

Anodic oxidation and electropolymerization of salicylic acid

Cristóbal Lárez¹, Olga P. Márquez² y Jairo Márquez²

¹Laboratorio de Polímeros. ²Laboratorio de Electroquímica.

Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad de Los Andes.

Mérida 5101, Venezuela. E-mail: olgamq@ciens.ula.ve

Abstract

Electrochemical oxidation of salicylic acid is highly dependent on acidity of the electrolytic medium, due to the coexistence between protonated species, neutral species, carboxylate ions and phenoxy ions. Prevalence of one of these species, at a given pH, could explain the variation of the potential as acidity varies. In basic medium, oxidation of both carboxylate and phenoxy species takes place, while for weakly acidic or neutral media, the main reaction product is a thin resistive film that grows slowly onto the electrode surface. *Ex situ* FTIR reflectance measurements suggest the presence of aromatic ring segments linked by C-O-C and C-C bonds. *In situ* FTIR spectra show that C-C bonds appear slowly during the film growth. Initial resistivity of the film has been estimated using the model developed by Scharifker, and it was found to be within the range $(1.6-2.4) \cdot 10^{11} \Omega \text{ cm}^{-1}$.

Palabras clave: Electropolymerization, anodic oxidation, salicylic acid.

Oxidación anódica y electropolymerización del ácido salicílico

Resumen

La oxidación electroquímica del ácido salicílico es un proceso altamente dependiente de la acidez del medio electrolítico, por la posibilidad de la coexistencia de las especies protonada, neutra y los aniones carboxilato y fenóxido. El predominio de una de estas especies, a un pH determinado, justificaría la variación del potencial de oxidación con la acidez. En medio básico ocurre la oxidación de las especies carboxilato y fenóxido. Para valores de pH débilmente ácidos o neutros, el producto principal de la reacción es una película muy delgada de alta resistividad inicial y lento crecimiento. El análisis de esta película por FTIR de reflectancia *ex situ* sugiere la presencia de segmentos de anillos aromáticos enlazados por uniones tipo C-O-C y por segmentos de anillos aromáticos enlazados por uniones tipo C-C. Los espectros de FTIR *in situ* muestran que los enlaces C-C crecen lentamente durante el crecimiento de la película. Se ha calculado la resistividad inicial de la película usando el modelo propuesto por Scharifker, encontrándose valores entre $(1,6-2,4) \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$.

Key words: Electropolymerización, oxidación anódica, ácido salicílico.

Introducción

Para la determinación cuantitativa del ácido salicílico (AS) se ha usado una variedad de técnicas analíticas, incluyendo algunos métodos electroquímicos [1,2]; sin embargo, existen muy

pocos estudios relacionados con su comportamiento electroquímico. A pesar de esto, se conoce que su potencial de oxidación depende fuertemente del pH, al igual que para otros orto-fenoles [3, 4], e incluso, se ha propuesto que para valores de pH ~ 10,1 el AS sufre una reacción de despro-

tonación intramolecular que transfiere el protón fenólico al grupo carboxilato vecino, como puede verse en la distribución de especies que se presenta en el Esquema 1 [5].

Hart y col. han propuesto [2] que en medio acuoso, o acuoso/etanólico, el AS sufre un proceso de oxidación anódica irreversible a través de su porción fenólica que, en la etapa determinante de la velocidad de la reacción, involucra la transferencia de un electrón y parece implicar también una reacción química acoplada donde participan dos protones.

En un trabajo más reciente Ludvik *et al.* [6] han mostrado evidencia espectroscópica de la polimerización electroiniciada del AS sobre varias superficies electrónicas tales como Pt, Au, carbón vítreo (CV), TiO_2 y SnO_2 dopado con flúor. En todos los casos, estos autores reportan la formación de una película aislante que pasiva rápidamente el electrodo. Además, en las superficies electrónicas estudiadas no se observó la adsorción previa del AS, a excepción del TiO_2 , donde se observó una quimisorción dependiente de la concentración del AS en el seno de la solución.

Se pudiera intuir un poco más acerca de la oxidación anódica del AS examinando algunos resultados de la electrooxidación de fenoles. En este sentido, se ha reportado la oxidación anódica de algunos fenoles como el *o*-metoxifenol [7] y, más recientemente, el *orto*-aminofenol [4,8], el pirogalol, el pirocatecol, etc. [9]. En la mayoría de los casos se ha observado que el proceso es fuertemente dependiente del pH del medio electrolítico. Para el *o*-metoxifenol se han propuesto dos

mecanismos distintos (que dependen adicionalmente del potencial aplicado) que generan productos de bajo peso molecular. Por su parte, el *o*-aminofenol muestra un comportamiento distinto, en el sentido de que la reacción de oxidación es seguida de un proceso de polimerización que puede conducir a la formación de películas que muestran cierto carácter conductor.

En el presente trabajo se ha planteado un estudio detallado del comportamiento electroquímico del AS en medio acuoso, usando NaCl como electrolito soporte, y se analizan aspectos relacionados con la naturaleza de la película que recubre rápidamente la superficie electrónica, con base en algunos resultados recientes encontrados en la literatura [10-12].

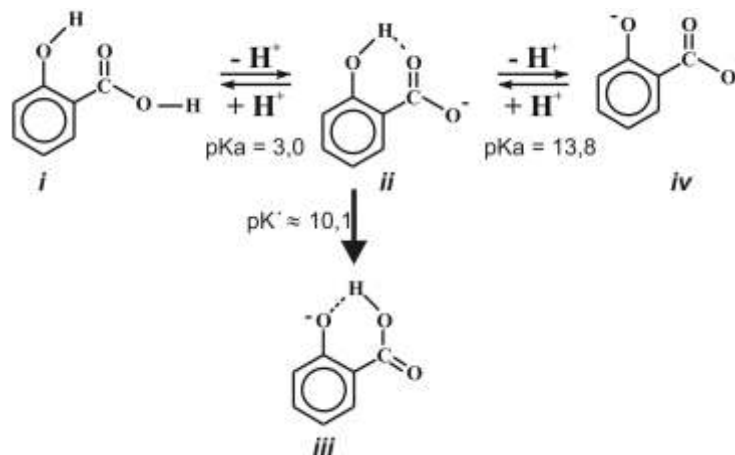
Experimental

Reactivos

El AS (Merck) y el NaCl (Merck) se utilizaron sin purificación previa. Se utilizó agua desionizada de 18 M Ω , Millipore).

Aparato

En todos los experimentos electroquímicos se utilizó un Potenciostato/Galvanostato de la PAR modelo 273A equipado con el software adecuado. Para el estudio de FTIR *ex situ* se utilizó un equipo Perkin Elmer modelo 1600 y en los estudios *in situ* un aparato Bruker IFS55. Para el estudio por Microscopía de Barrido Electrónica se utilizó un microscopio electrónico Hitachi mo-



Esquema 1.

delo S2500. Las medidas del pH en las soluciones usadas se realizaron con un aparato Metrohm modelo 691.

Sistema electroquímico

En todos los estudios voltamétricos y cronamperométricos se utilizó una celda de un solo compartimiento. Se empleó un disco de CV con un área superficial de $0,082 \text{ cm}^2$ embutido en una barra de Teflón como electrodo de trabajo, un alambre de platino de $\sim 2 \text{ cm}$ de longitud como contraelectrodo y un electrodo de Ag/AgCl en KCl 4M como electrodo de referencia. Para los estudios espectrofotométricos se utilizó una celda de un solo compartimiento. El electrodo de trabajo consistió de un disco de CV de $0,5 \text{ cm}$ de diámetro, soportado en una barra goma y adosado a la ventana de CaF_2 ; como electrodo secundario se utilizó un anillo de alambre de platino de $0,1 \text{ mm}$ de diámetro. Se utilizó un electrodo calomel como electrodo de referencia.

Tratamiento del electrodo

Antes de cada experimento el electrodo de trabajo se pulió a espejo sobre alúmina, se enjuagó con agua desionizada, se sometió a limpieza ultrasónica por 3 minutos, se enjuagó de nuevo con agua desionizada y se secó suavemente con una toalla de celulosa. El sistema se burbujeó con N_2 por 5 minutos previo a cada experiencia.

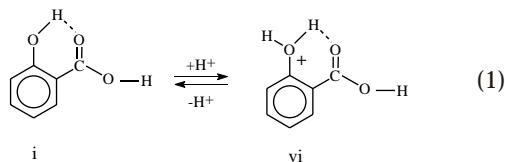
Resultados y Discusión

a) Estudios de la variación de E_p con el pH

En la Figura 1 se presentan algunos de los voltamperogramas obtenidos para soluciones acuosas de AS $0,5 \text{ mM}$ a distintos valores de pH, en NaCl 1 M , tratando de mantener la fuerza iónica del medio constante y regulando el pH con NaOH o HCl. En todos los casos se muestran los dos primeros barridos cíclicos. Hay varios aspectos interesantes en ellos que vale la pena comentar, siendo quizás los más relevantes: (a) el desplazamiento del potencial de pico (E_p) a valores menos positivos para el proceso de oxidación que ocurre durante el primer barrido anódico a medida que se incrementa el pH y (b) el desdoblamiento de dicha señal para valores de pH ~ 10 .

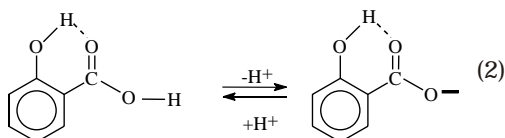
La Figura 2 muestra el comportamiento de E_{pa} en un amplio intervalo de pH. El gráfico puede ser dividido en tres regiones claramente definidas:

- Zona I: donde se observa que E_p decrece linealmente (con una pendiente de $-0,053 \text{ V/pH}$) a medida que se aumenta el pH y que pudiera ser justificada considerando que la especie que está siendo oxidada es la especie protonada (vi) del siguiente equilibrio:



Esto pudiera ser indicativo de que a medida que se aumenta la concentración de protones en la solución, la pérdida del protón fenólico (una reacción de la cual se desconoce si ocurre previa, simultánea o posteriormente a la transferencia electrónica) se va haciendo también más difícil. Además, (vi) debería ser una especie más difícil de oxidar debido a que uno de los pares electrónicos libres del oxígeno fenólico está siendo compartido por el protón adicional, lo que intensifica la carga positiva en este grupo funcional, que es la parte electroactiva de la molécula.

- Zona II: donde ocurre el equilibrio:



En esta zona, la parte electroactiva de la molécula siempre tendrá un entorno electrónico similar debido a que se va perdiendo un protón en la medida que se aumenta el pH, pero, en este caso la pérdida del protón ocurre en la parte carboxílica de la molécula, lo cual debería afectar relativamente poco al grupo fenólico, por lo cual E_p se mantiene en un valor constante en este intervalo de pH.

- Zona III: donde ocurre la reacción de desprotonación intramolecular de acuerdo con el esquema 1. En este caso habría presen-

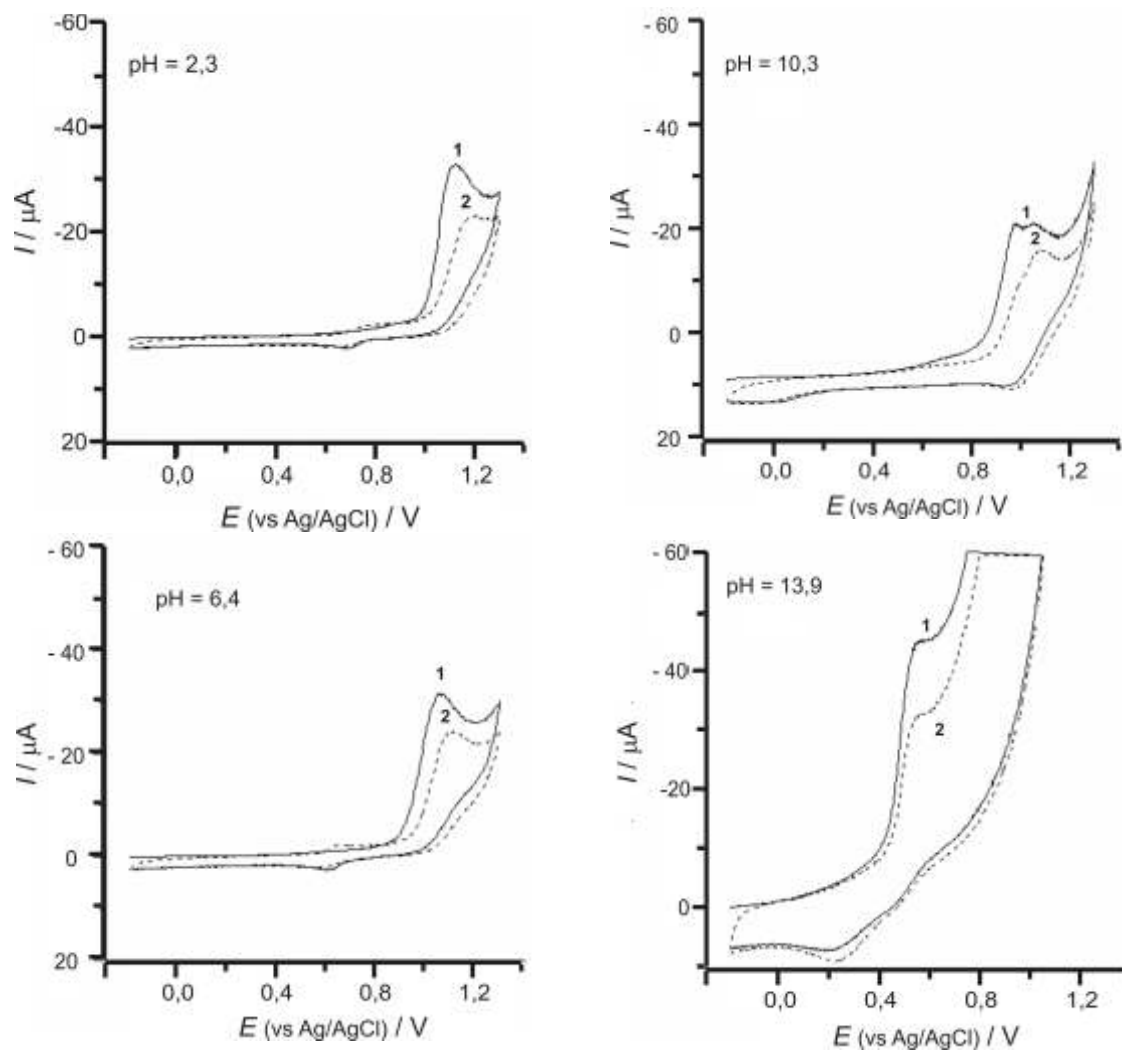


Figura 1. Respuestas voltamétricas a 100 mVs^{-1} de soluciones acuosas de AS 0,5 M en NaCl 0,5 M a diferentes valores de pH. (1) primer barrido, (2) segundo barrido.

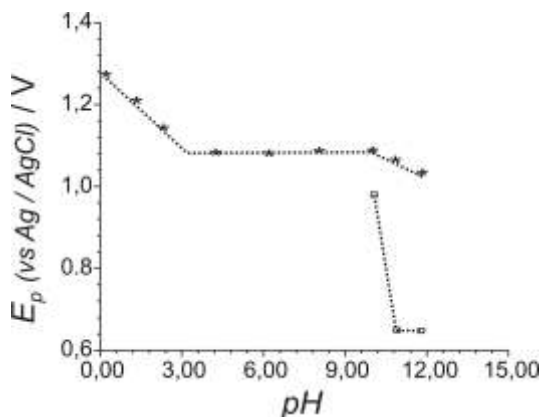


Figura 2. Variación del potencial de pico, del primer barrido anódico, con el pH para el sistema AS (0,5 M)/NaCl (1 M).

tes en el sistema las especies ii y iii. Para estos valores de pH ($\text{pH} > 10$) se ha observado que el proceso de oxidación produce dos señales. Se ha pensado que para estos valores de pH es posible oxidar las dos especies existentes en solución; como ambas especies tienen estructuras marcadamente distintas se observa la aparición de las dos señales (Figura 1c).

b) Estudios de la formación de la película

Los estudios por voltametría cíclica (VC) indican que la oxidación anódica del AS al pH natural de sus soluciones en NaCl (sin añadir HCl o

NaOH) es un proceso irreversible que, en la etapa determinante de la reacción, envuelve un electrón. Esto se desprende de los valores de αn_α (Tabla 1) obtenidos con la ecuación 4, la cual permite calcular el valor de α en este tipo de procesos [13].

$$\alpha n_\alpha = \frac{E_p - E_{p/2}}{0.048V} \quad (3)$$

Mediante experimentos de voltametría cíclica de barridos consecutivos, electrólisis a potencial constante y cronoamperometría, se ha hecho un seguimiento de la rápida formación de una película sobre el electrodo, la cual, a simple vista presenta un color pardo-rojizo y parece ser muy delgada. La Figura 3 muestra fotografías en el microscopio electrónico para la superficie electrodiica limpia (3a) y modificada con la película (3b).

Tabla 1
Valores obtenidos para αn_α en función del pH del medio electrolítico.
La relación usada es $\alpha n_\alpha = 48 \text{ mV}/(E_p - E_{p/2})$ para un proceso irreversible

pH	E_p (mV)	n
0,14	1,245	0,75
2,1	1,125	0,67
3,2	1,076	0,68
4,1	1,062	0,56
6,4	1,060	0,57
8,3	1,048	0,57

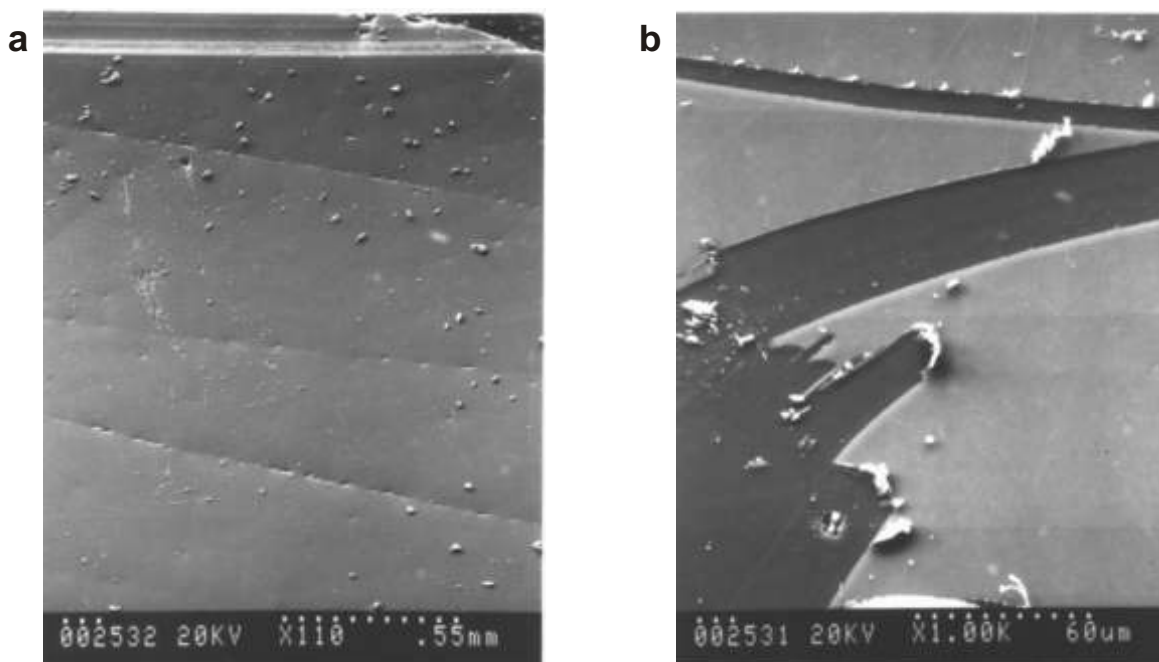


Figura 3. Micrografías de (a) la superficie limpia de carbón vítreo y (b) la película depositada por barridos cíclicos consecutivos en presencia de AS (0,5 M)/NaCl (1 M).
El depósito en (b) fue rasgado para una mejor ilustración.

La película tiene un carácter inicial poco conductor pero, como se demostrará más adelante, puede continuar creciendo muy lentamente. Muy recientemente Wang y colaboradores han demostrado de una manera contundente [11] que la extensión con que se recubre la superficie electródica durante la oxidación anódica de fenoles es altamente dependiente de la estructura del fenol utilizado. Por ejemplo, usando fenol, p-creosol y p-clorofenol la superficie electródica se recubre durante un solo barrido anódico a 5 mV/s; sin embargo, con el 2,4-diclorofenol se necesita de varios barridos consecutivos (~ 8) para recubrir completamente la superficie electródica, en las mismas condiciones. Estos resultados han sido confirmados mediante estudios voltamétricos y con la microbalanza de cuarzo. También se ha reportado que los fenoles 2,6-disustituidos, poco impedidos estéricamente, pueden polimerizar mediante un mecanismo de acoplamiento tipo cabeza/cola de los radicales fenoxi que se generan durante la electrooxidación [14] pero no pueden hacerlo cuando los sustituyentes son voluminosos [15], debido a que en este caso el único acoplamiento viable es el acoplamiento cola/cola que produce una estructura dimérica.

En un intento por cuantificar la extensión de la reacción sobre el electrodo se ideó un gráfico que muestra la relación (r_q) entre la carga relativa del segundo barrido anódico (Q_{2b}) y la carga del primer barrido anódico (Q_{1b}): Los resultados obtenidos, a varias velocidades de barrido, se aprecian en la Figura 4.

$$\Gamma_q = \frac{Q_{2b}}{Q_{1b}} \times 100. \quad (4)$$

Cuando se analiza el comportamiento del electrolito de soporte solo, integrando los valores de carga para cada barrido (Q_{1b} y Q_{2b} son las cargas del primer y segundo barrido, respectivamente, desde -0,2 V hasta 1,3 V), se puede apreciar que el valor de r_q permanece prácticamente constante en todo el intervalo de ν estudiado, mostrando con ello la estabilidad del sistema. En este caso, no se debería esperar que ocurran perturbaciones significativas en el comportamiento del electrodo.

En el caso de la solución de AS 0,5 mM en NaCl 1M, Q_{1b} y Q_{2b} son las cargas del primer y se-

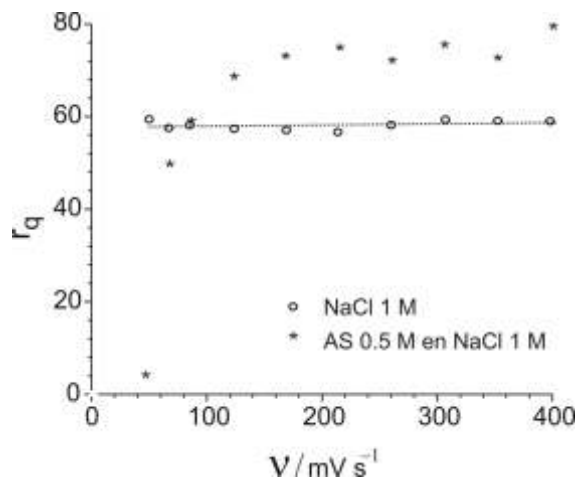


Figura 4. Variación de la relación r_q con la velocidad de barrido para el sistema AS (0,5 M)/NaCl (1 M).

gundo barrido, respectivamente. Estas han sido integradas debajo de la señal de oxidación (entre 0,8 y 1,3 V), sustrayéndose la carga del electrolito soporte en dicha región. El comportamiento del sistema ahora es marcadamente diferente, distinguiéndose dos regiones de comportamiento:

- para $\nu > 100$ mV/s, r_q permanece constante en alrededor de 75, lo que indica que en estas condiciones la extensión de la reacción que ocurre durante el primer barrido no depende de la velocidad de barrido, es decir, la reacción que produce la pasivación del electrodo durante el primer barrido anódico es un proceso que necesita tiempos mayores a los permitidos por los valores de $\nu > 100$ mV/s.
- para $\nu < 100$ mV/s, r_q parece aumentar linealmente con la velocidad de barrido. Este hecho muestra claramente que, en esta escala de tiempo, la extensión de la reacción sobre la superficie electródica durante el primer barrido guarda una relación lineal directa con el tiempo que dura ésta: mientras mayor sea la duración del primer barrido anódico menor será la carga relativa del segundo barrido anódico.

Por otra parte, la Figura 5 muestra el comportamiento de r_q en función de la concentración de AS para $\nu = 200$ mV/s. Se puede observar que existe una concentración "crítica" donde r_q se

hace máxima. El comportamiento a cada lado del máximo puede justificarse de la siguiente manera:

- a) Por debajo de la concentración crítica Q_{2b} crece más rápidamente que Q_{1b} (aunque Q_{2b} no es mayor que Q_{1b}), porque a pesar de que la carga de la reacción durante el primer barrido crece con la concentración inicial (C_1), la concentración del AS durante el segundo barrido (C_2) crece más rápidamente (aunque $C_2 < C_1$). Por ejemplo, puede existir una concentración inicial de AS (C_{10}) lo suficientemente baja para producir un recubrimiento dado (determinado también por la velocidad de barrido) y hacer que la concentración de AS para el segundo barrido (C_{20}) sea mucho más baja que C_{10} ($C_{20} < C_{10}$), con lo cual Q_{2b} será muy pequeña debido a una C_{20} muy pequeña. Para una nueva C_{11} , un poco mayor que C_{10} , el recubrimiento será similar al caso anterior y C_{21} , a pesar de hacerse menor que C_{11} , puede ser más parecida a C_{11} ($C_{21} \sim C_{11}$) con lo cual r_q crecerá.
- b) Para concentraciones mayores a la concentración crítica se tendrá que $C_2 \sim C_1$ y el recubrimiento durante el primer barrido irá creciendo con la concentración, motivo por el cual Q_{2b} será cada vez menor, y comenzará a observarse que r_q disminuye hasta hacerse constante en un valor mínimo.

Se realizaron estudios cronoamperométricos de la formación de la película para evaluar la resistividad (ρ) inicial de este material. La Figura 6 muestra los transitorios experimentales (puntos) que se realizaron a 1,01, 1,02 y 1,03 V vs. Ag/AgCl.

Para evaluar ρ se utilizó el modelo propuesto por Scharifker y colaboradores [16] en sistemas que muestran control resistivo. La ecuación que se utiliza es la siguiente:

$$\frac{2\alpha M\rho}{ndRT} I^2 t + \frac{I^2}{2I_0^2} \exp\left(\frac{-2\alpha FE}{RT}\right) + \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = \frac{1}{2} + \frac{\alpha FE}{RT}, \quad (5a)$$

donde $\alpha = 0,57$ (se obtiene mediante experimentos voltamétricos, Tabla 1); $n = 1$; $d = 1 \text{ g/mL}$; $M = 138 \text{ g.mol}^{-1}$; $E = 0,575\text{V}$ vs Ag/AgCl (potencial de reposo del sistema después de formada la pelí-

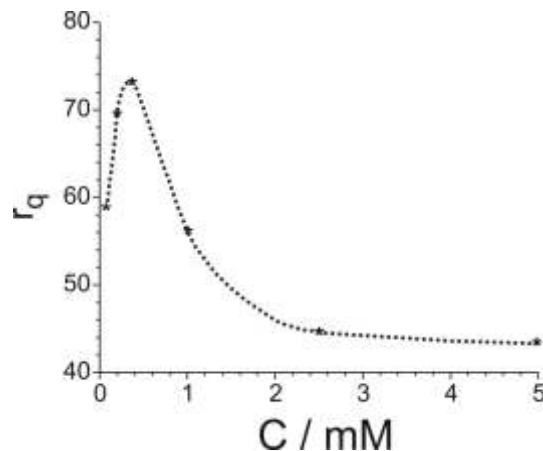


Figura 5. Variación de la relación r_q con la concentración de AS para el sistema AS (0,5 M)/NaCl (1 M). $v = 200 \text{ mVs}^{-1}$.

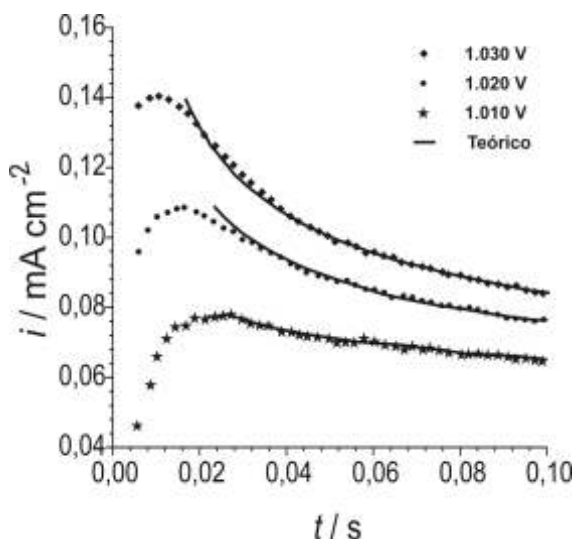


Figura 6. Transitorios de corriente a diferentes potenciales (vs. Ag/AgCl) para el sistema AS (0,5 M)/NaCl (0,1 M). Curva experimental (.....) y curva simulada usando la ecuación 5 (---).

cula); $R =$ constante de los gases y $T =$ temperatura absoluta.

Una forma de utilizar esta ecuación es la siguiente:

$$1 + \frac{2\alpha FE}{RT} - 2 \ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = \frac{4\alpha M\rho}{ndRT} t + \frac{1}{I_0^2} \exp\left(\frac{-2\alpha FE}{RT}\right), \quad (5b)$$

la cual nos permite ensayar valores de I_0 hasta encontrar un valor autoconsistente, es decir,

hasta encontrar un valor de I_0 (del intercepto con el eje y y de la recta obtenida) igual al ensayado. La Figura 7 muestra las rectas obtenidas con los 60 puntos finales de los cronoamperogramas experimentales mostrados en la figura anterior. En la Tabla 2 se presentan los valores de I_0 y ρ obtenidos de éstas. Los transitorios obtenidos por simulación, utilizando los valores obtenidos anteriormente y la ecuación 5, se muestran en la Figura 6 (curvas continuas).

A pesar de haberse usado el modelo de crecimiento con control resistivo para la obtención de los valores de resistividad inicial de la película, se ha logrado demostrar que la película puede continuar creciendo y, adicionalmente, mostrar cierta electroactividad. En efecto, la Figura 8 muestra los resultados obtenidos durante experimentos de VC repetitiva, donde se puede observar la ampliación de la zona donde comienzan a

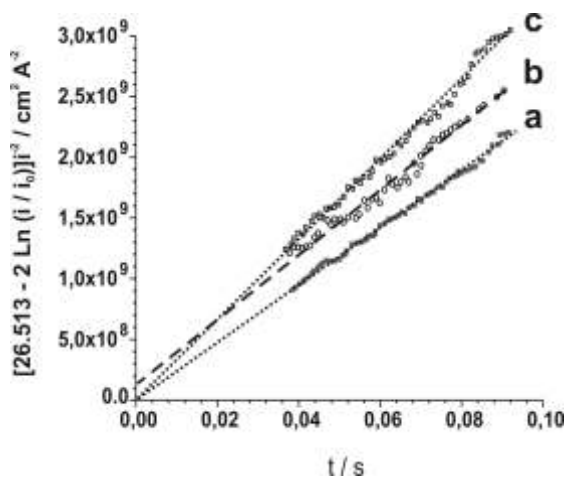


Figura 7. Relación de los últimos 60 puntos de los transitorios de la Figura 6, usando la ecuación 5. (a) 1,030 V, (b) 1,020 V y (c) 1,010 V. Los valores de I_0 usados se muestran en la Tabla 2.

crecer algunas señales que han sido atribuidas al menos a una cupla de oxidación/reducción asignada a la formación y crecimiento de la película. Para la solución de AS 0,5 mM en NaCl 0,1M (pH = 3,18) se ha estimado que los potenciales de oxidación/reducción de esta cupla están aproximadamente en 0,5 y 0,1V vs. Ag/AgCl, respectivamente.

El crecimiento de las señales es muy lento y se detiene después de cierto tiempo. Se ensayaron crecimientos en diversas condiciones sin resultados satisfactorios. La Figura 9 muestra el estudio de la corriente máxima de esta señal, en función del pH, observándose que el crecimiento de la señal es altamente dependiente de este parámetro y que sólo para valores de pH 3,18 y 2,18 se obtiene un ligero mayor crecimiento.

La Figura 10 muestra el espectro de FTIR por reflectancia *ex situ* para una película obteni-

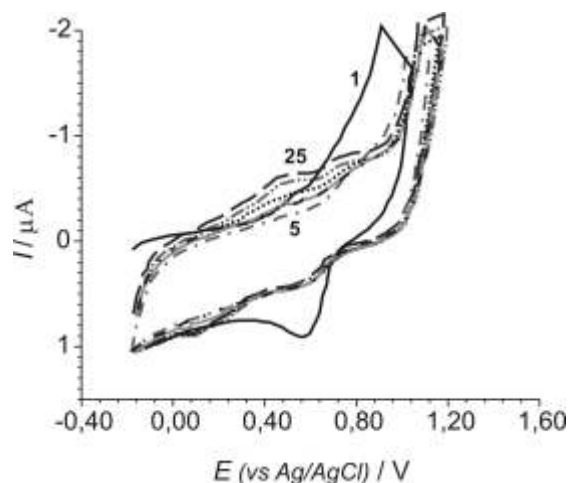


Figura 8. Magnificación de los voltogramas repetitivos, a 100 mVs^{-1} , registrados durante el crecimiento de la película en una solución 0,5 M de AS.

Tabla 2

Resultados obtenidos para I_0 y ρ usando la ecuación 5a y los datos de la Figura 6

E (V)	Pendiente ($\text{cm}^2 \cdot \text{A}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	Intercepto ($\text{cm}^2 \cdot \text{A}^{-2}$)	I_0 ($\text{cm}^2 \cdot \text{A}^{-2}$)	ρ (cm)	R^2
1,01	$2,34 \times 10^{10}$	$1,70 \times 10^8$	$2,24 \times 10^{-10}$	$1,84 \times 10^{11}$	0,983
1,02	$2,96 \times 10^{10}$	$1,83 \times 10^6$	$2,13 \times 10^{-9}$	$2,33 \times 10^{11}$	0,990
1,03	$2,12 \times 10^{10}$	$7,17 \times 10^5$	$3,41 \times 10^{-9}$	$1,67 \times 10^{11}$	0,996

da por barridos consecutivos de VC. La Tabla 3 muestra las asignaciones hechas a las principales bandas que aparecen en dicho espectro, con lo cual se confirma que la película está constituida principalmente por segmentos de anillos aromáticos enlazados a través de uniones C-O-C y C-C.

En la Figura 11 se pueden apreciar los espectros de FTIR por reflectancia *in situ*, a distintos tiempos de una electrólisis realizada a 1,1 V vs ESC.

La característica resaltante en estos espectros es el crecimiento en el tiempo de las señales

que se observan a aproximadamente 1510 y 1650 cm^{-1} : Estas señales han sido atribuidas a estiramientos C-C de los carbonos por donde se acoplan los anillos aromáticos y a estiramientos C = C de anillos aromáticos conjugados, respectivamente. Estas dos señales han sido reportadas para varios compuestos fenólicos, incluyendo orto-fenoles [17]. Es importante mencionar que los acoplamientos entre los núcleos aromáticos pueden ocurrir a través de radicales fenoxi (ver especie vii más abajo) y a través de radicales fenilo (especie viii): el primer tipo de unión sería responsable de la escasa conductividad del material

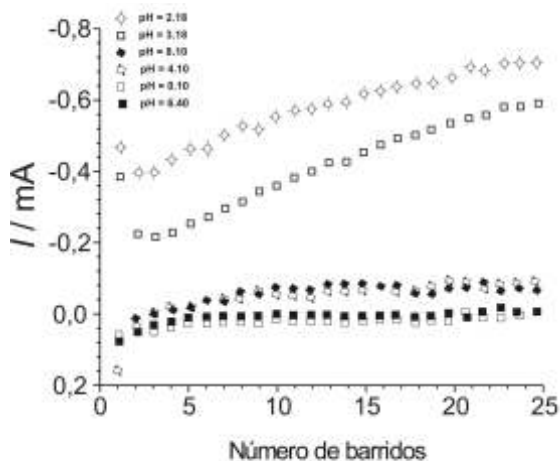


Figura 9. Variación de la corriente de pico voltamétrico (de la Figura 8) con el número de barridos, a diferentes valores de pH.

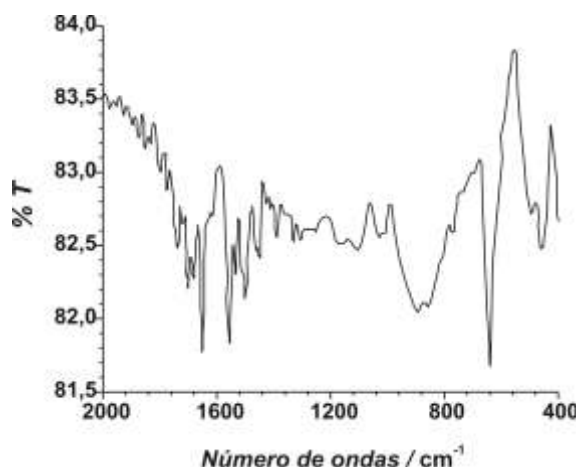


Figura 10. Espectro FTIR de reflectancia, tomado *ex-situ*, a la película obtenida mediante barridos voltamétricos consecutivos en el intervalo -0,2 V y 1,3 V vs Ag/AgCl, a 100 mVs^{-1} .

Tabla 3

Asignación de las principales señales en el espectro de FTIR por reflectancia de la película

Señal (cm^{-1})	Asignación
675	Torsión C-H fuera del plano para anillos sustituidos 1,2,4 y 1,2,3
805	“Wagging” de los protones 5,6 de anillos sustituidos 1,2, 4
880	“Wagging” del protón 3 en anillos sustituidos 1,2,4
1130 y 1180	Estiramientos C-O-C para acoplamientos de tipo éter
1510	Estiramiento C - C para átomos entre dos anillos aromáticos conjugados
1630	Estiramiento C = C del anillo
1650	Estiramientos C = C en anillos conjugados
1681	Estiramiento C = O

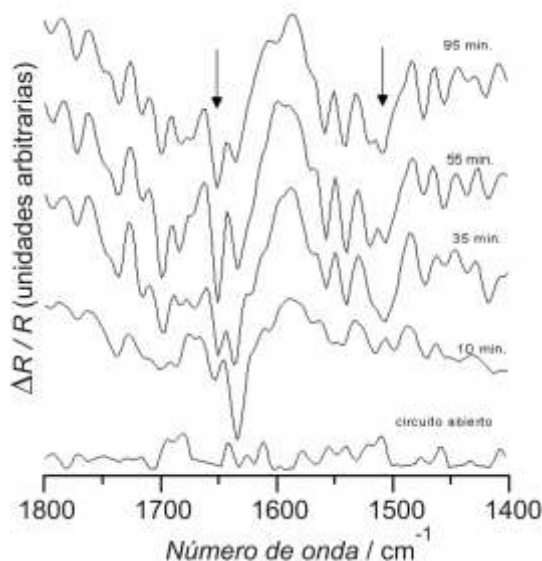


Figura 11. Espectros FTIR de reflectancia, tomados *in situ*, durante el crecimiento de la película a diferentes tiempos de la electrólisis a 1,1 V vs. Ag/AgCl.

y de la paralización del crecimiento de la película porque no permite la conjugación de los anillos aromáticos, mientras que el segundo tipo podría explicar el pequeño crecimiento inicial de las películas; los segmentos formados mediante este último tipo de unión deberían mostrar mayor conductividad porque permiten la conjugación de los anillos aromáticos. Adicionalmente, debido a la fuerte adherencia de la película a la superficie electródica, se sospecha que las reacciones químicas de acoplamiento entre los radicales libres que se generan por la oxidación del AS también pueden ocurrir con radicales libres formados por la oxidación electroquímica de los grupos de tipo fenólico existentes en la superficie del CV [18] (ver las especies v y vi del esquema 2), lo cual se tratará de comprobar con estudios posteriores de FTIR *in situ* con soluciones diluidas de AS.

Conclusiones

La oxidación anódica del AS sobre CV es un proceso altamente dependiente del pH. Para valores de $\text{pH} < 3,1$ se caracteriza por una creciente dificultad en la medida que se disminuye el pH. Entre $3,1 < \text{pH} < 10,1$ la oxidación ocurre a un potencial prácticamente constante, lo que indica el

poco efecto que tiene la salida del protón carboxílico sobre el proceso; sin embargo, para valores entre $10,1 < \text{pH} < 13,9$ la oxidación parece ocurrir sobre las dos especies que resultan de la transferencia protónica intramolecular del equilibrio: anión carboxilato anión fenóxido. Aparentemente, la oxidación del anión fenóxido ocurre a potenciales más bajos que la del anión carboxilato.

La oxidación anódica del AS en NaCl, al pH natural de sus soluciones 0,5 mM, es un proceso irreversible con transferencia de un solo electrón en la etapa determinante de la velocidad de la reacción. Se genera rápidamente una película poco conductora sobre la superficie electródica, que, sin embargo, puede continuar creciendo aunque muy lentamente debido fundamentalmente a la alta resistividad del material depositado, lo que hace disminuir el potencial en la interfase con la consecuente disminución en la velocidad de crecimiento de la película.

La estructura química del material parece estar constituida por segmentos de anillos aromáticos enlazados por uniones C-O-C y por segmentos de anillos aromáticos enlazados por uniones de tipo C-C.

Agradecimiento

Los autores quieren agradecer al Lic. William Velásquez por el espectro de FTIR por reflectancia *ex situ* y al Laboratorio de Microscopía Electrónica de la Facultad de Ciencias de la ULA, por la realización de las microfotografías; al CDCHT-ULA y al CEP-ULA por su apoyo económico y al Laboratorio de Electroquímica de la USB por los espectros de FTIR *in situ*.

Referencias Bibliográficas

1. A. A. Torriero, J.M. Luco, L. Sereno y J. Raba. *Talanta*, 62(2), 247-254 (2004).
2. D. Evans, J.P. Hart and G. Rees. *Analyst*, 116, 803-806 (1991).
3. N.L. Weinberg. "Electrochemical oxidation of Organic Compounds" in "Technique of Electroorganic Synthesis". Part 1. John Wiley & Sons. USA, 1974, Chapter IV, pp. 410.
4. J. M. Ortega. "Electrochemical and Spectroscopic Studies of poly-(orto-amino-phenol)".

- Tesis de Doctorado. Universidad de Bath. England, 1996.
5. R. Gasanov, J.P. Stradins, I.A. Romadan and L.N. Veselova. *Zh. Obsch. Khim. (USSR)*, 44, 851 (1974).
 6. K. Kratochvilova, Y. Hoskovcova, J. Jirkovsky, J. Klima and J. Ludvik. *Electrochimica Acta*, 40(16), 2603-2609 (1995).
 7. L. Papouchado, J. Bacon and R.N. Adams. *J. Electroanal. Chem.* 24, App 1' (1970).
 8. Barbero, J.C. Silber and L. Serano. *J. Electroanal. Chem. and Inter.* 291(1/2), 81 (1990).
 9. L. K. Shpigun and V. K. Lunina *J. Anal. Chem.*, 58 (10), 983-989 (2003)
 10. R. La puente, F. Cases, P. Garcés, E. Morallón, J.L. Vásquez *J. Electroanal. Chem.* 451, 163-171 (1998).
 11. J. Wang, M. Jiang, F. Lu. *J. Electroanal. Chem.* 444, 127-132 (1998).
 12. M. Gattrell and D.W. Kirk. *J. Electrochem. Soc.* 140(4), 903-911 (1993).
 13. R. Greef, R. Peat, L.M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson. "Instrumental Methods in Electrochemistry" (Southampton Electrochemistry group) *Ellis Horwood*, New York, London, Toronto, Sydney, Tokyo, Singapore, 1991.
 14. M.C. Pham, F. Adami and J.E. Dubois. *J. Electrochem. Soc.*, 134, 2166(1987).
 15. M.C. Pham, F. Adami and P.C. Lacaze. *J. Electrochem. Soc.*, 136, 667(1989).
 16. B.R. Scharifker, E. García-Pastoriza and W. Marino. *J. Electroanal. Chem.* 300, 85-98 (1991).
 17. M. Gattrell and D.W. Kirk. *J. Electrochem. Soc.* 139(10), 2736-2744 (1992).
 18. Y. Yang and Z.G. Lin. *J. Appl. Electrochem.*, 25, 259-266 (1995).

Recibido el 06 de Julio de 2004

En forma revisada el 05 de Diciembre de 2005