 0,1 M de H_2SO_4 y realizando el barrido en una ventana de potencial entre 0,2 y 0,8 V vs Ag/AgCl a una velocidad de barrido de 100 mV/s (Figura 5). En la figura 5 se puede apreciar la superposición de la respuesta voltamperométrica obtenidas para los tres sistemas (CV, CV/PANI y CV/PANI/HPA) correspondiente a la oxidación de AA.

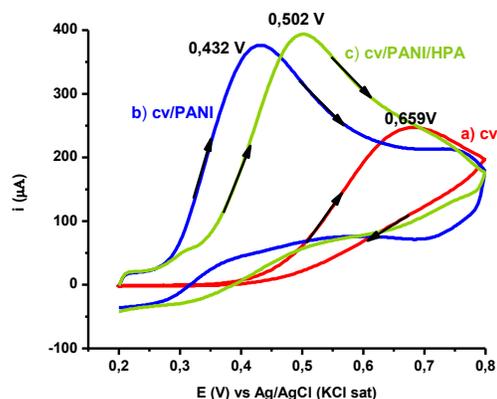


Figura 5.- Respuesta voltamétrica obtenida para la oxidación de una solución de AA $1,5 \times 10^{-2}$ M en H_2SO_4 0,1 M a 100 mV/s. a) CV, b) CV/PANI, c) CV/PANI/HPA

A partir de dicha respuesta se puede apreciar como el sistema asociado a la película de PANI muestra un mayor desplazamiento de potenciales respecto del carbón vítreo y del sistema PANI/HPA, lo que permite ordenar por desplazamiento a los tres sistemas de la siguiente manera CV/PANI > CV/PANI/HPA > CV. En el sistema



CV/PANI/HPA sólo se observa un ligero desplazamiento del potencial y un mínimo incremento en la corriente con respecto al obtenido para el sistema CV/PANI, este resultado indica que el sistema CV/PANI es más catalítico para la reacción de oxidación del AA; ya que desplazamiento de potencial e incremento en las corrientes de pico son indicativo de la actividad catalítica de un sistema electroquímico. Sin embargo, la incorporación del HPA es necesaria para poder proporcionar a la película de PANI la estabilidad requerida, el cual es un parámetro muy importante para las determinaciones electroanalíticas.

Determinación de parámetros electroanalíticos en la oxidación del AA sobre el sistema PANI/HPA.

Para realizar la determinación electroquímica del AA el electrodo doblemente modificado con PANI y HPA fue sumergido en diferentes soluciones de AA, cuyas concentraciones fueron 5, 8, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 80 y 100 mM, disueltas en un buffer sulfato 0,1 M (pH 2,04). Dicho estudio se llevó a cabo mediante la técnica de voltametría por pulso diferencial tomando en cuenta los parámetros óptimos (amplitud de pulso de 100 mV y ancho de pulso de 50 ms). Las medidas fueron realizadas por triplicado en una ventana de potencial de 0,0 a 0,5 Vvs Ag/AgCl a 8 mV/s. En la figura 6 y 7 se muestran las respuestas voltamperométricas de pulso diferencial obtenidas para cada concentración en estudio, observándose que a medida de que se aumenta la

concentración de AA la corriente de pico anódico (I_{p_a}) también aumenta, como era de esperar ya que la corriente de pico (I_{p_a}) es proporcional a la concentración del analito; a su vez se aprecia que el pico de oxidación asociado al AA se ubica en los 350-436 mV, dicha respuesta coincide con lo reportado en la literatura. (30).

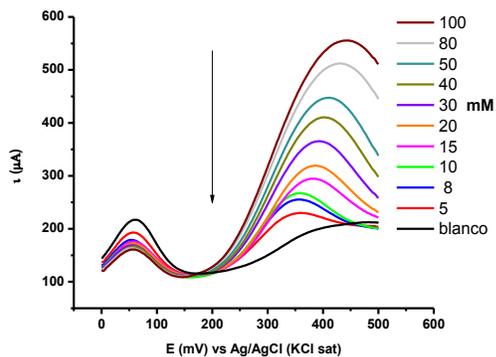


Figura 6.- Respuesta voltamétrica de la película PANI/HPA a diferentes concentraciones de AA en buffer sulfato pH 2,04, a 8 mV/s.

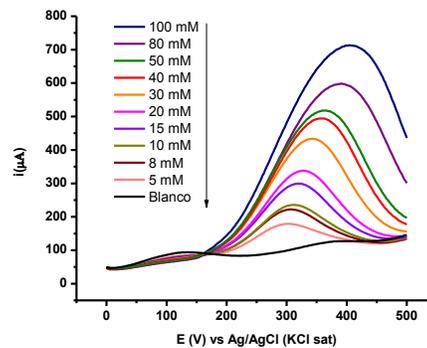


Figura 7.- Estudio a diferentes concentraciones de AA sobre la película de PANI en medio buffer sulfato pH 2,04 a 8 mV/s

El análisis de I_p en función de la concentración de AA señala un intervalo lineal de respuesta entre 8 y 40 mM, con un coeficiente de correlación $r = 0,9999$ y con una desviación estándar de 0,2000.

En las mismas condiciones anteriores, se realizó el estudio utilizando el electrodo modificado sólo con PANI, ya que de acuerdo a los resultados preliminares,



resultó ser más activo para dicha reacción. El electrodo de carbón vítreo modificado con la película de PANI, fue sumergido en una solución a diferentes concentraciones de AA (0,5, 5, 8, 10, 15, 20, 30, 40,50, 80 y 100 mM) disueltas en un buffer sulfato a pH 2,04 tomando en cuenta los parámetros previamente optimizados para realizar la determinación, obteniendo así la respuesta voltamétrica que se observa en la figura 7. Cabe destacar que debido a la poca estabilidad que mostró el sistema PANI es necesario preparar un electrodo nuevo antes de cada medida.

De nuevo el análisis de I_p en función de la concentración de AA indica que este sistema presenta un rango lineal de respuesta entre 8 y 30 mM, con un coeficiente de correlación $r^2 = 0,9925$ y con una desviación estándar de

0,2070. Se determinó que el límite de detección para este sistema era 0,646 mM y el límite de cuantificación de 2,156 mM. A partir de estos resultados y comparándolos con el sistema PANI/HPA, se puede indicar que el sistema PANI arroja una diferencia mínima en el límite de detección del mismo orden de magnitud respecto del sistema PANI/HPA. La diferencia fundamental entre estos dos sistemas radica en que el sistema PANI/HPA es más estable ya que con un mismo electrodo se pueden hacer todas las medidas, mientras que el de PANI es necesario preparar un electrodo nuevo para cada medida. Estos valores son muy similares a los reportados previamente por Díaz y colaboradores (15) para un sistema similar donde la diferencia radica en el



número de átomos de vanadio del heteropolianión.

CONCLUSION

La determinación del AA empleando esta técnica electroquímica, permite estimar niveles de concentración de manera sencilla y confiable. El establecimiento de las condiciones de síntesis e incorporación del HPA es de gran importancia en la preparación de un sistema catalítico que sea realmente eficiente. Los sistemas CV/PANI y CV/PANI/HPA, mostraron ser electroactivos para la oxidación de ácido ascórbico (AA). Sin embargo, el sistema doblemente modificado CV/PANI/HPA, resulta ser el más estable y reproducible ya que mantiene su estabilidad electroquímica aun después de cada estudio a diferentes concentraciones oxidación de AA. La

determinación del AA para el sistema PANI, mediante la técnica de pulso diferencial arrojó un rango lineal de respuesta entre 8 y 30 mM con un coeficiente de correlación $r=0,9925$, un límite de detección de 0,646 mM y un límite de cuantificación de 2,156 mM, mientras que para el sistema PANI/HPA el rango lineal de respuesta fue entre 8 y 40 mM, el coeficiente de correlación $r=0,9999$, el límite de detección de 1,240 mM y el límite de cuantificación de 4,134 mM. Estos resultados, nos permite señalar que ambos sistemas pueden ser aplicados para la determinación de AA a nivel de fármacos.

Actualmente, se están realizando experimentos adicionales que permitan incrementar la sensibilidad y especificidad del sistema doblemente modificado, con el



objeto de emplearlo en el análisis de dopamina en presencia de AA.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue posible gracias al apoyo otorgado por el CDCHTA-ULA a través de los proyectos C-1586-08-08-B, C-1588-08-08-F, 1587-08-08-F.

REFERENCIAS

1.- Kozhevnikov I, Heteropoly Acids and Related Compounds as Catalysts for Fine Chemical Synthesis: Catalysis Reviews: Science and Engineering, 37, 1995; 2: 311-352

2.- Baran E, La Nueva Farmacoterapia Inorgánica. XV. Comentarios sobre la Actividad Farmacológica de Algunos

Polioxometalatos, Acta Farm. Bonaerense 1992; 3: 155-60

3.- Sadler P, Inorganic chemistry and drug design, Adv. Inorg. Chem, 1991; 36: 1-48

4.- Clemente J, Coronado E, Galán J, Gómez C, Increasing the nuclearity of magnetic polyoxometalates. Syntheses, structures and magnetic properties of the salts of the heteropoly complexes $[\text{Ni}_3(\text{H}_2\text{O})_3(\text{PW}_{10}\text{O}_{39})\text{H}_2\text{O}]^{7-}$, $[\text{Ni}_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_2]^{10-}$ and $[\text{Ni}_9(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HPO}_4)_2(\text{PW}_9\text{O}_{34})_3]^{16-}$ Inorg. Chem, 1999; 38: 55-63

5.- Martel D, Nguyen H, Molinari M, Ebothé J, Kityk I. Adsorption of polyanions on nanostructured polypyrrole submonolayer grafted on semiconducting transparent support, J. of Materials Science, 2008; 43: 3486-3490



- 6.- Pope M, : in Comprehensive Coordination Chemistry, eds. G. Wilkinson and J. A. McCleverty, Pergamon Press, Oxford, 1987;3: 1023-1025
- 7.- Pope M, Müller A, Polyoxometalate Chemistry: an old field with new dimensions in several disciplines, Angew. Chem. Int. Ed. Engl, 1991; 30: 34-48
- 8.- Tsigdinos, G. A. Heteropolycompounds of Molybdenum and Tungsten Top. Curr. Chem. 1978; 1: 76-112
- 9.- Maksimov, G. M. Advances in the synthesis of polyoxometalates and in the study of heteropolyacids Russ. Chem. Rev. 1995;64: 445-461
- 10.- Judeistein P, Sánchez C, Hybrid organic-inorganic materials: a land of multidisciplinary, J. Mater. Chem, 1996; 6: 511-525
- 11.- Schnazi R, Hill C, Judd D, Polyoxometalates in medicine, Chem Rev. 1998; 98: 327-357
- 12.- Malinauskas A, Garjonytė R, Mažeikienė 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.
- 13.- Jurevičiūtė I, Bradžiuvienė K, Bernotaite L, Šalkus B, Malinauskas A, Polyaniline- modified electrode as an amperometric ascorbate sensor, Sensors and Actuators A: Physics, 2005; 107: 716-721.
- 14.- Ragupathy D, Gopalan A, Lee K , Manesh K, Electro-assisted fabrication of layer-by-layer assembled poly (2,5-dimethoxyaniline)/phosphotungstic acid modified electrode and electrocatalytic



oxidation of ascorbic acid, Electrochem. Comm, 2008; 10: 527-530.

15.- Díaz M, Vásquez R, Martínez Y, Hernández R, Millán E, Rojas C, Ortiz R, Oxidación electroquímica de ácido ascórbico con un sistema CV/ PANI/H6[PMO9V3O40], Acta Bioclinica. 3, 2013; 6: Julio-Diciembre

16.- Lim S, Park G, Choi J, Song I, Lee W, Heterogeneous liquid-phase lactonization of 1, 4- butanediol using $H_{3+x} PMo_{12-x} V_x O_{40}$ ($x=0-3$) catalysts immobilized on polyaniline, Catalysis Today, 2002; 74:299-307

17.- Keita B, Contant R, Mialane P, Sécheresse F, Oliveira P, Nadjo L, Multi-Vanadium substituted polyoxometalates as efficient electrocatalysts for the oxidation of L-Cysteine at low potencial on glassy

carbon electrodes, Electrochem. Comm, 2006; 8:767-772.

18.- Bahsas J, Estudio de películas de poli (2,5-Dimetoxianilina) modificadas con heteropolianiones del tipo Keggin. Tesis de licenciatura. ULA, Mérida-Venezuela, 2008

19.- Tsigdinos A, Hallada C, Molibdovanadophosphoric acids and their salts. Investigation of methods of preparation and characterization, Inorg. Chem, 1968; 7:437-440.

20.- Barrios E, Ayesterán G, Laréz C, Martínez Y, Studies of presence of dicarboxylic acids in the electrochemical synthesis of poly(aniline): Case poly (itaconic acid), J. Electroanal. Chemistry, 2006; 586: 128-135

21.- Yang H, Bard A, The application of fast scan cyclic voltammetry. Mechanistic study



of the initial stage of polymerization of aniline in aqueous solutions, J. Electroanal. Chem, 1992; 339: 423-449.

22.- Córdova R, Gómez H, Schrebler R, Effect of anions on the nucleation and growth mechanism of polyaniline, J. Electroanal. Chem, 1994; 377:75-83.

23.- Huang W-S, Humphrey B, MacDiarmid A, Polyaniline, a novel conducting polymer, J. Chem. Soc, Faraday Trans 1, 1986; 82:2385-2400.

24.- Sadakane M, Steckhan E, Electrochemical properties of polyoxometalates as electro-catalysts. Chem. Rev, 1998; 98:229-230.

25.- Keita B, Belhouari A, Nadjo L, Contant R, Electrocatalysis by polyoxometalate/polymer systems: reduction

of nitrite and nitric oxide, J. Electroanal. Chem, 1995; 381:243-250.

26.- Keita B, Nadjo L, Surface functionalization of electrodes with oxometalates entrapped in polymeric matrices: Evidence for a microenvironment effect,. J. Electroanal. Chem, 1988; 240:325-332,

27.- Guo D, Guo X, Voltammetric behaviour study of creatinine at phosphomolybdic-polypyrrole film modified electrode, J. Electroanal. Chem, 2005; 585:28-34.

28.- Choi S-J, Park S-M, Electrochemistry of conducting polymers, XXVI. Effects of electrolytes and growth methods on polyaniline morphology, J. Electrochem. Soc, 2002; 149:E26-E34.



29.- Hu G, Ma Y, Guo Y, Shao S, Electrochemical oxidation and simultaneous determination of uric acid and ascorbic acid on the gold nanoparticles modified glassy carbon electrode, *Electrochim. Acta*, 2008; 53: 6610-6615.

30.- Zhang L, Dong S, The electrocatalytic oxidation of ascorbic acid on polyaniline film synthesized in presence of camphorsulfonic acid, *J. Electroanal. Chem*, 2004; 568:189-194.