UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE CIUDAD JUÁREZ

INSTITUTO DE CIENCIAS BIOMÉDICAS

DEPARTAMENTO DE CIENCIAS QUÍMICO BIOLÓGICAS

ELECTRODO DE CARBÓN VÍTREO MODIFICADO CON NANOMATERIALES DE CARBÓN Y NANOPARTÍCULAS METÁLICAS PARA LA DETECCIÓN DE Cr(VI)

TESIS

Que para obtener el grado de

MAESTRÍA EN CIENCIAS

QUÍMICO BIOLÓGICAS

Presenta

JOAQUÍN CHÁVEZ LARA

Cd. Juárez, Chih., México **Julio de 2021**

APROBACIÓN DE LA TESIS

Electrodo de carbón vítreo modificado con nanomateriales de carbón y nanopartículas metálicas para la detección de Cr(VI), reporte de investigación preparado por Joaquín Chávez Lara como requisito parcial para obtener el grado de

MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICO BIOLÓGICAS

ha sido aprobado y aceptado por:

Dra. Mónica Galicia García
DIRECTORA DE TESIS

Dr. Juan Pedro Flores Margez
CODIRECTOR DE TESIS

Dr. Luis Felipe Cházaro Ruíz
ASESOR

Dr. Jonatan Torres Pérez
ASESOR

Dr. Simón Yobanny Reyes López
ASESOR

DECLARACIÓN INSTITUCIONAL

ELECTRODO DE CARBÓN VÍTREO MODIFICADO CON NANOMATERIALES DE CARBÓN Y NANOPARTÍCULAS METÁLICAS PARA LA DETECCIÓN DE Cr(VI)

Se permite el uso académico de información contenida en esta tesis, siempre y cuando se otorgue el crédito correspondiente al autor. Para la reproducción parcial o total de este documento con fines académicos, se deberá contar con la autorización escrita de las autoridades que avalan esta tesis.

Dra. Miroslava Quiñonez Martínez
COORDINADOR DE MAESTRÍA EN CIENCIAS QUÍMICO BIOLÓGICAS

Dr. José Alberto López Díaz
JEFE DEL DEPARTAMENTO DE CIENCIAS QUÍMICO BIOLÓGICAS

C.D. Salvador David Nava Martínez
DIRECTOR DEL INSTITUTO DE CIENCIAS BIOMÉDICAS

DEDICATORIA

AGRADECIMIENTOS

RESUMEN

ELECTRODO DE CARBÓN VÍTREO MODIFICADO CON NANOMATERIALES DE CARBÓN Y NANOPARTÍCULAS METÁLICAS PARA LA DETECCIÓN DE Cr(VI)

Elaborado por: Joaquín Chávez Lara

El cromo hexavalente [Cr(VI)] es tóxico debido a su alto potencial de oxidación, alta movilidad en el ambiente, es bioacumulable, biodegradable, ya que sus compuestos inducen efectos carcinogénicos, mutagénicos y dermatitis. Teniendo en cuenta la toxicidad de Cr(VI) para el ser humano, la organización Mundial de la Salud (WHO, por su siglas en inglés) ha establecido un límite máximo permisible para Cr(VI) de 0.05 $mg \cdot L^{-1}$ en agua potable. La normativa oficial mexicana NOM-127-SSA, por su parte, ha establecido los límites máximos permisibles de Cr(VI) en agua potable de 0.05 $mg \cdot L^{-1}$. En este contexto, recientemente, se han desarrollo técnicas para su cuantificación, tales como las técnicas electroquímicas, las cuales son relativamente fáciles de implementar, de alta sensibilidad analítica, exactitud y precisión, permiten un análisis rápido, tienen la posibilidad de miniaturización y son accesibles en cuanto a costo. Los retos que enfrentan estas técnicas son entre otras variables, la modificación superficial de los electrodos de trabajo, que constituyen la parte esencial del sensor electroquímico para este propósito, puesto que influencian fuertemente el rendimiento en la detección. En este trabajo se fabricó un sensor electroquímico para detección de Cr(VI) en agua residual mediante la modificación de un electrodo de carbón vítreo con nanotubos de carbono-quitosano, y nanopartículas metálicas, lo que hizo posible una mayor sensibilidad en la detección de Cr(VI). La técnica de voltamperometría de pulso diferencial fue un recurso óptimo para la detección y posterior cuantificación de Cr(VI) en un medio ácido. El sensor fabricado logró un desempeño óptimo con un límite de detección (LOD) para

cromo hexavalente a 0.007 $\mu g \cdot L^{-1}$ y un límite de cuantificación (LOC) de 0.02 $\mu g \cdot L^{-1}$.

CONTENIDO

ÍNDICE DE CUADROS ..... **IX**

ÍNDICE DE FIGURAS ..... **X**

ABREVIATURAS ..... **XI**

INTRODUCCIÓN **1**

ANTECEDENTES **3**

1.1 METALES PESADOS 3
1.2 CROMO Y CONTAMINACIÓN AMBIENTAL 5
1.3 TÉCNICAS DE DETECCIÓN DE CROMO 6
1.4 SENSORES ELECTROQUÍMICOS PARA LA DETECCIÓN DE CR(VI) 7
1.4.1 Electrodos modificados con nanomateriales de carbón 9
1.4.2 Electrodos modificados con nanomateriales metálicos 12
1.4.3 Electrodos modificados con nanocompositos 18

HIPÓTESIS **24**

OBJETIVO GENERAL **24**

OBJETIVOS ESPECÍFICOS 24

2 MATERIALES Y MÉTODOS **25**

2.1 REACTIVOS Y MATERIALES 25
2.2 MODIFICACIÓN DE ELECTRODO DE CARBÓN VÍTREO CON NANOTUBOS DE CARBONO DE PARED MÚLTIPLE Y QUITOSANO (NTCPM/CTS) 25
2.3 MODIFICACIÓN DE ELECTRODO DE CARBÓN VÍTREO CON NTCPM/CTS CON NANOPARTÍCULAS DE PLATA 26
2.4 MODIFICACIÓN DE ELECTRODO DE CARBÓN VÍTREO MODIFICADO CON NTCPM/CTS CON NANOPARTÍCULAS DE ORO 26
2.5 CARACTERIZACIÓN DEL ELECTRODO DE CARBÓN VÍTREO MODIFICADO 27
2.6 PROCEDIMIENTO ELECTROQUÍMICO 27

RESULTADOS Y DISCUSIÓN **28**

3 RESULTADOS **28**

3.1 CARACTERIZACIÓN ELECTROCATALÍTICA DE ELECTRODO MODIFICADO CON NTCPM Y QUITOSANO 28

3.2 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE ELECTRODO DE GRAFITO VIDRIADO MODIFICADO CON AGNPS 29
3.3 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE ELECTRODO DE GRAFITO VIDRIADO MODIFICADO CON AGNPS/NTCPM/CTS 30
3.4 CARACTERIZACIÓN ELECTROCATALÍTICA DE ELECTRODO MODIFICADO CON AGNPS Y NTCPM/CTS 31
3.5 CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE ELECTRODO DE GRAFITO VIDRIADO MODIFICADO CON AUNPS/NTCPM/CTS 34
3.6 CARACTERIZACIÓN ELECTROCATALÍTICA DE ELECTRODO MODIFICADO CON AUNPS Y NTCPM/CTS 35
3.7 RESPUESTA ELECTROQUÍMICA DE CR(VI) UTILIZANDO EL ELECTRODO DE CV MODIFICADO CON AUNPS/CTS/NTCPM 38
3.8 ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA DE LOS SENSORES ELECTROQUÍMICOS FABRICADOS 40
3.9 DEFINICIÓN DE PARÁMETROS PARA LA VOLTAMPEROMETRÍA DE PULSO DIFERENCIAL EN LA DETECCIÓN DE CR(VI) 43
3.9.1 Potencial de acumulación 43
3.9.2 Tiempo de acumulación 44
3.10 CUANTIFICACIÓN ANALÍTICA 44
3.10.1 Curva de calibración 44
3.10.2 Límite de detección y límite de cuantificación 47
3.10.3 Repetibilidad 48

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS 54

4 ANEXOS 64

4.1 CRONOAMPEROMETRÍA 64
4.2 VOLTAMPEROMETRÍA 65
4.3 CELDA ELECTROQUÍMICA 69
4.4 ELECTRODO DE REFERENCIA 70

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro I. Revisión sobre datos electroanalíticos de electrodos modificados con nanomateriales de carbón para detección de Cr(VI) en diversas muestras reales 12
Cuadro II. Revisión sobre datos electroanalíticos de electrodos modificados con nanopartículas metálicas para detección de Cr(VI) 18
Cuadro III. Resumen de los datos electroanalíticos de los electrodos basados en nanocompuestos22
Cuadro IV. Incremento en el valor de corriente Ip, para cada superficie de electrodo 34
Cuadro V. Resultados electroquímicos obtenidos de los diagramas de Nyquist.....42
Cuadro VI. Resultados electroquímicos de VPD obtenidos a las distintas concentraciones de Cr(VI) 46
Cuadro VII. Determinacion de Cr(VI) a 0.05 ppb utilizando VPD 48
Cuadro VIII. Parámetros analíticos de VPD para determinar Cr(VI) 49
Cuadro IX. Comparación de detección de Cr(VI) 50

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema de diferentes nanomateriales utilizados para la determinación de Cr(VI).....9
Figura 2. Respuesta típica de Cr(VI) en: (a) electrodo sin modificar, (b) electrodo modificado con nanopartículas de oro 15
Figura 3. Dominios de predominio relativo de iones de Cr(VI) a 25 ^{0}C. 16
Figura 4. Voltamperometría cíclica de ECV.....29
Figura 5. Imágenes de SEM de la superficie de electrodo ECV.....30
, modificada con AgNp:, a)100,000X, y b) 350,000X. 30
Figura 6. Imágenes de SEM de la superficie de electrodo NTCPM/CTS/ ECV con AgNp.....31
Figura 7. Voltamperometría cíclica del electrolito soporte 32
Figura 8. Voltamperometría cíclica sobre ECV pulido (línea negra),.....33
Figura 9. Imágenes de SEM de la superficie de electrodo NTCPM/CTS/ECV con AuNPs 35
Figura 10. Voltamperometría cíclica del electrolito soporte (línea negra). 36
Figura 11. Voltamperometría cíclica sobre NTCPM/CTS/ECV modificado con AuNPs 37
Figura 12. Voltamperometría de pulso diferencial de 1 ppb de Cr(VI) (línea solida negra) y electrolito soporte HCl 0.1 M (línea punteada roja) 39
Figura 13. Diagramas de Nyquist de 1 ppb de Cr(VI) en 0.1 M de HCl 41
Figura 14. Voltamperometría de pulso diferencial sobre AuNP/NTCPM/CTS/ECV a distintas concentraciones Cr(VI) de 0.003 a 0.1 ppb. 45
El Cuadro VI muestra las distintas concentraciones de Cr(VI) que fueron analizadas y la respuesta analítica resultante, la cual es corriente pico, I_p. Además, dicho cuadro muestra las repeticiones realizadas. 46
Figura 15. Curva de calibración 47
Figura 16. Representación gráfica de la técnica cronoamperometría. 65
Figura 17. Representación gráfica de voltamperometría cíclica.....66
Figura 18. Representación gráfica de las distintas perturbaciones de pulso de potencial aplicado .68
Figura 19. Representación gráfica de voltamperometría de redisolución 69
Figura 20. Representación gráfica celda electroquímica y potenciostato 71

ABREVIATURAS

AuNPs	Nanopartículas de Oro
AgNPs	Nanopartículas de Plata
Cr(III)	Cromo Trivalente
Cr(VI)	Cromo Hexavalente
CTS	Quitosano
ECV	Electrodo Carbón Vítreo
ECS	Electrodo Calomel Saturado
NTCPM	Nanotubos de carbono de Pared Múltiple
VC	Voltamperometría Cíclica
VOC	Voltamperometría de Onda Cuadrada
VPD	Voltamperometría de Pulso Diferencial

INTRODUCCIÓN

El término de metal pesado se utiliza para referirse de una manera amplia a aquellos metales de transición o metaloides potencialmente tóxicos, y que en el ambiente se encuentran en minerales, sales o formando complejos como iones libres. El impacto adverso de estos contaminantes ha propiciado recientemente el desarrollo de técnicas para la detección y cuantificación de iones de metales pesados, las cuales se han dividido en dos categorías principales: técnicas de detección espectroscópicas y técnicas electroquímicas. Las técnicas espectroscópicas son sensibles, pero de más alto costo económico ya que requieren de instrumentos costosos, procesos de pretratamiento laborioso y largos tiempos para la detección. Por el contrario, las técnicas electroquímicas son relativamente fáciles de implementar, de alta sensibilidad analítica, exactitud y precisión, permiten un análisis rápido, tienen la posibilidad de miniaturización y son accesibles en cuanto a costo. Debido a lo anterior, en los últimos años se han realizado investigaciones con la finalidad de fabricar sensores electroquímicos, ya que presentan una buena alternativa gracias a su bajo costo, sencillez, sensibilidad y selectividad en la detección de contaminantes. Así, un sensor electroquímico es un dispositivo que transforma la interacción electroquímica entre un analito y el electrodo en una señal analítica útil. Para fabricar un sensor electroquímico, se puede modificar la superficie de un electrodo con una película de algún material funcional constituido por uno o más nanomateriales en los que se incluyen nanomateriales de carbón, nanopartículas de metales, óxidos metálicos y nanocompósitos, los cuales le confieren de excelentes propiedades como: mejora en la cinética de la superficie, reacciones electroquímicas aceleradas, mejoran significativamente la absorción/adsorción de analitos en la superficie del electrodo, coadyuvando a la cuantificación a nivel

traza. Debido a lo anterior, en este trabajo se fabricó un sensor electroquímico mediante la modificación de una superficie de carbón vítreo con nanotubos de carbono de pared múltiple, quitosano y nanopartículas de plata y de oro para la detección de Cr(VI) en cuerpos acuáticos. La técnica que resultó óptima para la implementación del sensor así fabricado es la técnica de voltamperometría de pulso

ANTECEDENTES

1.1 Metales pesados

Un metal pesado se define como un elemento que tiene propiedades metálicas como ductilidad, conductividad, densidad y estabilidad como catión. Bajo la denominación de metales pesados se incluye a un conjunto de 65 elementos de la tabla periódica con un numero atómico mayor a 20 y con una alta densidad relativa mayor o igual a 5 g/cm3 en su forma elemental (Eleonora et al., 2015). Además, el termino de metal pesado es utilizado para referirse de una manera amplia a aquellos metales de transición o metaloides con potencial de ser tóxicos (Covarrubias y Peña Cabriales, 2017), y que en el ambiente se encuentran en minerales, sales o formando complejos como iones libres (Beltrán y Gómez, 2015). Los iones de metales pesados son uno de los principales contaminantes del agua y del suelo debido a que son tóxicos, no son degradables y tienden a bioacumularse (Malik, Bashir, Qureashi, y Pandith, 2019).

Uno de los metales pesados que son de mayor interés es el Cromo (Cr) debido a que este se encuentra de forma natural en el ambiente por las emanaciones de volcanes y la erosión del suelo. Sin embargo, la mayor cantidad de Cr en el ambiente se debe a fuentes antropogénicas, ya que este elemento es usado en la industria metalúrgica, producción química de pinturas y pigmentos, fertilizantes sintéticos y productos fitosanitarios, además de curtido de cueros (Herrero-Latorre et al., 2018; Sadeghi & Moghaddam, 2014). Por estas circunstancias se liberan diferentes especies de Cr al ambiente, las cuales dependen de los diferentes estados de oxidación de este elemento, los cuales que van de 0 a VI; pero solamente el Cromo trivalente (Cr(III)) y el Cromo hexavalente (Cr(VI)) están estables en el ambiente. El primero es esencial para la vida mientras que el segundo es tóxico (Herrero-Latorre et al., 2018)

1.2 **Cromo y contaminación ambiental**

El Cr(III) es considerado un elemento traza esencial para el correcto funcionamiento de los organismos vivos, debido a que sus compuestos son útiles para el mantenimiento del metabolismo de glucosa, lípidos y proteínas (Grabarczyk et al., 2007).

Por otro lado, el Cr(VI) es de 100 a 1000 veces más tóxico debido a su alto potencial de oxidación, alta movilidad en el ambiente, no biodegradable, bioacumulable, y a que sus compuestos inducen efectos carcinogénicos, mutagénicos y dermatitis. Esto, debido a que el anión cromato (CrO_4^{-2}) fácilmente puede cruzar la membrana celular y reducirse dentro de la célula a Cr(III) uniéndose al DNA, dañando componentes celulares (Butter *et al.,* 2021; Domínguez-Renedo et al., 2008; Jena y Raj, 2008; Tsai y Chen, 2008).

Teniendo en cuenta que la toxicidad de Cr(VI) la organización Mundial de la Salud (WHO, por sus siglas en inglés) establece que un límite máximo permisible para Cr(VI) de 0.05 $mg \cdot L^{-1}$ en agua potable. Mientras que la Agencia de Protección al Ambiente (EPA, por sus siglas en inglés) estipula que el límite máximo permisible en agua potable para Cr(VI) es de 0.1 $mg \cdot L^{-1}$. Por otro lado, la normativa oficial mexicana para los límites máximos permisibles de Cr(VI) en agua potable es de 0.05 $mg \cdot L^{-1}$ el cual se encuentra descrito en la NOM-127 de la Secretaría de Salubridad y Asistencia (SSA). Por último, la NOM-002 de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), establece que el límite máximo permisible de Cr(VI) en aguas residuales es de 0.5 $mg \cdot L^{-1}$.

Debido a la regulación mundial de Cr(VI) es importante el desarrollo de métodos para la determinación especifica de Cr(VI). Es por ello que se ha propiciado el desarrollo de técnicas analíticas con una alta sensibilidad y selectividad para la distinción entre los iones de Cr(III) y Cr(VI), además de su cuantificación (Malik et al., 2019).

1.3 **Técnicas de detección de Cromo**

Existen varias técnicas mencionadas en los trabajos de revisión por Hilali y colaboradores (Hilali et al., 2020) y Jin y Yan (Jin & Yan, 2015)para el análisis de especiación de iones cromo. Entre los trabajos, se encuentra el estudio de la especiación de Cr(III) y Cr(VI) que se llevó a cabo mediante el desarrollo de un agente fluorescente base rodamina utilizando el método flurométrico (Özyol et al., 2018). En otro estudio fue posible la especiación de Cr en agua mediante el proceso de microextracción y utilizando el método espectrométrico de absorción atómica acoplado con horno de grafito (López-García et al., 2020). La separación y especiación de Cr(III) y Cr(VI) en medio acuoso se llevó a cabo mediante el acoplamiento entre la técnica de UV y análisis de HPLC utilizando una fase sólida (Sadeghi & Moghaddam, 2014). En otro estudio, la técnica espectrofotométrica de fase sólida fue propuesta para la pre-concentración de Cr en una matriz sólida, en donde se utilizó el 4-(2-benzothiazolylazo)2,20-biphenyldiol como agente complejante, seguido de la medición de la absorción formada por el complejo en la fase sólida. Este sistema fue utilizado para la determinación de Cr total, a través de la medición Cr(III) presente en la muestra y la reducción de Cr(VI) a Cr(III) (Amin & Kassem, 2012). La espectrometría de absorción atómica de llama fue utilizada para la determinación de Cr(III) en muestras de agua a niveles de traza ($\mu g \cdot L^{-1}$) (Chang et al., 2012).

En base a lo anterior, los métodos comúnmente utilizados para la determinación de Cr(VI) son: espectroscopía de absorción atómica con un límite de detección de 1.6 $\mu g \cdot L^{-1}$, cromatografía de intercambio iónico presentando un límite de detección de 40 $\mu g \cdot L^{-1}$ y colorimetría con difenilcarbazida el cual proporciona un límite de detección de 0.1 $mg \cdot L^{-1}$.La cromatografía de intercambio iónico permite la separación de moléculas polares e iones en base a su afinidad por el intercambio iónico. Mientras que la espectroscopía de absorción atómica se basa en la determinación cuantitativa de diferentes elementos químicos en su forma atómica en estado gaseoso midiendo su absorción de radiación óptica. El uso de

estas técnicas presenta varios inconvenientes como tener un costo elevado, la complejidad de materiales y el hecho de que se requieren diferentes pasos para el análisis (Hilali et al., 2020a). Por otro lado, el método colorimétrico para la determinación de Cr(VI) se basa en la complejación con difenilcarbazida en un medio ácido por 10 minutos, después se genera un complejo rojo/violeta que puede ser medido por espectroscopía a 540 nm. El uso de técnicas colorimétricas está limitado a muestras no turbias y sin color (S. He et al., 2019). La mayoría de las técnicas utilizadas presentan una falta de flexibilidad y no permiten un análisis simultáneo de compuestos. Debido a lo anterior, ha surgido el interés de utilizar sensores electroquímicos, ya que presentan una buena alternativa gracias a su bajo costo, sencillez, sensibilidad y selectividad en la detección de contaminantes (Hilali et al., 2020).

1.4 Sensores electroquímicos para la detección de Cr(VI)

Un sensor electroquímico es un dispositivo que transforma la interacción electroquímica entre el analito y el electrodo en una señal analítica útil. Los dos componentes básicos de un sensor son: el material sensor o el receptor (superficie del electrodo de trabajo), el cual monitorea y detecta los cambios moleculares y el transductor (Electrodo de trabajo) que transforma los cambios observados por el receptor en señales medibles (Hilali et al., 2020). Cuando la superficie de un electrodo de metal o de carbón es susceptible de recubrirse con una película de algún material funcional, el electrodo muestra características que son completamente diferentes. Los electrodos de este tipo se denominan electrodos modificados (Izutsu, 2009).

Dichos electrodos se modifican con distintos nanomateriales en los que se incluyen nanomateriales de carbón, nanopartículas de metales, óxidos metálicos y nanocompósitos, los cuales le proveen ciertas ventajas como: mejora en la cinética de la superficie, reacciones electroquímica aceleradas debido a que le proporciona una superficie electroactiva mejorada, mejoran significativamente la

absorción/adsorción de analitos en la superficie del electrodo, lo que ayuda a la cuantificación a nivel traza, además de que proporcionan un soporte estable, así como sitios activos para la funcionalización que mejora la selectividad del electrodo (Baig et al., 2019). De estas combinaciones con diferentes nanomateriales y el uso de productos químicos como catalizadores para modificar electrodos, han surgido los siguientes sensores electroquímicos para el monitoreo de especies de Cr(VI) en diferentes muestras reales, como las que se ilustran en la Figura 1, en donde se observa la superficie del electrodo susceptible de modificarse con distintos nanomateriales como: nanopartículas metálicas, nanomateriales de carbono, nanocompositos, fotoelectroquímicos y otros químicos.

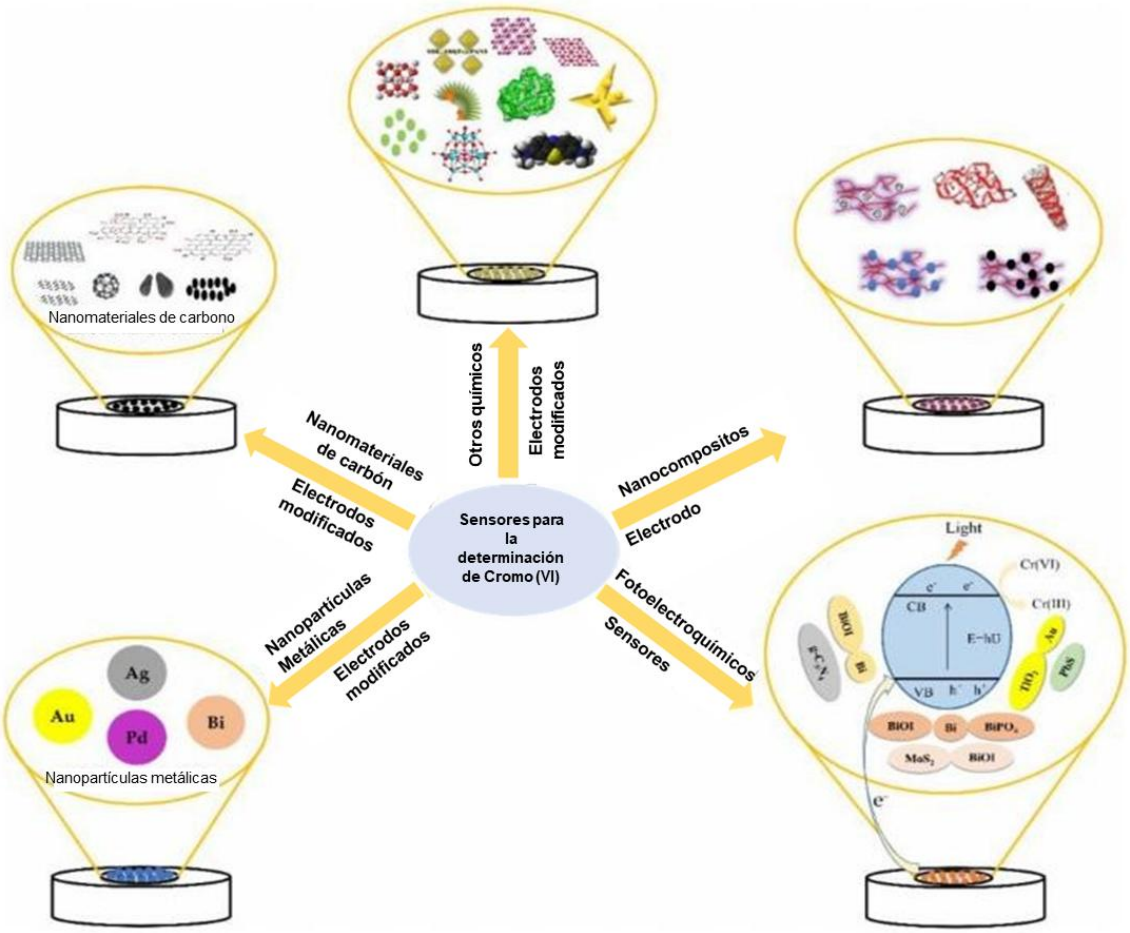

Figura 1. Esquema de diferentes nanomateriales utilizados para la determinación de Cr(VI). Adaptada de (Hilali et al., 2020)

1.4.1 *Electrodos modificados con nanomateriales de carbón*

Los nanomateriales de carbón presentan varias ventajas. Por ejemplo, Wei Jin y colaboradores han resaltado sus ventajas en su revisión, tal como la facilidad de preparación, la renovabilidad, la estabilidad mecánica y química, y una alta conductividad eléctrica. Además, la capacidad de funcionalización de su superficie. Los nanomateriales de carbón se utilizan ampliamente en la modificación de diferentes electrodos para mejorar la sensibilidad y obtener un límite de detección bajo(Jin & Yan, 2015). El cuadro I, muestra el empleo de nanomateriales de carbón como elementos de detección de los últimos 5 años. Los nanotubos de carbono (NTC) en diferentes electrodos (electrodo serigrafiado,

electrodo de papel flexible y sobre vidrio de óxido de estaño dopado con flúor) se ha utilizado para fabricar un sensor amperométrico específico para la medición de Cr(VI). El uso de NTC permite el aumento de la respuesta, lo que resulta en la determinación de Cr(VI) a niveles de traza del orden como 5 $\mu g \cdot L^{-1}$(C. Wang & Chan, 2016). Del mismo modo, la modificación del electrodo de carbón vítreo (ECV) con nanotubos de carbono de pared simple (NTCPS) funcionalizados con grupos carboxilo, y una película delgada de sol-gel funcionalizada con piridinio, permitió a Rosolina y colaboradores el monitoreo de Cr(VI) por voltamperometría de onda cuadrada (VOC) (Rosolina et al., 2016). La acumulación de cromato (CrO_4^{-2}) tuvo lugar en el piridinio protonado, seguido de la reducción de Cr, lo que resulta en su desprendimiento de la superficie del electrodo y su posterior detección. La adición de NTCPS redujo el límite de detección de 4,6 $\mu g \cdot L^{-1}$ a 0,8 $\mu g \cdot L^{-1}$ (Rosolina et al., 2016).

Otro nanomaterial de carbón, es el grafeno, que también se puede utilizar para la detección de Cr(VI). Chenglun Liu y colaboradores han modificado con éxito el ECV con grafeno y lo han empleado como un dispositivo de detección de Cr(VI). Según los autores, el grupo -OH y -COOH del grafeno pueden convertirse fácilmente a los cationes ($-OH_2^+$ y $-COOH_2^+$), que atraerían aniones de cromo tales como $HCrO_4^-$, CrO_4^{-2} y $Cr_2O_7^{-2}$, en solución ácida a través de interacciones electrostáticas que aumentarían la concentración de Cr(VI) en la superficie del electrodo. El Cr(VI) adsorbido se reduce a Cr(III) con grupos funcionales como C=O y C-OH, que a su vez, se oxidan -COOH. Por lo tanto, la reacción de reducción de Cr(VI) se puede detectar electroquímicamente. La utilización de grafeno acelera la transferencia electrónica y disminuye la resistencia a la transferencia de carga en unas nueve veces en comparación con el ECV sin modificar, lo que permite la detección de Cr(VI) en un orden 7,8 $\mu g \cdot L^{-1}$ con una recuperación de la superficie del electrodo en el orden de 99% (C. Liu et al., 2015). Por otro lado, se ha utilizado el carbón negro en la modificación de electrodos con la finalidad de lograr límites de detección bajos y altas

sensibilidades para Cr(VI). Lo anterior debido que presenta una gran superficie amigable con el medio ambiente, alta estabilidad química y mecánica, alta conductividad eléctrica y muy bajo costo. Este sensor provee de una gran mejora en la sensibilidad, como lo ha demostrado Yali Wang y colaboradores con un sensor amperométrico para la detección de Cr(VI) en agua de lago(Y. Wang et al., 2020). En este tenor, también se ha diseñado un sensor mediante la modificación de ECV con negro de carbón, donde la mejora en la eficiencia de detección se debe a los enlaces sp^2 del negro de carbón, que posee una gran cantidad de mesoporos en su interior y que actúan como canales para el transporte de carga. Este sensor mostró una buena sensibilidad de 2,79 $\mu A \cdot \mu M^{-1} \cdot cm^{-2}$, con un límite de detección de 0,52 $\mu g \cdot L^{-1}$ (D. Liu et al., 2017). El cuadro I muestra una comparación entre el desempeño analítico de las estrategias citadas basadas en la utilización de diferentes nanomateriales de carbón para la detección de Cr(VI) en varias muestras reales. Su incorporación como nanomateriales de detección conduce a una mejora de la sensibilidad, selectividad, buen porcentaje de recuperación y permite la determinación de Cr(VI) a niveles traza ($\mu g \cdot L^{-1}$) en comparación con los electrodos sin modificar.

Cuadro I. Revisión sobre datos electroanalíticos de electrodos modificados con nanomateriales de carbón para detección de Cr(VI) en diversas muestras reales.

Nano-Sensor	Estrategia de modificación	Técnica	LOD ($\mu g \cdot L^{-1}$)	Muestra real	Ref
NTC/FTO	Recubrimiento por raspado	VC, Amperometría	5	Agua de purga de la torre de enfriamiento	(C. Wang & Chan, 2016)
NTC/electrodo de papel flexible	Pintura directa sobre el papel de filtro de celulosa Whatman				
NTC/ES	Carbón impreso				
Sol-gel/NTCPS/ECV	electrodeposición	VOC	0.8	Sangre de cerdo quemada	(Rosolina et al., 2016)
Grafeno/ECV	gota a gota	VDCPD	7.8	Agua de grifo	(C. Liu et al., 2015)
PCG/ sistema de peroxo-disulfato	Método de oxidación química	Electroluminiscencia	1.04	Agua de río	(Y. Chen et al., 2015)
Materiales cristalinos basados en fosfomolibdato-CN	Gota por gota	Amperometría	1.35	Agua de lago	(Y. Wang et al., 2020)
CN/ECV	Gota por gota (15 mL)	Amperometría	0.52	sin dato	(D. Liu et al., 2017)

CN: carbón negro; ECV: electrodo de carbón vítreo; ES: electrodo serigrafiado; FTO: óxido de flúor y estaño; NTC: nanotubos de carbono; NTCPS: nanotubos de carbono de pared simple; PCG: puntos cuánticos de grafeno; VC: voltamperometría cíclica; VDCPD: voltamperometría de arrastre catódico de impulsos diferenciales; VOC: voltamperometría de onda cuadrada.

1.4.2 *Electrodos modificados con nanomateriales metálicos*

Las nanopartículas metálicas se han vuelto de interés como nanosensor y catalizador. Estas nanopartículas se utilizan con frecuencia como sensor

electroquímico por su gran relación superficie volumen, actividad de reacción superficial, alta conductividad eléctrica y una gran capacidad catalítica. Varias nanopartículas metálicas se han utilizado para el monitoreo de Cr(VI). Sixing Xu y colaboradores propusieron un sensor novedoso el cual se basa en la modificación del electrodo de carbón con una película de bismuto con lo cual lograron detectar una concentración de Cr(VI) de 0.05 $\mu g \cdot L^{-1}$. El sensor fabricado mostro la capacidad de detectar Cr(VI) con menores interferencias de ruido debido a la electrodeposición del bismuto en la superficie del electrodo de carbón (S. Chen et al., 2013).

En otro trabajo, la electrodeposición de bismuto en el ECV con zinc depositado como mediador se llevo a cabo por Katarzyna Tyszczuk-Rotko y colaboradores. Al utilizar zinc como mediador mejoro considerablemente la intensidad de la señal analítica de Cr(VI), de 1 µA contra 3.3 µA para el electrodo de bismuto preparado sin mediador de zinc y con mediador de zinc respectivamente llevando la detección de Cr(VI) a concentraciones de 3.01×10^{-6} $\mu g \cdot L^{-1}$. La detección de Cr(VI) se aplico en agua de rio con un porcentaje de recuperación de 95-97%(Tyszczuk-Rotko et al., 2018).

Además del bismuto, la incorporación de plata como sensor para la determinación de Cr(VI) ha tenido gran interés, debido a su efecto catalítico. Generalmente, las nanopartículas metálicas tienen excelentes propiedades catalíticas y conductivas lo cual los hace mas adecuados para actuar como cables electrónicos que mejoran la transferencia de electrones entre sitios redox de la superficie del electrodo y también como catalizadores que promueven las reacciones electroquímicas (Oularbi, 2018).

Zorica Stojanovic y colaboradores fabricaron un sensor base ECV en el cual se electrodeposito una película de plata logrando detectar Cr(VI) a niveles de $\mu g \cdot L^{-1}$ utilizando la voltamperometría de decapado anódico con pulso diferencial. La electrodeposición de la plata produce señales de mayor calidad, aumentando la detección 4 veces más que el electrodo de carbón sin modificar mostrando así

una detección de Cr(VI) a 5.2 $\mu g \cdot L^{-1}$. Además, este sensor fabricado permitió la detección de Cr(VI) en agua de grifo con un porcentaje de recuperación entre 97-105% (Stojanović et al., 2018).

Los nanomateriales de oro han sido utilizados como materiales para la elaboración de sensores para la detección de Cr(VI) usando diferentes estrategias de modificacion. Además, ha sido utilizado como un catalizador eficiente para la reducción de Cr(VI), como se ilustra en la Figura 2 donde se aprecia que un electrodo sin modificar no muestra la reducción electroquímica de Cr(VI) mientras que el modificado con nanopartículas de oro amplifica la señal obtenida a partir de la reducción electroquímica de Cr(VI). La electrodeposición y la modificación mediante goteo del nanomaterial son las estrategias de modificación de la superficie del electrodo más utilizadas. De hecho, Salamatu Aliyu Tukur modifico un electrodo serigrafiado con nanopartículas de oro para la detección de Cr(VI) a concentraciones de $\mu g \cdot L^{-1}$ en muestras de agua. Lo cual permitió una determinación de Cr(VI) a concentraciones de 1.6×10^{-3} $\mu g \cdot L^{-1}$ (TUKUR et al., 2015).

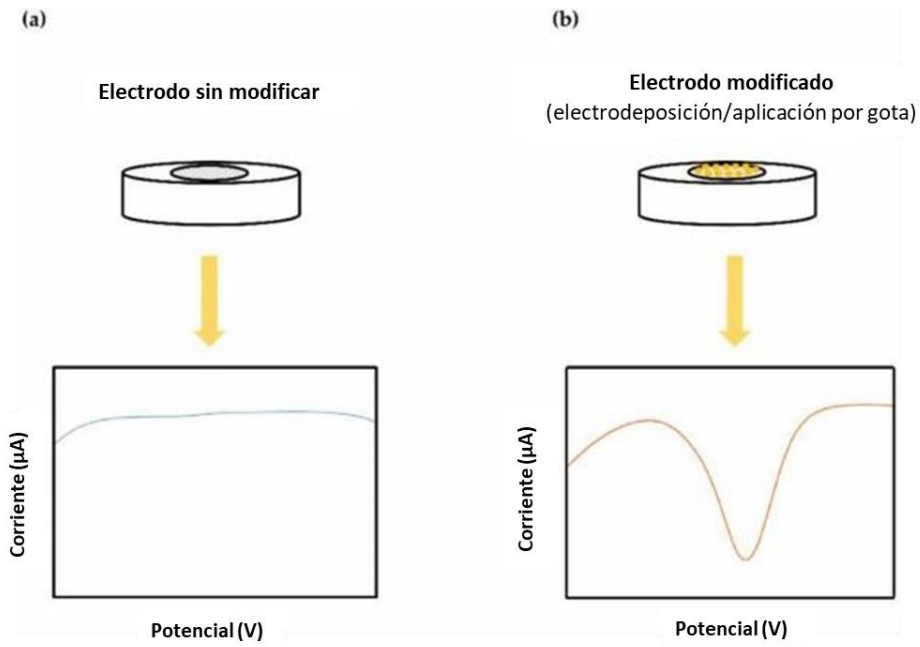

Figura 2. Respuesta típica de Cr(VI) en: (a) electrodo sin modificar, (b) electrodo modificado con nanopartículas de oro usando la estrategia de electrodeposición o modificación por goteo del nanomaterial. Adaptada de (Hilali et al., 2020).

Por otra parte, Huy du Nguyen y colaboradores reportaron un sensor voltamétrico modificando un electrodo de platino con nanoescamas de oro y 4-piridina-ethanotiol mediante electrodeposición. El sensor elaborado mostro excelentes propiedades en la detección de Cr(VI) en agua costera con un mejoramiento en la sensibilidad y reproducibilidad a concentración bajas de 0.001 µg·L^{-1}(Nguyen et al., 2015).

Los estudios descritos anteriormente muestran que para la determinación correcta de Cr(VI) se requiere de un medio ácido. Generalmente, para bajas concentraciones de Cr(VI), las principales reacciones son las descritas en la ecuación 1 y 2.

$H_2CrO_4 \leftrightarrow HCrO_4^- + H^+$……..……...(1)

$HCrO_4^- \leftrightarrow CrO_4^{-2} + H^+$……..…(2)

A pH debajo de 1, el Cr(VI) existe como una sal de ácido crómico (H_2CrO_4), además puede existir como ion cromato de hidrogeno ($HCrO_4^-$) en un intervalo de pH de 1 a 6 y como el ion cromato (CrO_4^{-2}) cuando el valor de pH es mayor a 6. La formación del dímero $HCrO_4^-$ cambia a la forma de anión dicromato ($Cr_2O_7^{-2}$) cuando la concentración de Cr(VI) excede 1 g□L^{-1} como se observa en la ecuación 3.

$$2HCrO_4^- \leftrightarrow Cr_2O_7^{-2} + H_2O \quad \text{.....(5)}$$

Junto a la disminución de pH, la concentración de $HCrO_4^-$ y H_2CrO_4 se incrementa. Por lo tanto, en medio ácido, el $HCrO_4^-$ es la especie electroactiva de Cr(VI), lo cual explica el uso de medio ácido para la determinación de Cr(VI). En la Figura 3 se ilustra la especiación de Cr(VI) a distintas concentraciones y pH, en donde se puede apreciar que el intervalo de pH para la especie electroactiva de Cr(VI) es de 1 a 6 (Mohan & Pittman, 2006; Nguyen et al., 2015; Welch et al., 2005).

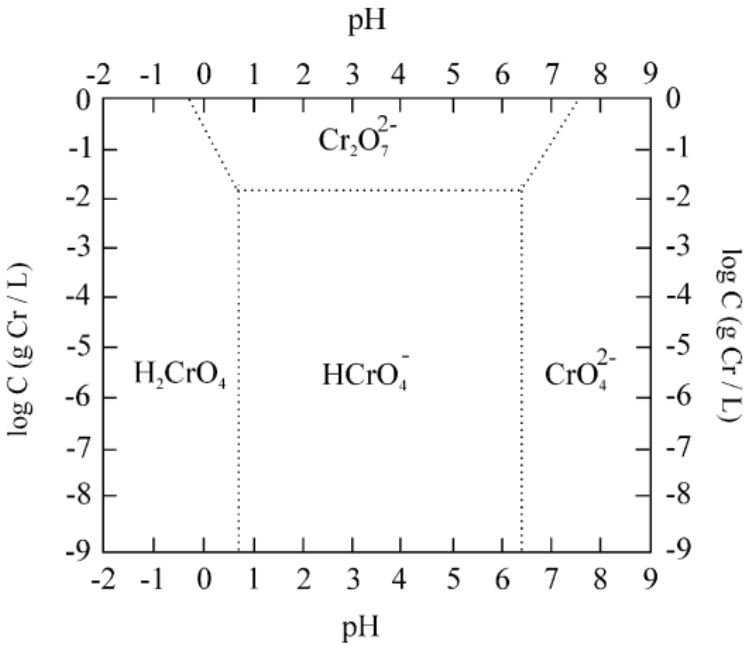

Figura 3. Dominios de predominio relativo de iones de Cr(VI) a 25 ^{0}C. Diagrama de Pourbaix adaptado de (Stern et al., 2020; Welch et al., 2005).

Diferentes funcionalizaciones por nanopartículas metálicas se han llevado a cabo para la determinación de Cr(VI). El desempeño analítico por las nanopartículas metálicas se encuentra en el Cuadro II. Este tipo de nanomateriales ofrece una importante mejora en la detección de Cr(VI), tal como el mejoramiento de la selectividad, reproducibilidad, incremento de los intervalos lineares y el mejoramiento de los límites de detección.

Cuadro II. Revisión sobre datos electroanalíticos de electrodos modificados con nanopartículas metálicas para detección de Cr(VI)

Nano-Sensor	Estrategia de modificación	Técnica	LOD ($\mu g \cdot L^{-1}$)	Muestra real	Ref
Bi/ECM	Recubrimiento por centrifugación->Fotolitografia->Carbónización	VAd	0.05		
BiPE con zinc mediador/ECV	Electrodeposición	VPDAdC	3.01×10^{-6}	Agua de rio	
Ag plateado/ECV	Enchapado	VSAPD	5.2	Agua de grifo	
AuNP/ECS	Gota a gota 5 mL	VLA	1.6×10^{-3}		
PET/nano-Au/EDR-Pt	Electrodeposición	VDAPD	1×10^{-3}	Agua costera	

Ag: plata; AgNP: nanopartículas de plata; AuNP: nanopartículas de oro; Bi: bismuto; BiPE: electrodo de película de bismuto; ECS: electrodo de carbón serigrafiado; EDR-Pt: electrodo de platino de disco giratorio; ECM: electrodo de carbón mesoporoso; PET: 4-piridina-etanotiol; VAd: voltamperometría de arrastre por adsorción; VPDAdC: voltamperometria de pulso diferencial catódico adsortivo; VSAPD: voltamperometría de separación anódica de pulso diferencial; VDAPD: voltamperometría pulso diferencial de arrastre por adsorción catódica.

1.4.3 *Electrodos modificados con nanocompositos*

Debido a sus fascinantes y características únicas que poseen los materiales nanocompuestos, éstos han atraído gran atención en los últimos años. En particular, se han investigado varias combinaciones de nanomateriales para mejorar el rendimiento de los sensores (Rhazi et al., 2018; Shoaie et al., 2019; Shrivastava et al., 2016), puesto que la incorporación de nanocompósitos como material de detección ofrece varias ventajas que incluyen elevada selectividad, elevada área superficial y de rapidez en la transferencia de electrones de las especies electroactivas a la superficie del electrodo (Karthika et al., 2020)

Por otro lado, estos nanocompuestos proporcionan una alta conductividad eléctrica gracias al efecto sinérgico que rara vez se ha explicado en la literatura. De hecho, se ha observado una mayor selectividad y actividad en el caso de nanopartículas bimetálicas, en comparación con las nanopartículas monometálicos que podría ser debido a la transferencia de carga electrónica entre las nanopartículas metálicas utilizadas. En el caso de sistemas no aleados, puede deberse a los límites de la formación entre dos fases metálicas (Moakhar et al., 2016).

Trisna K. Sari y colaboradores desarrollaron un electrodo de trabajo compuesto de grafito y copolímero de estireno-acrilonitrilo para la detección de Cr(VI) en diferentes muestras de agua con resultados satisfactorios y recuperación del 97 al 101%. El mecanismo se basa en la reducción de Cr(VI) a Cr(III) en la superficie de electrodo durante el paso de preconcentración seguido de un decapado anódico. El consiguiente sensor desarrollado, mostró alta rigidez mecánica, facilidad de regeneración, alta sensibilidad y un rendimiento superior al del electrodo de carbón vítreo gracias a la fuerte interacción entre el grupo final de nitrilo del copolímero y Cr(III), con un límite de detección de 4.5 $\mu g \cdot L^{-1}$ (SARI et al., 2017).

También se ha implementado el uso de nanocompósitos basados en la combinación de iones de polímeros impresos (IIP) y nanomateriales de carbón para la detección de Cr(VI). Songjun Li y colaboradores fabricaron un nuevo sensor base un electrodo de oro modificado con nanocompósitos de quitosano-grafeno y con impresión de iones para la detección de Cr(VI) con recuperaciones de 99-104% y 96-97% en agua corriente y de río, respectivamente. Este diseño de sensor demostró una alta selectividad debido a las cavidades creadas en el IIP y a la química de metal-ligando, excelente estabilidad, buena repetibilidad y bajo límite de detección de $3.33 \times 10^{-2} \mu g \cdot L^{-1}$(Wu et al., 2018).

Muy recientemente, un electrodo de carbón vítreo modificado con nitruro de carbón de grafeno y decorado con molibdato de plata mediante inmovilización con nafión, se utilizó como plataforma para la determinación sensible de Cr(VI). El nanocompósito incorporado poseía alta área superficial activa, sensibilidad mejorada, selectividad, repetibilidad y reproducibilidad. Además, este sistema desarrollado permite la detección de Cr(VI) a un nivel de 8.32 x10- 2μg·L^{-1}(Karthika et al., 2020).

Weidong Kang y colaboradores informó sobre un nuevo sensor amperométrico basado en nanopartículas bimetálicas de NiFE para la detección sensible de Cr(VI) en aguas subterráneas con una buena recuperación del 98-104%. El NiFE posee múltiples estados de oxidación que hacen que la superficie sea muy activa. El sensor preparado presenta buena precisión, alta sensibilidad, simplicidad, un amplio intervalo lineal de 1.3–5.112 μg·L^{-1} y un límite de detección de 0.52 μg·L^{-1}(J. Liu et al., 2017).

En otro enfoque, se han utilizado nanopartículas de oro combinadas con diferentes nanomateriales de carbón y/o polímeros para la elaboración de nanocompósitos destinados a la detección de Cr(VI). La espuma 3D de NiO/polianilina es otro material de electrodo que ha permitido la detección de Cr(VI) mediante la utilización de barreras de potencial interfacial. El mecanismo se basa en el aumento de la altura de la barrera de potencial en la unión p-p después de la adsorción de $HCrO4^{-}$ en la película de polianilina lo que conduce a una disminución de la corriente electroquímica. Esta nueva propuesta exhibe muchas ventajas que incluyen un límite de detección extremadamente bajo de 2.06 $x10^{-5}$ μg·L^{-1} y alta sensibilidad en comparación con la mayoría de las estrategias electroquímicas citadas (Y. He et al., 2018).

Annamalai Senthil Kumar y colaboradores, notificaron sobre un análisis de inyección de flujo con un detector electroquímico dual a 0,1 V y 1 V vs. Ag/AgCl para la reducción de Cr(VI) y la oxidación de Cr(III), respectivamente. En este trabajo, el electrodo modificado diseñado fueron nanofibras de carbón-quitosano con nanopartículas de oro (AuNP). La incorporación de quitosano le provee al electrodo una gran cantidad de grupos amino e hidroxilo activos en la superficie, lo cual aumenta la adhesión de Cr(VI). Por otro lado, las AuNP preparadas en las nanofibras de carbón-quitosano fueron la clave para el éxito del sensor sobre Cr(VI), ya que en la ausencia de éstas no había señal de respuesta. El sensor desarrollado se empleó para la detección de Cr(VI) en aguas residuales industriales con una recuperación satisfactoria de 98-103% y 0.32 $\mu g \cdot L^{-1}$ como la concentración más baja detectada (Nellaiappan & Kumar, 2018) en comparación con los electrodos de carbón modificados y los electrodos de nanopartículas metálicas modificadas.

Los nanocompuestos que se encuentran resumidos en el Cuadro III, son los que proporcionan el mayor rendimiento analítico que resulta en una mejora al efecto catalítico, mejorando la selectividad, el límite de detección y permitiendo un amplio intervalo lineal de Cr(VI) con altas recuperaciones en diferentes muestras reales. Tales ventajas están relacionadas con el efecto sinérgico de los nanomateriales empleados.

Cuadro III. Resumen de los datos electroanalíticos de los electrodos basados en nanocompuestos reportados para la monitorización del cromo hexavalente

Sensor nanocompuesto	Estrategia de modificación	Tecnica	LOD ($\mu g \cdot L^{-1}$)	Muestra real	Ref
Grafito/ estireno-acrilonitrilo Electrodo compuesto de copolímero	Método químico	VDA	4.5	Agua del grifo, agua de río, agua mineral.	(SARI et al., 2017)
IIP-S	Un paso electrodeposición	VPD	3.33×10^{-2}	Agua del grifo, agua de río	(Y. He et al., 2018)
g-C_3N_4/AgM/Nf/ECV	Lanzamiento de gota	Amperometría	8.32×10^{-2}	Agua de Grifo, potable, fluvial e industrial	(Karthika et al., 2020)
NiFe NP-CN/ECV	Lanzamiento de gota	Amperometría	0.52	Aguas subterráneas	(J. Liu et al., 2017)
3D NiO/PANI espuma	Electrodeposición por PANI	VPD	2.06×10^{-5}	-	(Kowsalya et al., 2019)
AuNP/NFC-CTS/ECV	Recubrimiento de gotas de 5µL de NFC-CTS y Au^{+3} seguido de VC	Análisis de inyección de flujo acoplado detector electroquímico	0.32	Aguas residuales	(Nellaiappan & Kumar, 2018)

3D-OGr: oxido de grafeno reducido tridimensional; Au: oro; AuNP; nanopartículas de oro; AuPdNP; nanopartículas bimetálicas de oro y paladio; Ag: plata; CN: carbón negro; CTS: quitosano; EAu: electrodo de oro ECV: electrodo de carbón vítreo; ECS: electrodo de carbón serigrafiado; ES: electrodo serigrafiado; g-C_3N_4: nitruro de carbón de grafeno; IIP-S; sensor de iones impreso; Nf: nafion; NiFeNP: nanopartículas bimetálicas de níquel y hierro; NiO: oxido de

niquel; PANI: polianilinal; VDA: voltamperometría de decapado adsortiva; VPD: voltamperometría de pulso diferencial.

HIPÓTESIS

Los electrodos de carbón vítreo modificados con nanotubos de carbono de pared múltiple con quitosano y nanopartículas de oro resultan con mayor eficiencia que los sensores electroquímicos utilizados para la detección y cuantificación de Cr(VI).

OBJETIVO GENERAL

Comparar la eficiencia de diferentes electrodos modificados con nanomateriales para la detección y cuantificación de trazas de Cr(VI).

Objetivos específicos

- Optimizar la modificación del electrodo de carbón vítreo con nanotubos de carbono con quitosano y nanopartículas de plata y oro
- Analizar la superficie de los electrodos modificados por técnicas electroquímicas y técnicas microscópicas de análisis superficial
- Evaluar el desempeño electroquímico en la detección de Cr(VI) de los electrodos de carbón vítreo modificados, mediante la técnica de voltamperometría de pulso diferencial
- Optimizar parámetros experimentales para la cuantificación de Cr(VI)

2 MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Reactivos y materiales

El dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$ ≥ 99.5%), ácido clorhídrico (HCl ≥ 37%), ácido nítrico (HNO_3 ≥ 90%), ácido sulfúrico (H_2SO_4 ≥ 99.99%), quitosano de baja viscosidad, ácido acético (CH_3COOH ≥ 99.7%), etanol (CH_3CH_2OH ≥ 99.5%), acetona (CH_3COCH_3 ≥ 99.9%), nanotubos de carbono de pared múltiple (NTCPM ≥ 99.8%), nitrato de plata (AgNO3 ≥ 97%) y el ácido cloroáurico ($HAuCl_4$ ≥99.99%) fueron obtenidos de Sigma-aldrich. Se prepararon diluciones de iones Cromo(VI)de 50.0, 25.0, 10.0, 5.0, 2.5,1.0,0.5 y 0.25 µg/L a partir de la sal de $K_2Cr_2O_7$ (Wu, et al., 2019).

Las modificaciones electroquímicas de la superficie del electrodo de trabajo se llevaron a cabo en una celda electroquímica con arreglo de tres entradas. Se empleó como electrodo de referencia un electrodo de calomel saturado (ECS), un electrodo de malla de platino como electrodo auxiliar y como electrodo de trabajo se utilizó la superficie de carbón vítreo

2.2 Modificación de electrodo de carbón vítreo con nanotubos de carbono de pared múltiple y quitosano (NTCPM/CTS)

El electrodo de carbón vítreo de 3 mm de diámetro se pulió sobre una lija de tamaño de grano de 1200 y agua destilada, después se pulió en un paño con alúmina y agua destilada, hasta obtener una superficie con un acabado muy liso y brillante, lo que se conoce como acabado espejo. Posteriormente se lavó con agua destilada, etanol y acetona grado reactivo para eliminar impurezas inorgánicas y orgánicas. Luego a la superficie previamente pulida de carbón vítreo se agregaron 5 µL de una solución de nanotubos de carbono de pared múltiple suspendidos en ácido acético 2 M y quitosano de baja viscosidad al 0.5% y se dejo secar a temperatura ambiente(Galicia et al., 2014).

2.3 Modificación de electrodo de carbón vítreo con NTCPM/CTS con nanopartículas de plata

Las nanopartículas de plata (AgNPs) fueron electrodepositadas utilizando la técnica de cronoamperometría, empleando una celda electroquímica con un arreglo de 3 electrodos. Para llevar a cabo la electrodeposición se preparó una disolución de 0.1 mM $AgNO_3$ en 0.1 M de KNO_3. En dicha disolución se sumergió el electrodo de CV modificado con NTCP/CTS y se aplicó un potencial de -0.3 V *vs.* ECS durante 5 minutos, mientras la solución se mantuvo en agitación continua (Ding et al., 2007).

La caracterización electroquímica se llevó a cabo una determinación del valor de potencial de circuito abierto (OCP por sus siglas en inglés) durante 15 minutos y una espectroscopía de impedancia electroquímica. Después se realizó una voltamperometría cíclica (VC) en una ventana de potencial de 1.0 V a -0.6 V *vs.* ECS en dirección catódica y a una velocidad de barrido de 100 mV/s. Por último, se realizó un análisis morfológico de la superficie del electrodo modificado con NTCPM/CTS y AgNPs mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) y análisis de composición elemental por espectrometría de dispersión de energía de rayos x (EDS).

2.4 Modificación de electrodo de carbón vítreo modificado con NTCPM/CTS con nanopartículas de oro

Las nanopartículas de oro (AUNPs) fueron generadas mediante una deposición electroquímica sobre la superficie del electrodo modificado con NTCPM/CTS utilizando una celda electroquímica con arreglo de tres electrodos. La disolución precursora utilizada para sintetizar las AuNPs fue 1.0 mM $HAuCl_4$ en 0.5 M H_2SO_4. Para llevar a cabo la deposición se utilizó la técnica de cronoamperometría empleando un potencial fijo de +0.03 V durante 5 minutos en agitación continua (Wyantuti et al., 2015).

Para caracterizar electroquímicamente se realizó se realizó una determinación del OCP durante 15 minutos y espectroscopia de impedancia electroquímica. Luego se procedió a realizar una VC empleando una ventana de potencial de +1.2 V a -0.6 V *vs.* ECS en dirección catódica a una velocidad de barrido de 100 mV/s.

Finalmente, se llevó a cabo un análisis morfológico de la superficie del electrodo modificado mediante SEM, además de realizar el análisis de composición elemental por EDS.

2.5 Caracterización del electrodo de carbón vítreo modificado

Las micrografías de la morfología de la superficie del electrodo modificado se obtuvieron mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) a un voltaje de voltaje a 15 kV, utilizando electrones secundarios, así como el análisis de composición elemental por espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS) se obtuvieron de un microscopio electrónico JEOL JSM-7000F.

2.6 Procedimiento electroquímico

Las mediciones de voltamperometría cíclica, voltamperometría de pulso diferencial, cronoamperometría, coulombimetría y cronocoulombimetría se realizarón con un potenciostato/galvanostato Modelo VSP 300 de Bio-Logic Science Instruments. Todas las mediciones electroquímicas se llevaron a cabo en una celda electroquímica con arreglo de tres entradas y un electrolito soporte de 0.1 M HCl (Kachoosangi & Compton, 2013; Welch et al., 2005). Se empleó como electrodo de referencia un electrodo de calomel saturado (ECS), un electrodo de malla de platino como electrodo auxiliar y como electrodo de trabajo se utilizó la superficie de carbón vítreo sin y con modificación con los distintos nanomateriales antes descritos. Se estimó el límite de detección, de cuantificación, la sensibilidad, la selectividad, la reproducibilidad, la estabilidad y la recuperación a partir de la curva de calibración obtenida para el ión Cr(VI) (Wu, Jia, Zhang, et al., 2019).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3 Resultados

3.1 Caracterización electrocatalítica de electrodo modificado con NTCPM y quitosano

La Figura 4 muestra la comparación de la respuesta electroquímica de la superficie de electrodo de carbón vítreo modificada con NTCPM y quitosano contra el electrodo sin modificar, en donde se observa que la línea roja es la respuesta electroquímica utilizando un electrolito soporte de 0.1 HCl del ECV sin modificar, la corriente obtenida de éste es casi imperceptible. Mientras que la línea negra representa la respuesta electroquímica de ECV modificado con NTCPM y CTS empleando un electrolito soporte de 0.1 M HCl, en el cual se observa un aumento de la corriente aproximadamente a 1 µA, lo cual indica que la superficie del ECV fue modificada. Debido a los grupos funcionales pertenecientes a los nanotubos de carbono oxidados hubo un aumento en la corriente, lo cual indica la respuesta electroquímica del electrodo modificado en contacto con el electrolito soporte ya que éstos tienen la propiedad de mejorar la conductividad de electrones, además se logró confirmar la función del CTS el cual se esperaba tuviera un efecto aglutinante con los nanotubos de carbono y la superficie del ECV (Solís & Galicia, 2020)

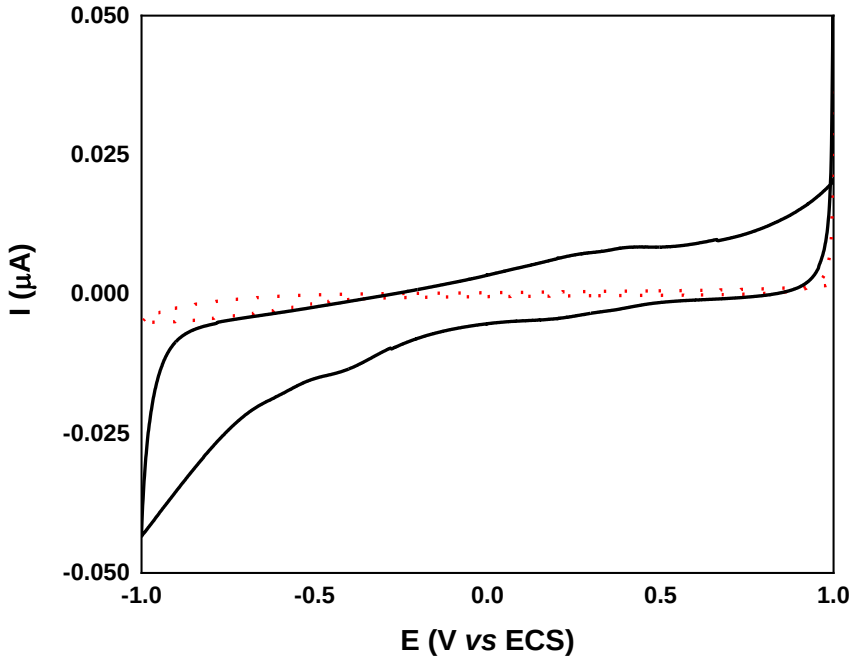

Figura 4. Voltamperometría cíclica de ECV (línea punteada roja), y electrodo de carbón modificado con nanotubos de carbono de pared múltiple y quitosano (NTCPM/CTS/ ECV) (línea negra). Electrolito soporte: 0.1M HCl. Velocidad de barrido 0.1 V/s

3.2 Caracterización morfológica de electrodo de grafito vidriado modificado con AgNPs

Mediante microscopía electrónica de barrido se obtuvieron las imágenes que se presentan en la Figura 5 que se obtuvieron de una superficie de carbón vítreo modificada con nanopartículas de plata. En todas las superficies de ECV se observa la presencia de AgNPs sobre el electrodo de forma que la Figura 5a ilustra la forma de esfera de estas nanopartículas que se agrupan en un conglomerado cristalino de tipo cúbico, pero que también puede asociarse con la filtración de iones cloro por el electrodo de referencia de calomel saturado, que este en contacto con el medio ocurrió la formación de cristales de cloruro de

potasio (KCl). Por otro lado, la Figura 5b permite identificar el diámetro aproximado de las nanopartículas del orden de 40 nm como lo reportado por los experimentos de Baez con nanopartículas de plata en sensores elecroquímicos (Baez, 2017).

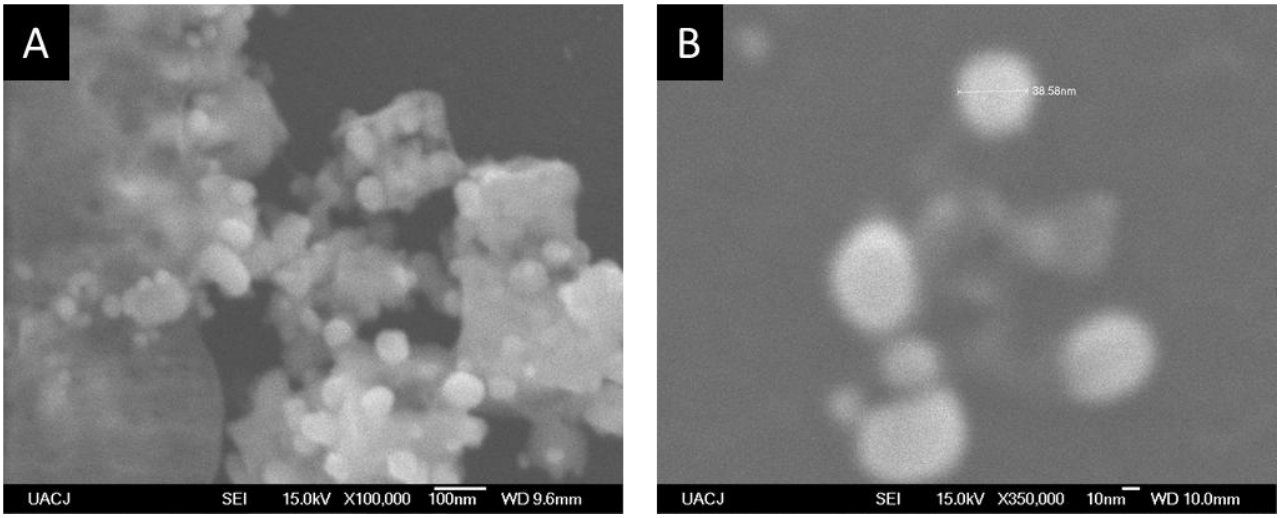

Figura 5. Imágenes de SEM de la superficie de electrodo ECV , modificada con AgNp:, a)100,000X, y b) 350,000X.

3.3 Caracterización morfológica de electrodo de grafito vidriado modificado con AgNPs/NTCPM/CTS

La morfología resultante del ECV modificado con AgNPs/NTCPM/CTS se muestra en las imágenes de SEM las cuales se presentan en la Figura 6. En la Figura 6a se observa que después de la electrodeposición de nanopartículas de plata en ECV modificado con NTCPM/CTS se depositaron partículas de plata que se encuentran distribuidas en la mayor parte de la superficie, y se acomodan en la superficie de polímero que contiene NTCPM. En la Figura 6b se logra observar que el diámetro de la nanopartícula de plata cuando está en presencia de NTCPM y CTS es de aproximadamente 26 nm.

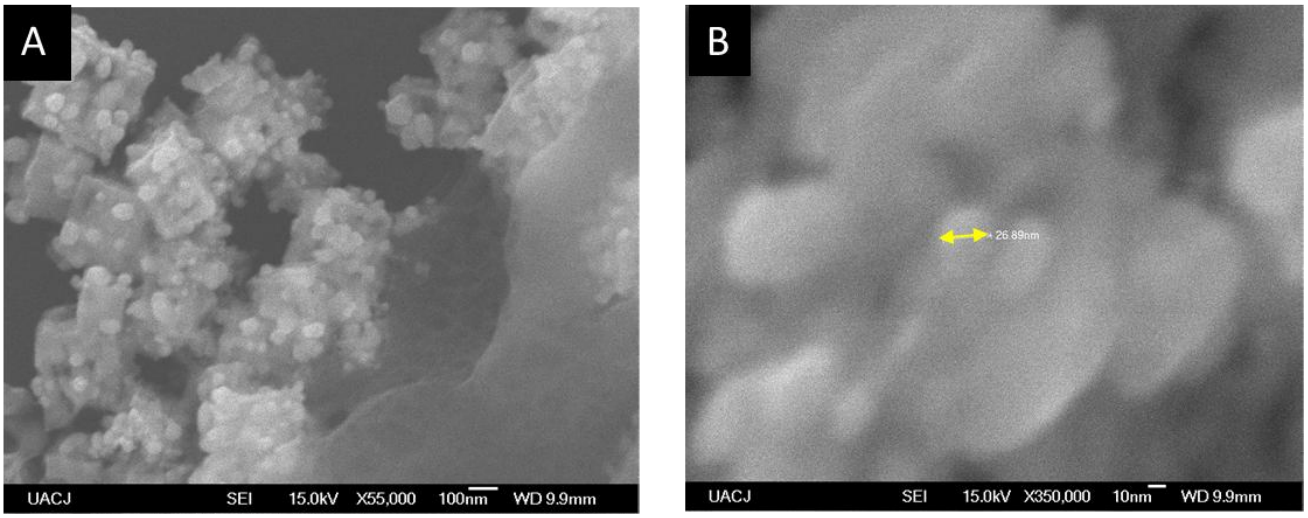

Figura 6. Imágenes de SEM de la superficie de electrodo NTCPM/CTS/ ECV con AgNp: a)55,000X SEI y b)350,000X.

3.4 Caracterización electrocatalítica de electrodo modificado con AgNPs y NTCPM/CTS

La Figura 7 muestra la respuesta voltamperométrica típica de iones plata en un electrolito soporte de 0.1 M KNO_3, utilizando un ECV. En esta respuesta se observa que el primer pico de reducción a potencial de +0.02 V *vs.* ECS es la reducción de Ag^{+2} a Ag^{+}, mientras que el pico de reducción a potencial de – 0.4 V *vs.* ECS corresponde a la reducción de Ag^{+} a Ag^{0}, por lo tanto, para la electrodeposición de plata en la superficie de carbón vítreo se empleó un sobre potencial de E= -0.6 V *vs.* ECS con la finalidad de que la mayoría de los iones en la superficie fueran reducidos electroquímicamente por completo a Ag^{0}. Además, se observa que el pico de oxidación a potencial de +0.4 V *vs.* ECS representa la oxidación de Ag^{0} a Ag^{+}, el ultimo pico observable a un potencial de + 0.9 V *vs.* ECS es la oxidación de Ag^{+} a Ag^{+2} (Palisoc et al., 2018).

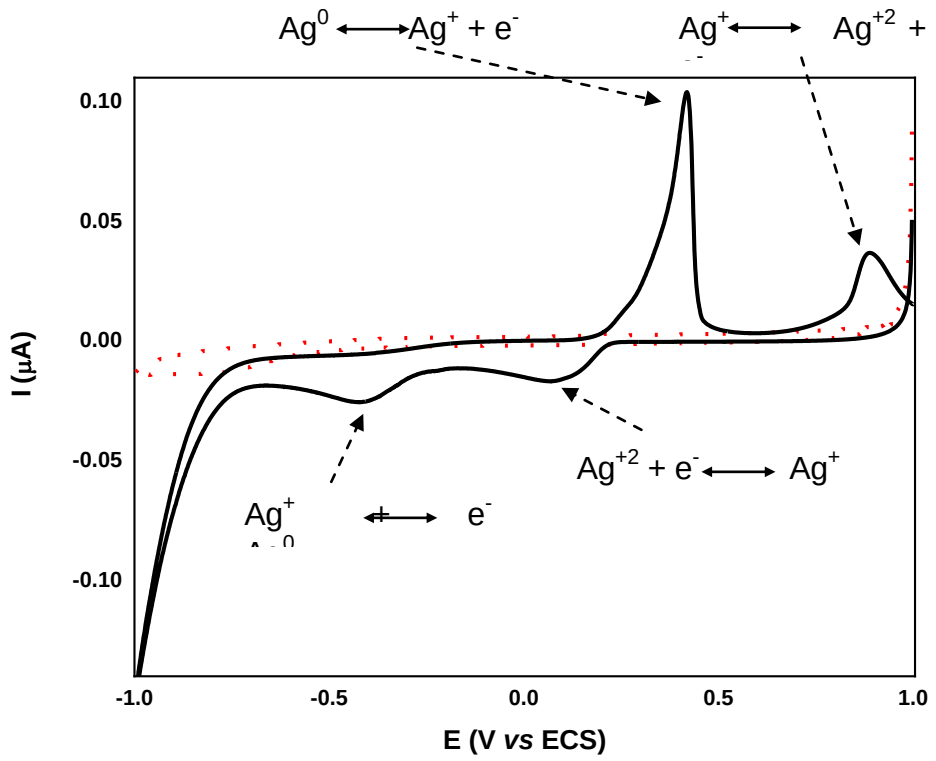

Figura 7. Voltamperometría cíclica del electrolito soporte (línea roja). Voltamperometría cíclica de la reducción y oxidación de iones plata (línea negra) en un electrodo de carbón vítreo de 3mm ϕ. Electrolito soporte: 0.1M KNO3.

En la Figura 8 se observa que, cuando ECV se encuentra en contacto con una solución de HCl 0.1 M no se observan picos de oxidación o reducción, mientras que, cuando la superficie de grafito vidriado se encuentra modificada con nanopartículas de plata (AgNPs/ECV) se observa la presencia de un pico de oxidación, E_p a +0.12 V *vs.* ECS, lo cual se atribuye a la presencia de partículas de plata metálica en la superficie del electrodo, ya que este potencial es característico de la oxidación de la plata en medio acuoso sobre electrodos de carbón. Por otro lado, cuando, la superficie de grafito vidriado ha sido modificada con NTCPM, quitosano y, además, las nanopartículas de plata (AgNPs/NTCPM/CTS/ECV), la intensidad de la corriente I_p, en la posición de

potencial que se observó previamente a +0.12 V vs ECS, se incrementa hasta un valor de 0.13 µA, atribuible a la oxidación de la plata metálica. Esto sugiere, que es mayor la cantidad de partículas de plata presentes sobre la superficie de este electrodo modificado. Por lo tanto, esto sugiere que hay una mayor cantidad de nanopartículas de plata en la superficie del electrodo de grafito vidriado modificado con NTCPM y quitosano, y con ello, la interacción con los aniones cloro en la solución es mayor.

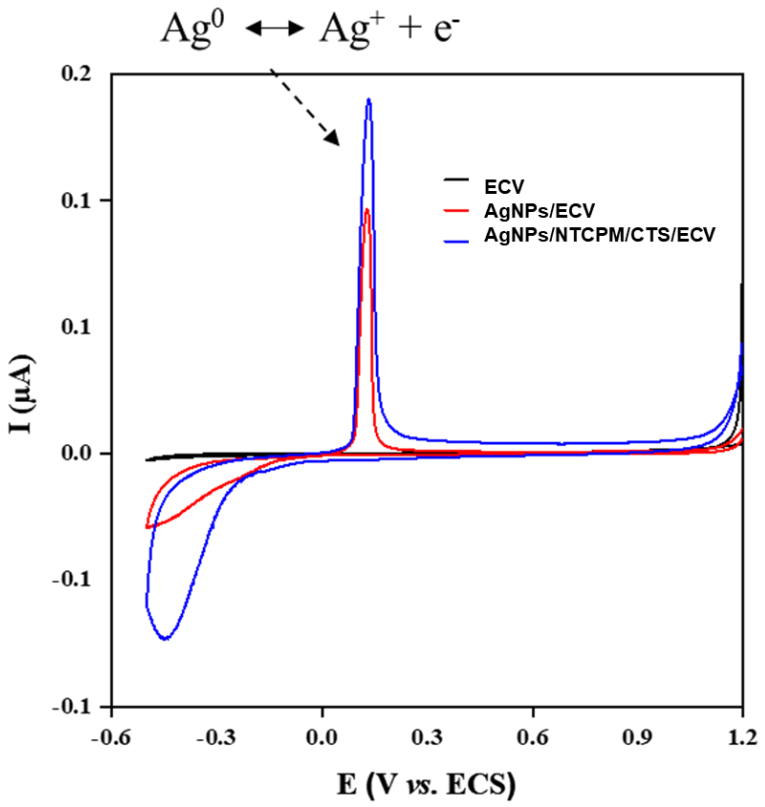

Figura 8. Voltamperometría cíclica sobre ECV pulido (línea negra), ECV modificado con nano-partículas de plata (línea roja) y ECV modificado con AgNPs /NTCPM/CTS en solución de HCl 0.1M a 0.05 V/s

En el cuadro IV se muestra la corriente pico I_p de la oxidación de plata en el ECV sin modificar y modificado. También se observa un aumento en el valor de la corriente cuando el ECV es modificado con NTCPM/CTS con respecto al que

sólo esta modificado con AgNPs, de acuerdo con lo que se describió de la respuesta de la Figura 8. Se confirma que hay una mayor cantidad de AgNPs depositadas en el ECV modificado con NTCPM/CTS, esto indica que hay mayor cantidad de plata interaccionando con los aniones de cloro por lo cual se logra observar un aumento en la corriente.

Cuadro IV. Incremento en el valor de corriente Ip, para cada superficie de electrodo

Superficie de electrodo	**I_p (µA)**
ECV	0.0000
AgNPs /ECV	0.0978
AgNPs/NTCMP/CTS/ECV	0.1352

3.5 Caracterización morfológica de electrodo de grafito vidriado modificado con AuNPs/NTCPM/CTS

La morfología resultante de las AuNPs electrodepositadas en un electrodo de carbón vítreo modificado con NTCPM/CTS se ilustran en la Figura 9. La Figura 9a muestra la distribución de átomos de Au en la superficie del electrodo, y se observa la formación de aglomerados de ese metal, además que se conectan los aglomerados de Au por puentes formados entre ellos. La Figura 9b ilustra el tamaño aproximado de las partículas de Au, con un diámetro promedio de 500 nm por lo cual se atribuye a micropartícula. Mientras que la Figura 9c se muestra el tamaño de una sola partícula de Au la cual tiene un diámetro de 542 nm

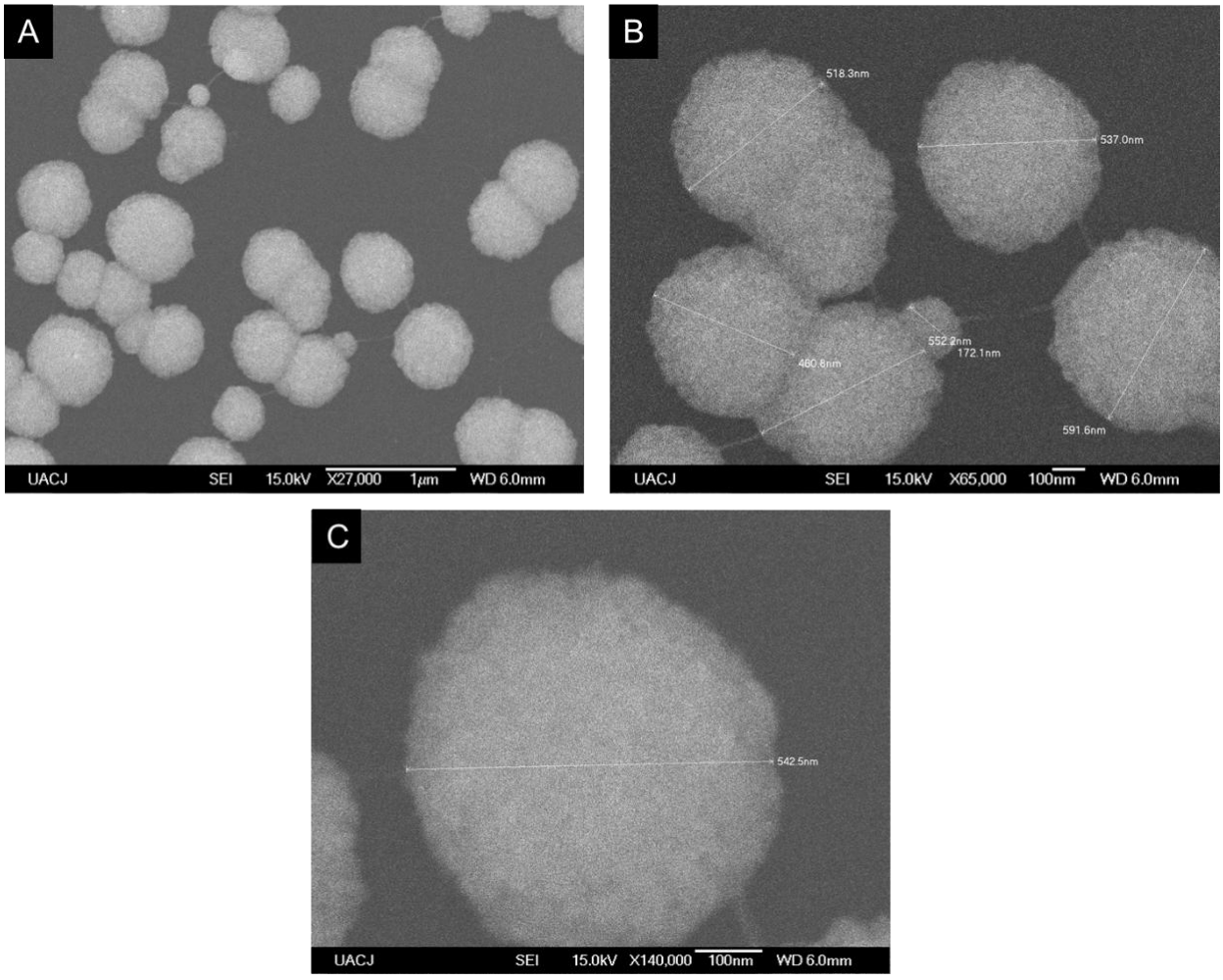

Figura 9. Imágenes de SEM de la superficie de electrodo NTCPM/CTS/ECV con AuNPs: a)27,000X SEI, b)65,000X y c) 140,000X

3.6 Caracterización electrocatalítica de electrodo modificado con AuNPs y NTCPM/CTS

En la Figura 10 se observa la respuesta electroquímica típica de iones de Au en un electrolito soporte de H_2SO_4 0.5 M, en la cual se presenta un pico asociado a la reducción de Au^+ a Au^0 a un potencial de +0.4 V *vs.* ECS. Este valor de potencial se utilizó para la electrodeposición de partículas de Au^0 en la superficie de ECV. También se observa que el Au^0 se oxida a Au^+ a un potencial de +1.1 V

vs. ECS. El Au en medio ácido y en presencia de iones ClO_4^- presenta un proceso de oxidación en múltiples pasos, que se observan en el voltamperograma cíclico: cuatro picos de oxidación, los cuales se atribuyen a la formación de varias especies oxidadas de Au. Mientras que en las mismas condiciones ácidas, pero con iones de SO_4^{-2}, únicamente se observa un pico de oxidación y otro de reducción, lo cual se debe a la quimisorción de estos iones sobre el Au lo que provoca que no se observen más picos y que predomine, un pico de reducción (Dutta et al., 2019).

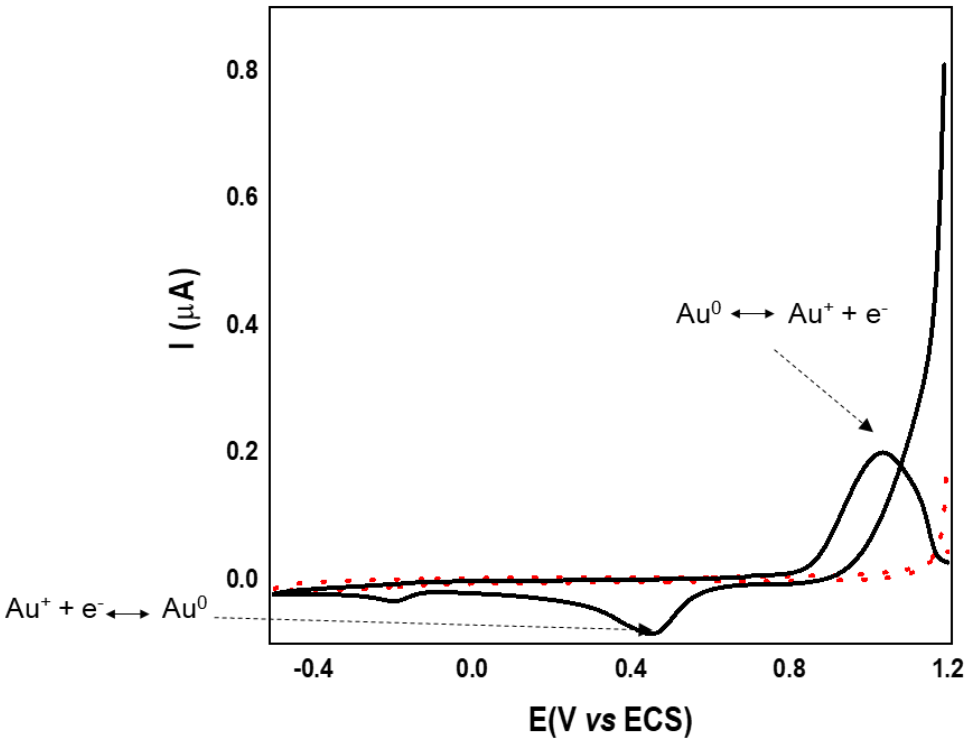

Figura 10. Voltamperometría cíclica del electrolito soporte (línea roja). Voltamperometría cíclica de la reducción y oxidación de Au^+ (línea negra) en un NTCPM/CTS/ECV. Electrolito soporte: 0.5M H_2SO_4.

De acuerdo a lo observado en la Figura 11, cuando el ECV se encuentra inmerso en un electrolito soporte de HCl 0.1 M, no existen picos de oxidación o reducción, mientras que, cuando la superficie de grafito vidriado se encuentra modificada con AuNPs y NTCPM/CTS, se observa un pico de reducción, E_p a +0.45 V *vs.* ECS, lo cual se atribuye a partículas de oro metálicas en la superficie del electrodo, debido a que este potencial es característico de la reducción de iones Au^+ en medio acuoso sobre electrodos de carbón. Además, se aprecia un pico de oxidación característico de Au^0, E_p a +1.0 V *vs* ECS, lo cual también confirma la presencia de partículas Au^0 en la superficie del electrodo.

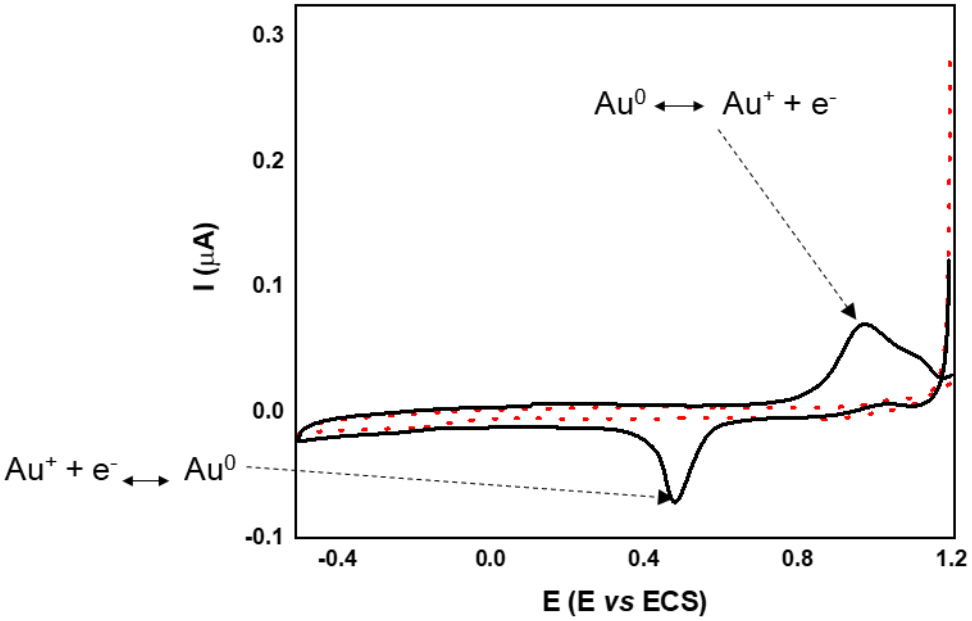

Figura 11. Voltamperometría cíclica sobre NTCPM/CTS/ECV modificado con AuNPs (AuNPs/NTCPM/CTS/ECV). Electrolito soporte: 0.5M H_2SO_4

3.7 Respuesta electroquímica de Cr(VI) utilizando el electrodo de ECV modificado con AuNPs/CTS/NTCPM

La respuesta electroquímica obtenida de iones de Cr(VI) en 0.1 M HCl se observa en la Figura 12, en la cual se obtuvo un voltamperograma de pulso diferencial, utilizando un ECV modificado con a)NTCPM/CTS, b)AgNPs/NTCPM/CTS y c)AuNPs/NTCPM/CTS, siendo éste último el que muestra un pico de reducción característico para iones de Cr(VI), E_p +0.33 V *vs.* ECS (Figura 15c).

Como se ha descrito con anterioridad, el catión Cr(VI) se encuentra formando parte del anión $HCrO_4^-$, que en estas condiciones es la especie electroactiva, debido a que las otras especies de Cr(VI) no exhiben una respuesta electroquímica como ya lo demostró Welch y colaboradores en el 2005, al determinar el equilibrio termodinámico en la especiación de iones con contenido de Cr, en función del pH y la concentración. Las dos reducciones electroquímicas que se llevan a cabo de manera clara y especifica son la del paso de oro monovalente a oro elemental, Au^+ a Au^0 que se encuentra representada en el pico catódico a un potencial de +0.5 V *vs* ECS y la del paso de cromo hexavalente a cromo trivalente, Cr^{+6} a Cr^{+3}, y se encuentra representada en el pico catódico obtenido al potencial de +0.35 V *vs* ECS. Cabe mencionar que con los demás sensores electroquímicos fabricados en este trabajo, no se obtuvo una respuesta electroquímica de la reducción de Cr(VI) en medio ácido 0.1 M HCl como se observa en la Figura 12.

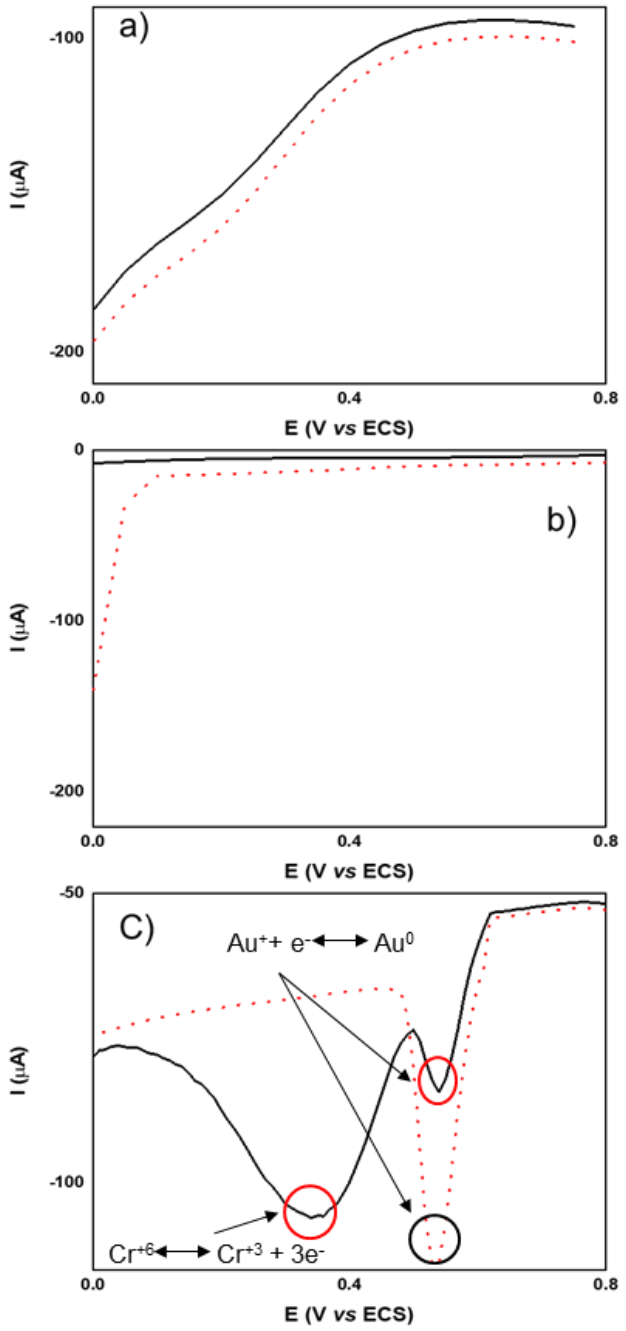

Figura 12. Voltamperometría de pulso diferencial de 1 $\mu g \cdot L^{-1}$ de Cr(VI) (línea solida negra) y electrolito soporte HCl 0.1 M (línea punteada roja) en a) NTCPM/CTS/ECV, b) AgNPs/NTCPM/CTS/ECV y c) AuNPs/NTCPM/CTS/ECV.

3.8 Análisis por espectroscopia de impedancia electroquímica de los sensores electroquímicos fabricados

La espectroscopia de impedancia electroquímica es una técnica útil para la investigación de la superficie modifica de los electrodos. Usualmente, con esta técnica se obtiene el diagrama de Nyquist en el cual el diámetro del semicírculo de la sección no lineal se puede utilizar para explicar las propiedades de la interfase de la superficie del electrodo como la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}), mientras que la parte lineal corresponde al proceso de difusión. Esta técnica se aplicó para caracterizar los electrodos modificados AuNPs/NTCPM/CTS/ECV, AgNPs/NTCPM/CTS/ECV, NTCPM/CTS/ECV y ECV analizando una concentración de 1 $\mu g \cdot L^{-1}$ de Cr(VI) en un electrolito soporte de HCl 0.1 M (Sanchayanukun & Muncharoen, 2020a). Los diagramas de Nyquist se observan en la Figura 13, donde se observa una gran disminución en la R_{tc} en el electrodo modificado con AuNPs/NTCPM/CTS comparado con el electrodo sin modificar y los otros modificados. Esta disminución en la resistencia se debe a un aumento significativo en la velocidad de la transferencia de carga en la superficie del electrodo modificado con AuNPs/NTCPM/CTS(Motaghedifard et al., 2021a). Lo anterior se debe a las excelentes propiedades conductoras de los nanotubos de carbono, el arreglo del quitosano y el aumento de la señal por parte de las nanopartìculas de oro. Los datos cuantitativos se obtuvieron mediante un ajuste a circuitos eléctricos equivalentes utilizando un circuito de Wahrburg. Estos resultados se encuentran listados en el Cuadro V.

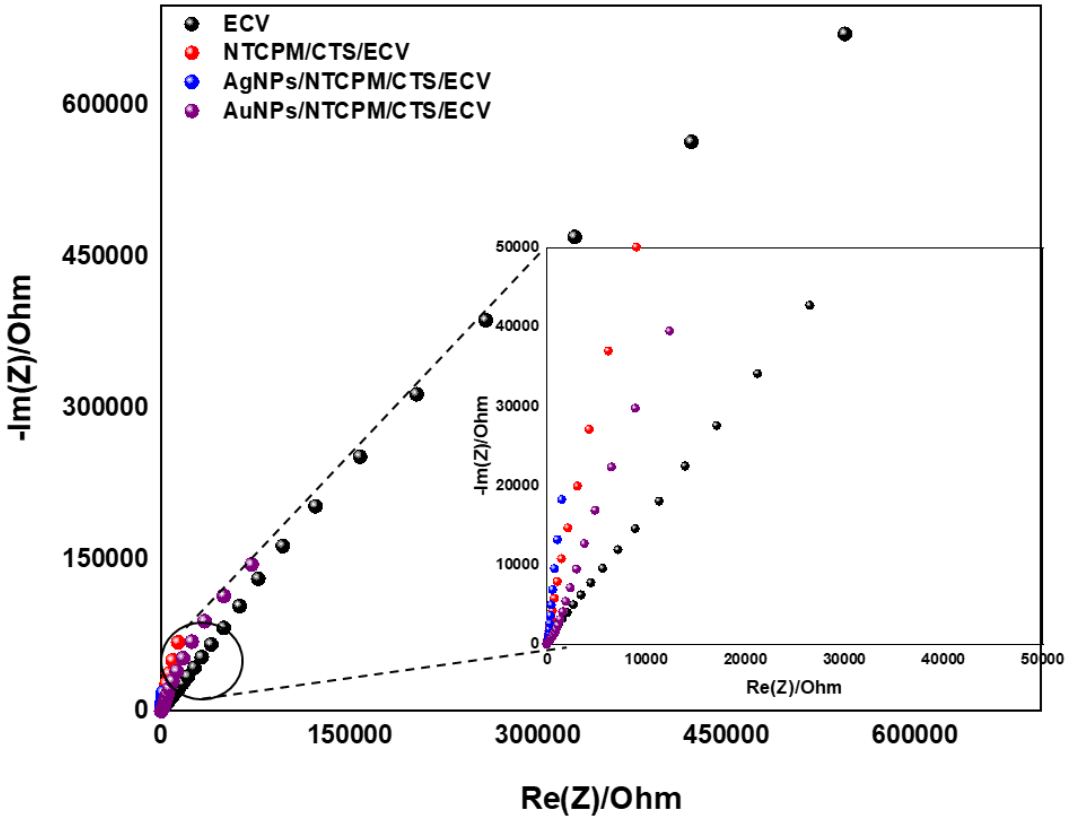

Figura 13. Diagramas de Nyquist de 1 ppb de Cr(VI) en 0.1 M de HCl . ECV (esferas negras), NTCPM/CTS/ECV (esferas rojas), AgNPs/ NTCPM/CTS/ECV (esferas azules) y AuNPs/NTCPM/CTS/ECV (esferas moradas).

Cuadro V. Resultados electroquímicos obtenidos de los diagramas de Nyquist en diferentes electrodos utilizando Cr(VI) 1 ppm en 0.1 M de HCl.

Electrodo	**R_s (Ω)**	**R_{tc} (Ω)**	**Q (F·s^{n-1} cm^{-2})**	**S (Ohm· $s^{-1/2}$)**	**a**
ECV	147.00	3.54×10^6	14.80×10^{-6}	-535894	0.76
CTS/NTCPM/ECV	71.69	1.03×10^6	0.18×10^{-3}	-16905	0.92
AgNPs/CTS/NTCPM/ECV	65.67	2.61×10^6	36.15×10^{-6}	364451	0.95
AuNPs/CTS/NTCPM/ECV	78.16	88×10^3	0.27×10^{-3}	3596	0.81

Los resultados obtenidos a partir de la Figura 12, en donde se muestra que para los 3 sensores electroquímicos que se desarrollaron, solamente en el electrodo de carbón vítreo modificado con nanotubos de carbono, quitosano y nanopartículas de oro se muestra una perturbación electroquímica cuando se tiene una concentración de Cr(VI) de 1 $\mu g \cdot L^{-1}$, en comparación con el blanco 0.1 M HCl son consistentes con los resultados obtenidos por la espectroscopia de impedancia electroquímica, donde se obtuvo el menor valor de resistencia a la transferencia de carga, con el electrodo modificado con nanotubos de carbono, quitosano y nanopartículas de oro. Esto demuestra cuál es el electrodo modificado que actúa mejor como sensor electroquímico para Cr(VI) disuelto en

HCl 0.1 M. Dicho lo anterior el electrodo modificado con nanotubos de carbono, quitosano y nanopartículas de oro fue elegido para los experimentos de detección y cuantificación de Cr(VI).

3.9 Definición de parámetros para la voltamperometría de pulso diferencial en la detección de Cr(VI)

En consecuencia, para detectar concentraciones en el orden de $\mu g \cdot L^{-1}$ y evitar las interferencias de la corriente de carga, se optó por utilizar la técnica voltamperométrica de pulso diferencial, puesto que esta técnica discrimina entre la corriente no faradaica con la faradaica, la última siendo la de interés, debido a que es la que se obtiene de una reacción redox. Esta técnica se basa en un cambio repentino del potencial aplicado, y aquí es donde la corriente de carga o no faradaica decae más rápido que la corriente de interés o faradaica controlada por difusión. Para cuando se muestra la corriente, la contribución de la corriente de carga es insignificante. Dicha técnica requiere optimizar algunos parámetros para obtener su mejor rendimiento analítico, los cuales se propusieron y obtuvieron mediante la revisión de la literatura (Arrieta A. & Tarazona C., 2014; Farghaly et al., 2014).

3.9.1 *Potencial de acumulación*

El potencial de acumulación o de deposición durante el proceso de preconcentración es un parámetro importante para las técnicas de pulso. El potencial de acumulación tiene un efecto en la sensibilidad de la técnica. Autores como (Sanchayanukun & Muncharoen, 2020; Wyantuti et al., 2015) establecieron que donde se obtiene la mayor respuesta en la corriente fue utilizando un potencial de +0.8 V, esto se debe a que el Cr(VI) no se reduce, pero sí es adsorbido a la superficie del electrodo.

3.9.2 *Tiempo de acumulación*

El tiempo de acumulación afecta a la forma y apariencia de la señal de las técnicas de pulso. Generalmente a mayor tiempo de acumulación produce una mayor corriente. Los autores (Sanchayanukun & Muncharoen, 2020; Th Hue et al., 2020; Wyantuti et al., 2015) demostraron que el mejor tiempo de acumulación que produce una mayor corriente para la reducción de Cr(VI) en 0.1 M de HCl es a 120 segundos. Ésto se debe a la saturación de la superficie del electrodo, por lo tanto, a un mayor tiempo de acumulación, la superficie del electrodo se satura durante el proceso de deposición, provocando que la medición no sea óptima.

3.10 **Cuantificación analítica**

3.10.1 *Curva de calibración*

Una vez establecido que el ECV modificado con AuNPs/NTCPM/CTS logró detectar la presencia de iones de Cr(VI), se optó por el uso de voltamperometría de pulso diferencial para la medición de distintas concentraciones de Cr(VI). En la Figura 14 se ilustra la respuesta electroquímica asociada a cada concentración. Se puede observar que al aumentar la concentración de Cr(VI), la corriente pico se mantiene en aumento, lo cual confirma efectivamente, que el sensor electroquímico detecta cambios de concentración de iones de Cr(VI) y además que, la respuesta a un potencial pico de reducción, Ep a +0.33 V *vs.* ECS, es el mismo para todas las mediciones, confirmando que se trata de iones de Cr(VI).

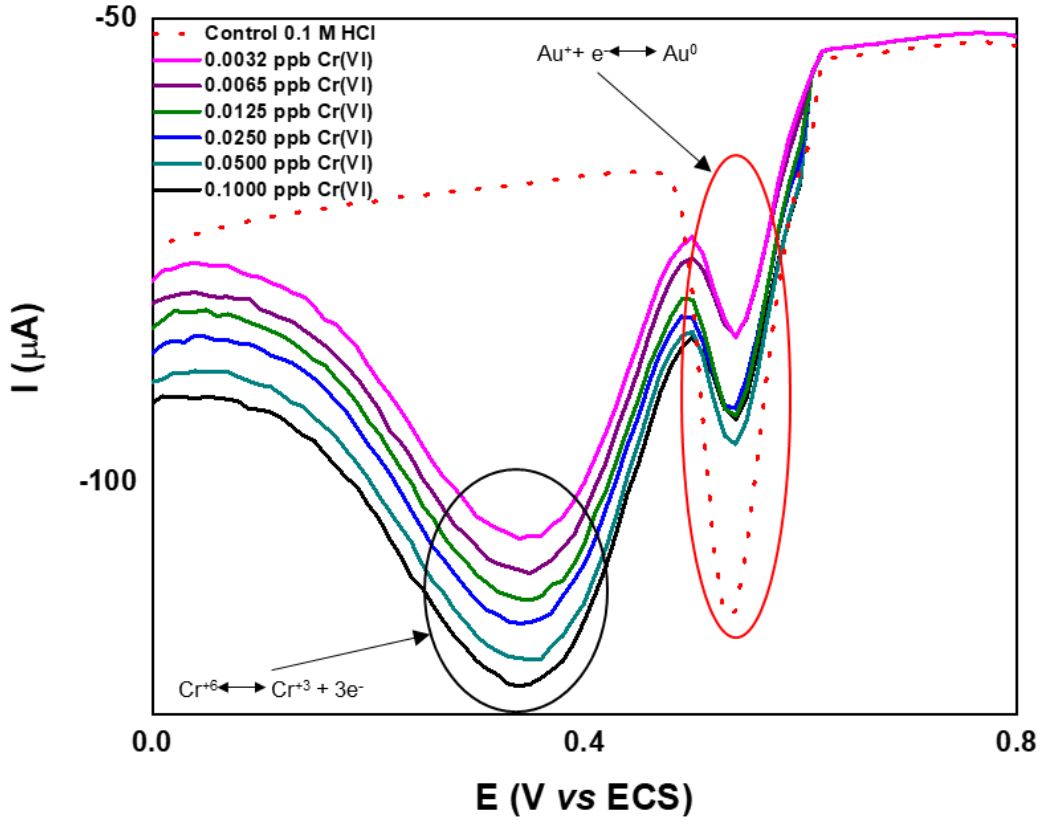

Figura 14. Voltamperometría de pulso diferencial sobre AuNP/NTCPM/CTS/ECV a distintas concentraciones de Cr(VI) en un intervalo de 0.003 a 0.1 $\mu g \cdot L^{-1}$.

El Cuadro VI muestra las distintas concentraciones de Cr(VI) que fueron analizadas y la respuesta analítica resultante, la cual es corriente pico, I_p. Además, dicho cuadro muestra las repeticiones realizadas.

Cuadro VI. Resultados electroquímicos de VPD obtenidos a las distintas concentraciones de Cr(VI)

Concentración Cr(VI) ($\mu g \cdot L^{-1}$)	**Corriente pico, I_p (µA)**		
	Repetición 1	Repetición 2	Repetición 3
0.1000	-123.98	-123.88	-124.05
0.0500	-117.75	-117.43	-117.19
0.0250	-114.78	-114.74	-114.17
0.0125	-112.80	-112.74	-112.73
0.0065	-111.47	-111.74	-111.82
0.0032	-110.78	-110.72	-110.87

Los resultados obtenidos del Cuadro VI son de suma importancia debido a que con ellos se realizó una regresión lineal con la finalidad de establecer si la respuesta electroquímica está directamente relacionada con la concentración de Cr(VI) y qué tan fuerte es dicha relación. En la Figura 15 se muestra la regresión lineal realizada, y fue posible la obtención de una curva de calibración en la cual se observó un ajuste lineal de los datos experimentales, que lo confirma el coeficiente de correlación de Pearson el cual se obtuvo como r=0.998. Según lo establecido por Sanchayanukun & Muncharoen, 2020 se encuentra dentro del intervalo de aceptación que va de 0.995 a 0.999, y con ello se confirma que dicho método analítico descrito es capaz de detectar y cuantificar iones de Cr(VI).

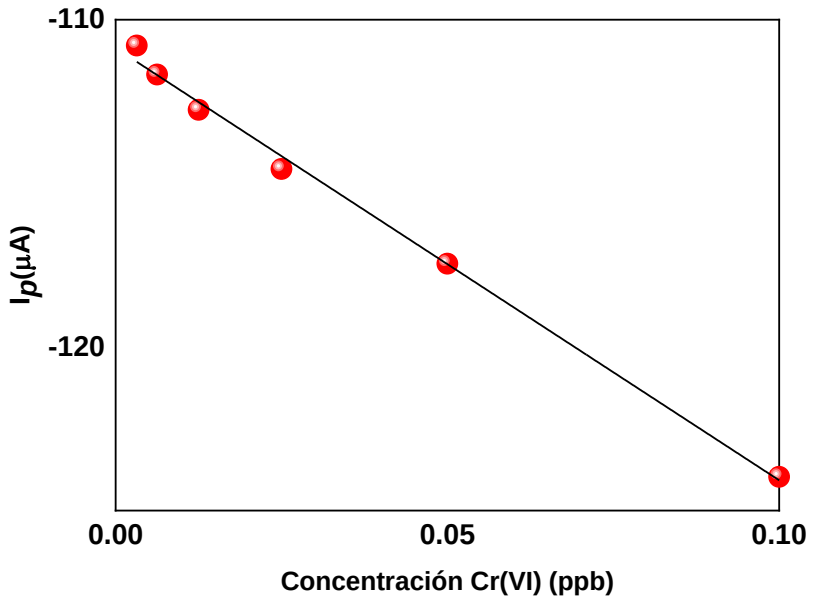

Figura 15. Curva de calibración obtenida utilizando el sensor electroquímico de AuNP/NTCPM/CTS/ECV en presencia de Cr(VI) en un medio 0.1 M HCl.

3.10.2 *Límite de detección y límite de cuantificación*

A partir de los datos de esta curva se realizaron cálculos estadísticos y se obtuvo un límite de detección (LOD) que se calculó utilizando la ecuación LOD= 3SD/m y un límite de cuantificación (LOQ) que se calculó con la ecuación LOQ= 10SD/m. El LOD calculado, fue de 0.007 $\mu g \cdot L^{-1}$mientras que el LOQ, resultó de 0.02 $\mu g \cdot L^{-1}$. El LOD resultó muy satisfactorio puesto que, comparado con otros trabajos recientes resulta competitivo, como puede observarse en el Cuadro VII.

Donde:

SD= Desviación típica

m=Pendiente de la recta

3.10.3 *Repetibilidad*

La validacion del metodo analítico se llevo acabo al analizar un estándar de Cr(VI) con un número de lote 016106 y un número de Cat 100012-7, a una concentración de 0.05 $\mu g \cdot L^{-1}$. Esta muestra se analizó 10 veces y dichas mediciones se muestran en el Cuadro VII. Por otro lado, utilizando los valores del estándar de Cr(VI) se obtuvo la precisión de este sensor electroquímico que resultó de 0.02%, mientras que el resultado de la exactitud es de 95.06%. Estos valores enlistados en el Cuadro VIII se encuentran dentro de los parámetros aceptables estrictos como lo describen Cascaret et.al., 2010 y Valdiviezo et.al., 2016, que mencionan que la precisión debe de ser menor de 2%, y la exactitud debe presentarse en un intervalo de entre 80 a 120%, para este tipo de detección de iones metálicos como el Cr(VI).

Cuadro VII. Determinacion de Cr(VI) a 0.05 $\mu g \cdot L^{-1}$ utilizando VPD

Concentración Cr(VI) (0.05 $\mu g \cdot L^{-1}$)	**Ip (µA)**
Número de muestra	
1	117.47
2	117.46
3	117.49
4	117.42
5	117.49
6	117.46
7	117.45
8	117.45
9	117.42
10	117.40

Cuadro VIII. Parámetros analíticos de VPD para determinar Cr(VI)

Parámetro	Valor optimizado
Intervalo lineal ($\mu g \cdot L^{-1}$)	0.003 a 0.1
Ecuación de la recta	y= -132.08x – 110.87 (r=0.998)
LOD ($\mu g \cdot L^{-1}$)	0.007
LOQ ($\mu g \cdot L^{-1}$)	0.020
Precisión	0.020%
Exactitud	95.080%

El cuadro IX muestra la comparativa entre los distintos sensores electroquímicos utilizando nanopartículas de oro electrodepositadas en la superficie de carbón, utilizando la técnica electroquímica voltamperometría de pulso diferencial (VPD). En el cuadro IX también, sobresale el hecho de que el sensor electroquímico realizado en este trabajo resultó ser muy competitivo con los otros sensores electroquímicos. Todos los sensores electroquímicos que se muestran en el cuadro emplean un electrolito soporte de HCl 0.1 M, los iones cloruro afectan adversamente la determinación de Cr(VI) a los sensores fabricados con nanopartículas de oro. Los electrodos con oro muestran limitaciones en la detección de Cr(VI) en la presencia de iones cloruro puesto que existe el riesgo de formar el complejo clorocromato ($CrO3Cl^-$) (Hilali et al., 2018).

Cuadro IX. Comparación de detección de Cr(VI) utilizando electrodos modificados con nanopartículas de oro y técnicas electroquímicas.

Electrodo	**Modificación**	**Técnica**	**LOD (μL^{-1})**	**Ref.**
AuNPs/Carbón serigrafiado	Electrodeposición	VPD	7	Hilali, et. al. (2018)
AuNPs/Carbón serigrafiado	Electrodeposición	VPD	54	Hilali, et. al. (2018)
AuNPs/Nano-Tic/ECV	Electrodeposición	VPD	2.08	Ravi Shankar, et. al. (2015)
AuNPs/NTCPM/chit/ECV	**Electrodeposición**	**VPD**	**0.007**	**Este trabajo**

Por ello, para evitar el tipo de interferentes de iones cloruro se optó por utilizar un nanocompósito, ya que este se constituye por dos o más componentes y al menos uno de los materiales que lo compone mantiene una dimensión nanométrica, que al combinarse obtiene propiedades superiores a la que tienen los componentes por separado. Por lo tanto, el empleo de nanotubos de carbono con quitosano en combinación con AuNPs ayudó en la obtención de estabilidad de éstas, con la consiguiente disminución de más agregados de átomos de oro en los centros de nucleación formados a partir de la reducción del ion de Au^{+}, debido a que las partículas metálicas tienden a este fenómeno en solución por las interacciones de Van der Waals. Por otro lado, el uso del nanocompósito incrementó la capacidad de captar iones Cr(VI) por diferentes grupos funcionales que se encontraban libres, en este caso, los grupos libres que se encontraban eran por los nanotubos de carbono de pared múltiple oxidados, los grupos -OH y -COOH disponibles. Estos aniones en un medio ácido, fácilmente pueden convertirse en cationes $-OH^{+2}$ y $COOH^{+2}$ que atraen a los aniones de Cr(VI) por interacciones electroestáticas. Dicho lo anterior, en el proceso de interacción de Cr(VI) a los grupos funcionales de los nanotubos de carbono oxidados, es cuando las nanopartículas de oro emplean su capacidad catalítica para llevar

acabo la reducción electroquímica y por lo tanto observar ese pico de reducción característico de Cr(VI) (Butter et al., 2021; German & Muñoz, 2013.; Mallakpour et al., 2021; Motaghedifard et al., 2021). Por lo descrito con anterioridad, ésta es la razón por la cual se logró un límite de detección por debajo de otros autores.

CONCLUSIONES

Los electrodos modificados únicamente con nanotubos de carbono de pared múltiple y quitosano no permitieron una reducción electroquímica de Cr(VI) debido a su cinética de transferencia de electrones relativamente deficiente. Al modificar el electrodo de carbón vítreo con nanotubos de carbono de pared múltiple, quitosano y nanopartículas de plata, se dispone una mayor área superficial activa, una alta conductividad eléctrica y una gran actividad catalítica. La técnica de voltamperometría cíclica confirmó lo anterior, ya que implica la interacción del catión Ag(I) con aniones de cloro Cl^- debido a que hay plata en la superficie del electrodo de carbón vítreo modificado con nanopartículas de plata, nanotubos de carbono de pared múltiple y quitosano.

El electrodo de carbón vítreo modificado con nanopartículas de plata, nanotubos de carbono de pared múltiple y quitosano permitió una definición sensible a 1 $mg \cdot L^{-1}$, de Cr(VI) definiéndose un pico voltamperométrico de 90 µA en medio de fosfatos, pero no permitió la detección de Cr(VI) en 0.1 M HCl. Este dato de detección obtenido es aceptable para la normativa oficial mexicana 002 de la SEMARNAT que establece los límites máximos permisibles de Cr(VI) en aguas residuales, pero para los fines de este trabajo no es un dato aceptable en comparación de otros sensores electroquímicos elaborados para la detección de Cr(VI) ya que éstos se encuentran en concentraciones en el orden de $\mu g \cdot L^{-1}$.

La inclusión de nanopartículas de oro sobre el electrodo modificado con nanotubos de carbono y quitosano permitió una sensibilidad mucho mayor en la detección de Cr(VI). La técnica de voltamperometría de pulso diferencial fue un recurso óptimo para la detección y posterior cuantificación de Cr(VI) en un medio ácido. Este sensor electroquímico permitió obtener un límite de detección de Cr(VI) a 0.007 $\mu g \cdot L^{-1}$ y un límite de cuantificación de 0.02 $\mu g \cdot L^{-1}$, inclusive en presencia de aniones cloruro.

Por lo tanto, el sensor electroquímico fabricado en este trabajo ofrece perspectivas de aplicación competitivas para detección de Cr(VI) en medio acuoso, de acuerdo con la literatura revisada en cuanto a los parámetros analíticos de otros sensores electroquímicos fabricados para la determinación de trazas de Cr(VI).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alejandro Baeza Reyes y M. en C. Arturo de Jesús García Mendoza. (2000). Principios de electroquímica analítica Colección de documentos de apoyo. *Scripta Materialia*, *43*(11), 997–1001. https://doi.org/10.1016/S1359-6462(00)00523-6

Amin, A. S., & Kassem, M. A. (2012). Chromium speciation in environmental samples using a solid phase spectrophotometric method. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, *96*, 541–547. https://doi.org/10.1016/j.saa.2012.05.020

Arrieta A., Á., & Tarazona C., R. L. (2014). Sistema multicanal con instrumentación virtual para una lengua electrónica. *Ingeniare*, *22*(3), 338–350. https://doi.org/10.4067/S0718-33052014000300005

Baez, M. R. (2017). *Integración de sensores electroquímicos basados en nanomateriales funcionales para la detección de contaminantes en aguas*. 1–180.

Baig, N., Sajid, M., & Saleh, T. A. (2019). Recent trends in nanomaterial-modified electrodes for electroanalytical applications. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, *111*, 47–61. https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.11.044

Breslin, C. B., Branagan, D., & Garry, L. M. (2019). Electrochemical detection of Cr(VI) with carbón nanotubes decorated with gold nanoparticles. *Journal of Applied Electrochemistry*, *49*(2). https://doi.org/10.1007/s10800-018-1259-2

Butter, B., Santander, P., Pizarro, G. del C., Oyarzún, D. P., Tasca, F., & Sánchez, J. (2021). Electrochemical reduction of Cr(VI) in the presence of sodium alginate and its application in water purification. *Journal of Environmental Sciences (China)*, *101*, 304–312. https://doi.org/10.1016/j.jes.2020.08.033

Chang, Q., Song, S., Wang, Y., Li, J., & Ma, J. (2012). Application of graphene as a sorbent for preconcentration and determination of trace amounts of chromium(III) in water samples by flame atomic absorption spectrometry. *Analytical Methods*, *4*(4), 1110–1116. https://doi.org/10.1039/c2ay05650j

Chen, S., Yuan, R., Chai, Y., & Hu, F. (2013). Electrochemical sensing of hydrogen peroxide using metal nanoparticles: a review. *Microchimica Acta*, *180*(1–2). https://doi.org/10.1007/s00604-012-0904-4

Chen, Y., Dong, Y., Wu, H., Chen, C., Chi, Y., & Chen, G. (2015). Electrochemiluminescence sensor for hexavalent chromium based on the graphene quantum dots/peroxodisulfate system. *Electrochimica Acta*, *151*. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.11.068

Ding, Y.-F., Jin, G.-P., & Yin, J.-G. (2007). Electrodeposition of Silver Nanoparticles on MWCNT Film Electrodes for Hydrogen Peroxide Sensing. In *Chinese Journal of Chemistry* (Vol. 25).

Dutta, S., Strack, G., & Kurup, P. (2019). Gold nanostar electrodes for heavy metal detection. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, *281*(October 2018), 383–391. https://doi.org/10.1016/j.snb.2018.10.111

el Rhazi, M., Majid, S., Elbasri, M., Salih, F. E., Oularbi, L., & Lafdi, K. (2018). Recent progress in nanocomposites based on conducting polymer: application as electrochemical sensors. *International Nano Letters*, *8*(2). https://doi.org/10.1007/s40089-018-0238-2

Farghaly, O. A., Abdel Hameed, R. S., & Abu-Nawwas, A. A. H. (2014). Analytical application using modern electrochemical techniques. *International Journal of Electrochemical Science*, *9*(6), 3287–3318.

Galicia, M., Li, X., & Castaneda, H. (2014). Interfacial Characterization of Single- and Multi-Walled CNT-Doped Chitosan Scaffolds under Two Flow Conditions. *Journal of The Electrochemical Society*, *161*(12), H751–H761. https://doi.org/10.1149/2.0611412jes

German, M., & Muñoz, F. (n.d.). *Nanopartículas de Au y Pd: Síntesis, funcionalización y aplicaciones catalíticas*. www.tdx.cat

Grabarczyk, M., Kaczmarek, L., & Korolczuk, M. (2007). Determination of Cr(VI) in the presence of complexing agents and humic substances by catalytic stripping voltammetry. *Electroanalysis*, *19*(11), 1183–1188. https://doi.org/10.1002/elan.200603838

Han, H., Pan, D., Liu, D., Hu, X., Lin, M., & Li, F. (2015). Cathodic stripping voltammetric determination of chromium in coastal waters on cubic Nano-titanium carbide loaded gold nanoparticles modified electrode. *Frontiers in Marine Science*, *2*. https://doi.org/10.3389/fmars.2015.00075

He, S., Lin, X., Liang, H., Xiao, F., Li, F., Liu, C., Fan, P., Yang, S., & Liu, Y. (2019). Colorimetric detection of Cr(vi) using silver nanoparticles functionalized with PVP. *Analytical Methods*, *11*(45), 5819–5825. https://doi.org/10.1039/c9ay02010a

He, Y., Zhao, M., Yu, M., Zhuang, Y., Cheng, F., & Chen, S. (2018). Interfacial potential barrier driven electrochemical detection of Cr6+. *Analytica Chimica Acta*, *1029*. https://doi.org/10.1016/j.aca.2018.05.042

Herrero-Latorre, C., Barciela-García, J., García-Martín, S., & Peña-Crecente, R. M. (2018). Graphene and carbón nanotubes as solid phase extraction sorbents for the speciation of chromium: A review. In *Analytica Chimica Acta* (Vol. 1002, pp. 1–17). Elsevier B.V. https://doi.org/10.1016/j.aca.2017.11.042

Hilali, N., Mohammadi, H., Amine, A., Zine, N., & Errachid, A. (2020). Recent advances in electrochemical monitoring of chromium. *Sensors (Switzerland)*, *20*(18), 1–32. https://doi.org/10.3390/s20185153

Honeychurch, K. C. (2012). Printed thick-film biosensors. *Printed Films: Materials Science and Applications in Sensors, Electronics and Photonics*, 366–409. https://doi.org/10.1533/9780857096210.2.366

Hu, J., Liu, Y., Gao, G., & Zou, X. (2018). One-Step Synthesis of AuPdNPs/ERGO Nanocomposite for Enhanced Electrochemical Sensing of

Cr(VI) in Water. *Journal of The Electrochemical Society*, *165*(16). https://doi.org/10.1149/2.0901816jes

Hussein, M. A., Ganash, A. A., & Alqarni, S. A. (2019). Electrochemical sensor-based gold nanoparticle/poly(aniline-co-o-toluidine)/graphene oxide nanocomposite modified electrode for hexavalent chromium detection: a real test sample. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, *58*(13). https://doi.org/10.1080/25740881.2018.1563121

Izutsu, K. (2009). Electrochemical techniques and their applications in nonaqueous solutions. In *Electrochemistry in Nonaqueous Solutions* (Vol. 5).

Jin, W., & Yan, K. (2015). Recent advances in electrochemical detection of toxic Cr(vi). In *RSC Advances* (Vol. 5, Issue 47, pp. 37440–37450). Royal Society of Chemistry. https://doi.org/10.1039/c5ra03480a

Kachoosangi, R. T., & Compton, R. G. (2013). Voltammetric determination of Chromium(VI) using a gold film modified carbón composite electrode. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, *178*, 555–562. https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.12.122

Karthika, A., Nikhil, S., Suganthi, A., & Rajarajan, M. (2020). A facile sonochemical approach based on graphene carbón nitride doped silver molybdate immobilized nafion for selective and sensitive electrochemical detection of chromium (VI) in real sample. *Advanced Powder Technology*, *31*(5). https://doi.org/10.1016/j.apt.2020.02.021

Kowsalya, B., Anusha Thampi, V. v., Sivakumar, V., & Subramanian, B. (2019). Electrochemical detection of Chromium(VI) using NiO nanoparticles. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, *30*(15), 14755–14761. https://doi.org/10.1007/s10854-019-01847-3

Liu, C., He, C., Xie, T., & Yang, J. (2015). Reduction of Graphite Oxide Using Ammonia Solution and Detection Cr(VI) with Graphene-Modified Electrode. *Fullerenes, Nanotubes and Carbón Nanostructures*, *23*(2). https://doi.org/10.1080/1536383X.2013.833914

Liu, D., Ji, L., Ding, Y., Weng, X., Yang, F., & Zhang, X. (2017). Mesoporous carbón black as a metal-free electrocatalyst for highly effective determination of chromium(VI). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *803*. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.09.017

Liu, J., Ding, Y., Ji, L., Zhang, X., Yang, F., Wang, J., & Kang, W. (2017). Highly sensitive detection of Cr(<scp>vi</scp>) in groundwater by bimetallic NiFe nanoparticles. *Analytical Methods*, *9*(6). https://doi.org/10.1039/C6AY03089K

Liu, Y. (2018). Electrodeposited AuNPs/rGO Nanocomposite as sensor for Cr(VI) Determination in Water. *International Journal of Electrochemical Science*. https://doi.org/10.20964/2018.12.05

López-García, I., Marín-Hernández, J. J., & Hernández-Córdoba, M. (2020). Speciation of chromium in waters using dispersive micro-solid phase extraction with magnetic ferrite and graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Scientific Reports*, *10*(1), 1–8. https://doi.org/10.1038/s41598-020-62212-7

Lord, H. L., Zhan, W., & Pawliszyn, J. (2012). Fundamentals and applications of needle trap devices. In *Comprehensive Sampling and Sample Preparation* (Vol. 2). https://doi.org/10.1016/B978-0-12-381373-2.00056-9

Malik, L. A., Bashir, A., Qureashi, A., & Pandith, A. H. (2019). Detection and removal of heavy metal ions: a review. *Environmental Chemistry Letters*, *17*(4), 1495–1521. https://doi.org/10.1007/s10311-019-00891-z

Mallakpour, S., Azadi, E., & Hussain, C. M. (2021). Chitosan/carbón nanotube hybrids: recent progress and achievements for industrial applications. In *New Journal of Chemistry* (Vol. 45, Issue 8, pp. 3756–3777). Royal Society of Chemistry. https://doi.org/10.1039/d0nj06035f

Mendoza, S., Bustos, E., Manríquez, J., & Godínez, L. A. (2015). Voltammetric Techniques. *Agricultural and Food Electroanalysis*, 21–48. https://doi.org/10.1002/9781118684030.ch2

Moakhar, R. S., Hariri, M. B., Kushwaha, A., Dolati, A., Ghorbani, M., & Goh, G. K. L. (2016). Au-Pd Bimetallic Nanoparticle Electrodes for Direct Electroreduction of Hexavalent Chromium Complexes. *Australian Journal of Chemistry*, *69*(4). https://doi.org/10.1071/CH15660

Mohan, D., & Pittman, C. U. (2006). Activated carbóns and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water. *Journal of Hazardous Materials*, *137*(2), 762–811. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.060

Motaghedifard, M. H., Pourmortazavi, S. M., & Mirsadeghi, S. (2021). Selective and sensitive detection of Cr(VI) pollution in waste water via polyaniline/sulfated zirconium dioxide/multi walled carbón nanotubes nanocomposite based electrochemical sensor. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, *327*(June 2020), 128882. https://doi.org/10.1016/j.snb.2020.128882

Nellaiappan, S., & Kumar, A. S. (2018). A bipotentiostat based separation-free method for simultaneous flow injection analysis of chromium (III) and (VI) species. *Electrochimica Acta*, *273*. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.025

Nguyen, H. du, Nguyen, T. T. L., Nguyen, K. M., Tran, T. A. T., Nguyen, A. M., & Nguyen, Q. H. (2015). Determination of ppt Level Chromium(VI) Using the Gold Nano-Flakes Electrodeposited on Platinum Rotating Disk Electrode and Modified with 4-Thiopyridinium. *American Journal of Analytical Chemistry*, *06*(05). https://doi.org/10.4236/ajac.2015.65045

Oularbi, L. (n.d.). *Étude de nanocomposites polypyrrole/nanoparticule de carbóne par impédance électrochimique et ac-électrogravimétrie : application aux capteurs électrochimiques*. https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02922320

Özyol, E., Saçmacı, Ş., Saçmacı, M., & Ülgen, A. (2018). A new turn-on fluorimetric method for the rapid speciation of Cr(III)/Cr(VI) species in tea samples with rhodamine-based fluorescent reagent. *Spectrochimica Acta -*

Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, *191*, 62–68. https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.10.005

Palisoc, S. T., Natividad, M. T., De Jesus, N., & Carlos, J. (2018). Highly Sensitive AgNP/MWCNT/Nafion Modified GCE-Based Sensor for the Determination of Heavy Metals in Organic and Non-organic Vegetables. *Scientific Reports*, *8*(1), 1–13. https://doi.org/10.1038/s41598-018-35781-x

Punrat, E., Maksuk, C., Chuanuwatanakul, S., Wonsawat, W., & Chailapakul, O. (2016). Polyaniline/graphene quantum dot-modified screen-printed carbón electrode for the rapid determination of Cr(VI) using stopped-flow analysis coupled with voltammetric technique. *Talanta*, *150*. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.12.016

Ravishankar, T. N., Muralikrishna, S., Suresh kumar, K., Nagaraju, G., & Ramakrishnappa, T. (2015). Electrochemical detection and photochemical detoxification of hexavalent chromium (Cr(<scp>vi</scp>)) by Ag doped TiO_2 nanoparticles. *Analytical Methods*, *7*(8). https://doi.org/10.1039/C5AY00096C

Rosolina, S. M., Bragg, S. A., Ouyang, R., Chambers, J. Q., & Xue, Z.-L. (2016). Highly sensitive detection of hexavalent chromium utilizing a sol-gel/carbón nanotube modified electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *781*. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2016.08.001

Sadeghi, S., & Moghaddam, A. Z. (2014). Solid-phase extraction and HPLC-UV detection of Cr(iii) and Cr(vi) using ionic liquid-functionalized silica as a hydrophobic sorbent. *Analytical Methods*, *6*(13), 4867–4877. https://doi.org/10.1039/c4ay00493k

Sanchayanukun, P., & Muncharoen, S. (2020). Chitosan coated magnetite nanoparticle as a working electrode for determination of Cr(VI) using square wave adsorptive cathodic stripping voltammetry. *Talanta*, *217*(April), 121027. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2020.121027

SARI, T. K., JIN, J., ZEIN, R., & MUNAF, E. (2017). Anodic Stripping Voltammetry for the Determination of Trace Cr(VI) with Graphite/Styrene-Acrylonitrile Copolymer Composite Electrodes. *Analytical Sciences*, *33*(7). https://doi.org/10.2116/analsci.33.801

Shoaie, N., Daneshpour, M., Azimzadeh, M., Mahshid, S., Khoshfetrat, S. M., Jahanpeyma, F., Gholaminejad, A., Omidfar, K., & Foruzandeh, M. (2019). Electrochemical sensors and biosensors based on the use of polyaniline and its nanocomposites: a review on recent advances. *Microchimica Acta*, *186*(7). https://doi.org/10.1007/s00604-019-3588-1

Shrivastava, S., Jadon, N., & Jain, R. (2016). Next-generation polymer nanocomposite-based electrochemical sensors and biosensors: A review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, *82*. https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.04.005

Solís, J. C., & Galicia, M. (2020). High performance of MWCNTs-Chitosan modified glassy carbón electrode for voltammetric trace analysis of Cd(II). *International Journal of Electrochemical Science*, *15*, 6815–6828. https://doi.org/10.20964/2020.07.56

Stern, C. M., Hayes, D. W., Kgoadi, L. O., & Elgrishi, N. (2020). Emerging investigator series: Carbón electrodes are effective for the detection and reduction of hexavalent chromium in water. *Environmental Science: Water Research and Technology*, *6*(5), 1256–1261. https://doi.org/10.1039/d0ew00146e

Stojanović, Z., Koudelkova, Z., Sedlackova, E., Hynek, D., Richtera, L., & Adam, V. (2018). Determination of chromium(vi) by anodic stripping voltammetry using a silver-plated glassy carbón electrode. *Analytical Methods*, *10*(24), 2917–2923. https://doi.org/10.1039/c8ay01047a

Th Hue, N., Van Hop, N., Thai Long, H., Hai Phong, N., Uyen, T. H., Quoc Hung, L., & Nhi Phuong, N. (2020). Determination of Chromium in Natural Water by Adsorptive Stripping Voltammetry Using in Situ Bismuth Film Electrode.

Journal of Environmental and Public Health, *2020*. https://doi.org/10.1155/2020/1347836

TUKUR, S. A., YUSOF, N. A., & HAJIAN, R. (2015). Linear sweep anodic stripping voltammetry: Determination of Chromium (VI) using synthesized gold nanoparticles modified screen-printed electrode. *Journal of Chemical Sciences*, *127*(6). https://doi.org/10.1007/s12039-015-0864-4

Tyszczuk-Rotko, K., Madejska, K., & Domańska, K. (2018). Ultrasensitive hexavalent chromium determination at bismuth film electrode prepared with mediator. *Talanta*, *182*. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2018.01.053

Wang, C., & Chan, C. K. (2016). Carbón Nanotube–Based Electrodes for Detection of Low–ppb Level Hexavalent Chromium Using Amperometry. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, *5*(8). https://doi.org/10.1149/2.0051608jss

Wang, J. (n.d.). *Voltammetry*.

Wang, Y., Ma, Y., Zhao, Q., Hou, L., & Han, Z. (2020). Polyoxometalate-based crystalline catalytic materials for efficient electrochemical detection of Cr(VI). *Sensors and Actuators B: Chemical*, *305*. https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127469

Welch, C. M., Nekrassova, O., & Compton, R. G. (2005). Reduction of hexavalent chromium at solid electrodes in acidic media: Reaction mechanism and analytical applications. *Talanta*, *65*(1), 74–80. https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.05.017

Wu, S., Dai, X., Cheng, T., & Li, S. (2018). Highly sensitive and selective ion-imprinted polymers based on one-step electrodeposition of chitosan-graphene nanocomposites for the determination of Cr(VI). *Carbohydrate Polymers*, *195*. https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.04.077

Wyantuti, S., Ishmayana, S., & Hartati, Y. W. (2015). Voltammetric Determination of Cr(VI) Using Gold Nanoparticles-modified Glassy Carbón Electrode. *Procedia Chemistry*, *16*. https://doi.org/10.1016/j.proche.2015.12.010

Xu, Y., Zhang, W., Huang, X., Shi, J., Zou, X., Li, Z., & Cui, X. (2019). Adsorptive stripping voltammetry determination of hexavalent chromium by a pyridine functionalized gold nanoparticles/three-dimensional graphene electrode. *Microchemical Journal*, *149*. https://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104022

Zhang, Y., Chen, P., Wen, F., Yuan, B., & Wang, H. (2016). Fe3O4 nanospheres on MoS2 nanoflake: Electrocatalysis and detection of Cr(VI) and nitrite. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, *761*. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.12.004

Zhu, X., & Shi, L. (2018). Electrochemistry. In *Nano-inspired Biosensors for Protein Assay with Clinical Applications* (Vol. 1). Elsevier Inc. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815053-5.00009-X

4 Anexos

4.1 Cronoamperometría

Las técnicas electroquímicas, también conocidas como técnicas electroanalíticas, han sido desarrollas para analizar cualitativa y cuantitativamente moléculas y sus procesos redox a través de la medición de parámetros electroquímicos. Se definen como el estudio de los procesos de reacción que ocurren en la interfase electrodo/disolución, generados espontáneamente o por medio de perturbación eléctrica externa (Alejandro Baeza Reyes y M. en C. Arturo de Jesús García Mendoza, 2000; Zhu & Shi, 2018). Las técnicas electroanalíticas se clasifican de acuerdo con la manera en que se realizan las mediciones y la perturbación del sistema, por imposición de corriente o de potencial. Esta última, comprende las técnicas electroanalíticas de cronoamperometría y voltamperometría que son parte de las denominadas técnicas transitorias (Alejandro Baeza Reyes y M. en C. Arturo de Jesús García Mendoza, 2000).

La técnica de cronoamperometría se lleva a cabo con un electrodo estacionario en disolución inactiva, inicialmente en circuito abierto o en un potencial, donde el analito objetivo no experimente ninguna reacción electroquímica. Luego, el potencial se incrementa hasta un punto más allá del requerido para que el analito objetivo se oxide o reduzca electroquímicamente y el resultado de la dependencia del tiempo con la corriente proporciona un cronoamperograma. La forma característica del cronoamperograma resultante se puede observar en la Figura 16 y se representa mediante la Ecuación 1, conocida como la ecuación de Cottrell (Honeychurch, 2012).

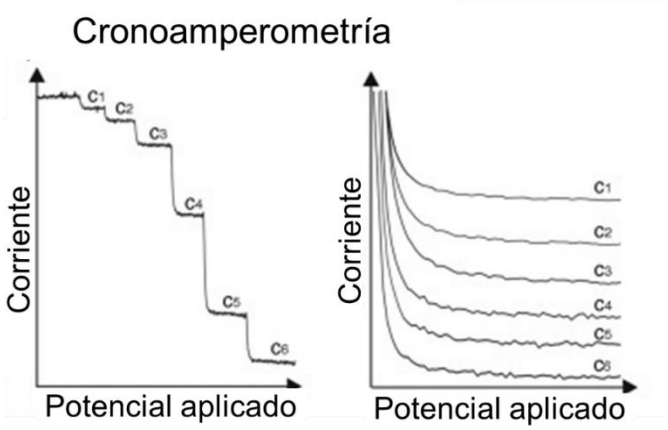

Figura 16. Representación gráfica de la técnica cronoamperometría.

$$i_t = \frac{nFACD^{1/2}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad \text{.....(1)}$$

Donde:

n: Moles de electrones involucrados en la reacción

F: Constante de Faraday

A: Área del electrodo (cm^2)

C: Concentración del analito en la solución ($mol \cdot dm^{-3}$)

D: Coeficiente de difusión ($cm^2 \cdot s^{-1}$)

t: tiempo (s)

4.2 **Voltamperometría**

Esta técnica electroanalítica se utiliza para designar la medición de corriente-potencial obtenida en un electrodo, en la cual se aplica un potencial (V) a un electrodo y se hace un seguimiento de la corriente (i) resultante, que fluye a través de una celda electroquímica con arreglo de tres electrodos, puesto que considera a un electrodo de referencia. El potencial aplicado puede definirse o la corriente se controla en un lapso de tiempo (t) (Arrieta A. & Tarazona C., 2014; Farghaly et al., 2014). Existen varios tipos de voltamperometría, tales como la voltamperometría cíclica, la voltamperometría de pulso y la voltamperometría de redisolución, aunque el procedimiento básico, es decir, la medición de corriente

variando el potencial, es el mismo. En voltamperometría cíclica, el potencial aplicado se barre primero en una dirección y luego en la dirección inversa, la corriente en la exploración directa e inversa se registra y se representa frente al potencial aplicado para obtener un voltamperograma cíclico ilustrado en la Figura 17.

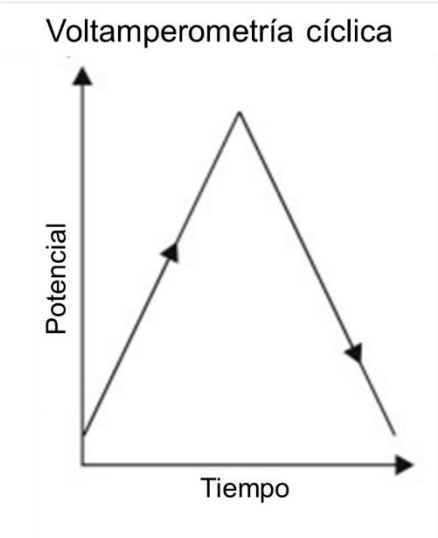

Figura 17. Representación gráfica de voltamperometría cíclica

A partir de este voltamperograma se obtienen algunos parámetros termodinámicos y cinéticos importantes como los potenciales máximos catódicos y anódicos y la corriente correspondiente obtenida. Además, este voltamperograma muestra si el sistema electroquímico está controlado por difusión. La Ecuación 2 explica la corriente pico (I_p) para un sistema controlado por difusión, esta ecuación se conoce como Randles-Sevcik. Para un sistema controlado por difusión la corriente pico será directamente proporcional a la concentración de la solución (Arrieta A. & Tarazona C., 2014; Honeychurch, 2012)

$$I_p = (2.69x10^5)n^{3/2}AD^{1/2}v^{1/2}C \quad (2)$$

Donde:

I_p: Corriente pico

n: número de electrones transferidos

A: área del electrodo (cm^2)

D: coeficiente de difusión de las especies ($cm^2 \cdot s^{-1}$)

v: velocidad de barrido ($V \cdot s^{-1}$)

C: concentración de las especies en la solución ($mol \cdot cm^{-3}$)

La voltamperometría de pulso se utiliza para discriminar de entre la respuesta de fondo, la corriente de carga y, por lo tanto, determinar la concentración de soluciones. Esta técnica se basa en un cambio repentino del potencial aplicado, y aquí la corriente de carga decae más rápido que la corriente de interés controlada por difusión. Para cuando se muestra la corriente, la contribución de la corriente de carga es insignificante. Las formas de ondas típicas empleadas son de *pulso normal*, *onda cuadrada* y *pulso diferencial*. En esta técnica se aplican una serie de pulsos de potencial corto. Los pulsos tienen una altura de 50 milivolts y una duración de 60 ms. La corriente total se mide justo antes de que se aplique el pulso y se mide nuevamente al final de cada pulso. Cuando la diferencia entre estas lecturas se representa en función del potencial aplicado, se genera un voltamperograma en forma de pico. De esta manera es posible detectar concentraciones de hasta $3x10^{-9}$ molar (Wang, n.d.), en la figura 18 se muestran las ilustraciones de los distintas formas de pulso aplicado.

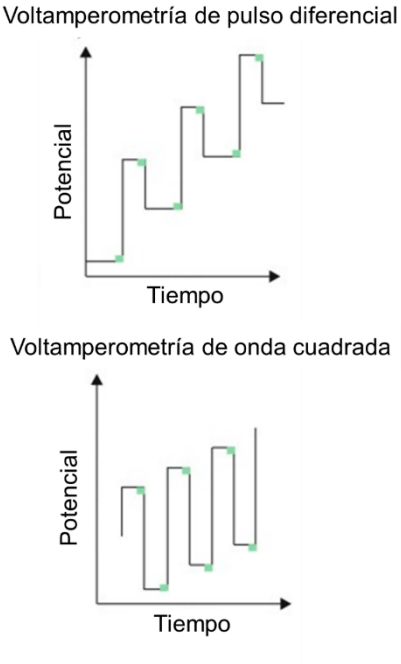

Figura 18. Representación gráfica de las distintas perturbaciones de pulso de potencial aplicado

Por último, la voltamperometría de redisolución se observa en la Figura 19 su forma gráfica, es una técnica electroanalítica sensible y rápida que se ha aplicado con éxito en la detección y determinación cuantitativa de hasta 30 elementos. Esta técnica esencialmente consiste en dos pasos: a) la etapa uno se denomina de deposición o etapa de recubrimiento e implica la deposición electrolítica de los iones de analito en solución sobre la superficie del electrodo. Este paso de deposición da como resultado un paso de preconcentración sin problemas inherentes de intercambio de fase o transferencia física de la muestra, que es seguido por b) la etapa de redisolución que implica la disolución del depósito del electrodo. El analito depositado se elimina del electrodo mediante un barrido de potencial lineal de nuevo en la solución, la corriente resultante es proporcional a la concentración de analito depositado en el electrodo y, por lo tanto, a la concentración en la solución de la muestra (Honeychurch, 2012).

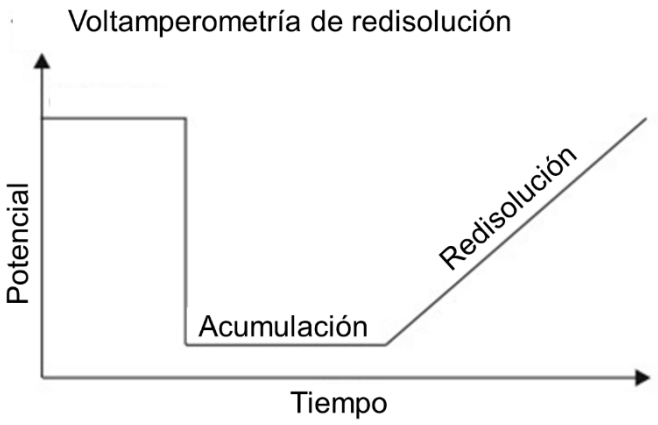

Figura 19. Representación gráfica de voltamperometría de redisolución

4.3 **Celda electroquímica**

Una celda electroquímica consiste en tres electrodos sumergidos en una disolución, la muestra disuelta en el disolvente y un electrolito, como se representa en la Figura 5. Se clasifican en celda galvánica y electrolítica, la celda galvánica es aquella en la que las reacciones ocurren espontáneamente en los electrodos cuando están conectados externamente por un conductor. Por otro lado, la celda electrolítica es aquella en las que las reacciones se ven afectadas por la imposición de una perturbación externa. Éstas se emplean con frecuencia para llevar a cabo reacciones químicas deseadas gastando energía eléctrica. En ambas celdas, el electrodo en el que ocurre la reducción se llama cátodo, mientras que el electrodo en el que ocurre la oxidación se llama ánodo, por tanto, para llevar a cabo la reacción electroquímica se debe provocar una perturbación de carácter eléctrico y como consecuencia se obtiene una respuesta de tipo eléctrico, de donde se obtiene información del compuesto analizado y los procesos de reacción en la interfase conductor solido-disolución. En estos sistemas electroquímicos se utilizan tres electrodos para controlar y monitorear una reacción electroquímica los cuales son: un electrodo de trabajo donde se lleva a cabo la reacción de transferencia electrónica, un electrodo auxiliar o contraelectrodo que cierra el circuito eléctrico y, finalmente, un electrodo de

referencia. (Alejandro Baeza Reyes y M. en C. Arturo de Jesús García Mendoza, 2000; Lord et al., 2012).

4.4 **Electrodo de referencia**

El electrodo de referencia sirve para fijar la variación de los parámetros que se utilizan para caracterizar las reacciones electroquímicas como producto de la medición del potencial que se genera en el electrodo de trabajo. En consecuencia, su composición debe de ser constante, los electrodos de referencia más utilizados para soluciones acuosas son el electrodo de calomel, con potencial determinado por la reacción $Hg_2Cl_{2(s)} + 2e^- = 2Hg_{(l)} + 2Cl^-$, y el electrodo de cloruro de plata/plata (Ag/AgCl), con potencial determinado por la reacción $AgCl_{(s)} + e^- = Ag_{(s)} = Cl^-$. El potencial de estos electrodos es fijo, por lo que cualquier cambio en la celda es atribuible al electrodo de trabajo, de esta manera se controla el potencial del electrodo de trabajo con respecto a la referencia (Alejandro Baeza Reyes y M. en C. Arturo de Jesús García Mendoza, 2000; Mendoza et al., 2015).

El electrodo auxiliar se utiliza para cerrar el circuito de la celda, sobre este electrodo acontece el proceso electroquímico contrario al que pasa sobre el electrodo de trabajo, consiste en un cable de platino delgado, aunque también se utiliza oro y algunas veces grafito. En donde las reacciones electroquímicas de interés ocurren se denomina electrodo de trabajo, el cual debe de tener una buena relación señal/ruido, respuesta reproducible, sin reacciones de interferencia sobre el potencial de interés, alta estabilidad eléctrica, bajo costo, disponibilidad, baja toxicidad y estabilidad a largo plazo. Por estos factores, la superficie del electrodo de trabajo es de metales nobles como oro, plata, platino o mercurio y carbón en forma de grafito (Alejandro Baeza Reyes y M. en C. Arturo de Jesús García Mendoza, 2000; Honeychurch, 2012; Mendoza et al., 2015).

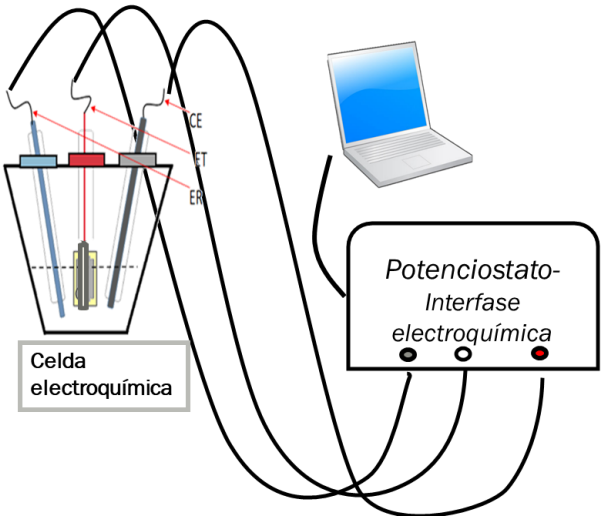

Figura 20. Representación gráfica celda electroquímica y potenciostato