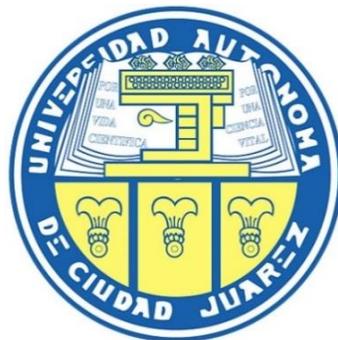


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE CIUDAD JUÁREZ
INSTITUTO DE CIENCIAS BIOMÉDICAS
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS QUÍMICO-BIOLÓGICAS



VOLTAMPEROMETRÍA DE PULSO PARA DETECCIÓN DE IONES
COBRE (II) SOBRE CARBONO VÍTREO/NANOTUBOS DE
CARBONO DE CAPA MÚLTIPLE

POR

LORNA SARAHI LÓPEZ DÍAZ

TESIS

LICENCIATURA EN QUÍMICA

CD. JUÁREZ, CHIH.

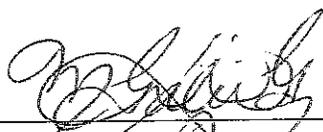
MAYO, 2020.

VOLTAMPEROMETRÍA DE PULSO PARA DETECCIÓN DE IONES COBRE (II)
SOBRE CARBONO VÍTREO/NANOTUBOS DE CARBONO DE CAPA
MÚLTIPLE

POR

LORNA SARAHI LÓPEZ DÍAZ

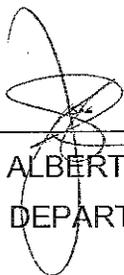
TESIS



DRA. MÓNICA GALICIA GARCÍA
DIRECTORA DE INVESTIGACIÓN



DRA. GWENDOLYNE PERAZA MERCADO
COORDINADORA DEL PROGRAMA



DR. JOSÉ ALBERTO LÓPEZ DÍAZ
JEFE DEL DEPARTAMENTO



C.D. SALVADOR DAVID NAVA MARTÍNEZ
DIRECTOR DEL INSTITUTO

MAYO, 2020.

DEDICATORIA

A ti que estas leyendo esto

A mi familia

AGRADECIMIENTOS

Primeramente, quiero agradecer a Dios por darme la oportunidad de seguir mis sueños. A mi familia por darme ese apoyo incondicional, aguantar mis cambios de humor, y todos mis dramas causados por el estrés de terminar este grado

Quiero agradecer a la Dra Mónica Galicia García por su amabilidad y por darme la oportunidad de ser parte de del laboratorio de electroquímica y apoyarme en todo el proceso que esta tesis duro, junto con mis compañeros de laboratorio, por darme su apoyo en especial a Jonathan Calvillo por aclarar mis miles de dudas sobre el tema, Jacobo Recio por estar ahí siempre para lo que necesitaba, Manuel por enseñarme a hacer mis propias celdas de plástico, a Isabel, Nayelly y Coral por hacer amena mi estancia en el laboratorio.

A todos aquellos colegas que más que eso, son amigos, que estuvieron y fueron parte de mi formación académica, por todas sus risas, palabras de aliento, el estrés compartido y por ser parte de mi vida universitaria en especial a Joel Meraz, Karem Aguirre, Mónica Lopez, Johanna Armendariz, Ana Karen Estrada, Ana Luisa Ahumada, Alonso Alvarado, Guadalupe Romo, Abril Estrada, Diana Laura Aboites, Alejandra Salcido, Ruby Sarabia, Omar Martinez, entre otros, gracias por ser parte de esta historia de vida.

A la Dra. Gwendoline Peraza Mercado por todo su apoyo en mi formación académica y como coordinadora de carrera, por su atención y por dar todo de si para que nosotros concluyamos esta formación académica.

Y por último quiero agradecer a todas aquellas personas que incentivaron y motivaron mi desempeño a través de las observaciones recibidas que me llevaron a demostrar y corregir su percepción. Ya que todos aquellos comentarios me motivaron a terminar este grado académico.

RESUMEN

El Cobre (Cu), considerado un oligoelemento en los seres vivos, es uno de los metales pesados más utilizados en la industria metalúrgica. Así mismo, es uno de los principales contaminantes causante del cáncer de riñón e hígado. Las distintas técnicas analíticas y espectroscópicas de monitoreo ambiental de estos metales traza representan recursos económicos elevados. A este respecto, los sensores electroquímicos comienzan a constituirse como una nueva posibilidad para la detección y cuantificación precisa y exacta, y al mismo tiempo, de una manera accesible y portátil, además de representar un costo menor. En este trabajo se realizó la modificación de un electrodo de carbono vítreo con nanotubos de carbono para medir electroquímicamente concentraciones de iones Cu^{2+} a partir de la técnica de voltamperometría de onda cuadrada (SWV) y se realizó un análisis estadístico para conocer el rendimiento de dichos electrodos. Se obtuvieron los límites de detección (LD) de 0.23212698 ppm y un límite de cuantificación (LC) de 0.7707565 ppm en el electrodo sin modificar y en el electrodo modificado de LD de 0.22361947 ppm y LC de 0.74539823 ppm siendo una diferencia significativa, con un mejoramiento respecto a la selectividad del ion cobre, Cu(II) y una estabilidad electrónica en los iones de éste. Los datos obtenidos son parámetros menores a los reportados y concentraciones más bajas comparados con otros métodos de cuantificación.

ABSTRACT

Copper (Cu) is considered an oligoelement in living beings, it is one of the heavy metals most used in the metallurgical industry. At the same time, it is one of the main pollutants causing kidney and liver cancer. Different environmental analytical and spectroscopic monitoring techniques for these trace metals, represent high costs. At this respect, electrochemical sensors haven been constituted as a possibility to enable accurate and precise detection and quantification in an affordable and portable way along with low cost. In this work, the modification of a vitreous carbon electrode with carbon nanotubes was performed to electrochemically measure concentrations of Cu^{2+} ions by using Square Wave Voltammetry (SWV). Statistical analysis was performed to assess the performance of such electrodes. The detection limits (LD) of 0.23212698 ppm and a quantification limit (LC) of 0.7707565 ppm were obtained in the unmodified electrode and for the modified LD electrode of 0.22361947 ppm and LC of 0.74539823 ppm being a significant difference, with an improvement with respect to the selectivity of Cu(II), and an electronic stability in copper ions. Data obtained are lower than reported parameters and lower concentrations compared to other quantification methods.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN	v
ABSTRACT	vi
INDICE DE FIGURAS	ix
INDICE DE CUADROS	x
ABREVIATURAS.....	xi
INTRODUCCIÓN	13
1 ANTECEDENTES	14
1.1 Cobre	14
1.1.1 Cobre en la industria	14
1.1.2 Cobre como contaminante	14
1.1.3 Daño a la salud	16
1.2 Detectores	18
1.2.1 Espectrometría de absorción atómica.....	19
1.2.2 Espectrometría de emisión atómica de plasma acoplada inductivamente	21
1.2.3 Espectrometría de masa de plasma acoplada inductivamente ...	22
1.2.4 Biomarcadores.....	22
1.2.3 Técnicas electroquímicas	23
1.3 Voltamperometría	24
1.3.1 Voltamperometría de pulso	24
1.3.2 Voltámetro de Redisolución Anódica	25
1.3.3 Voltamperometría cíclica	25
1.4 Hipótesis.....	26
1.5 Objetivos	26
1.5.1 Objetivo general.....	26
1.5.2 Objetivos específicos.....	26
2 MATERIALES Y METODOS	27
2.1 Elaboración de reactivos	27
2.2 Funcionalización y purificación de nanotubos de carbono de capa múltiple (MWCNTs).....	27
2.3 Análisis voltamperométrico	27

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	29
3.1 Electrodo sin modificar	29
3.2 Electrodo modificado	32
3.3 Análisis estadístico	40
3.3.1 Electrodo sin modificar	44
3.3.1 Electrodo modificado	45
3.4 Conclusiones	47
3.5 Recomendaciones	47
LITERATURA CITADA	48

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 Estructura básica de AAS de llama donde el a) es monocromática y el b) es de doble haz o policromática(Skoog et al., 2008)	20
Figura 2 Componentes principales del equipo de ICP-AES(Aya-Ramírez et al., 2004)	22
Figura 3 Voltamperograma cuadrático de 10 ppm de Cu en solución de HCl 0.1M con parámetros de -0.5 a 0.4 V para análisis del comportamiento del cobre....	29
Figura 4 SWV de concentraciones en partes por millón de cobre, obtenidas a partir de electrodo de carbono vidriado.....	31
Figura 5 Curva de calibración de datos obtenidos con el electrodo sin modificar	32
Figura 6 Voltamperograma cíclico de cobre con electrodo modificado	33
Figura 7 SWV de las distintas concentraciones de soluciones con cobre medias a partir de electrodo de carbono vidriado modificado con MWCNTs	34
Figura 8 Curva de calibración de la concentración vs la señal, respecto a los datos obtenidos con el electrodo modificado	35
Figura 9 Esquema del proceso dentro del sistema, comparando el electrodo normal y el electrodo modificado con MWCNTs. Modificado de(Zhuo et al., 2017)	38

INDICE DE CUADROS

Cuadro I Relación entre concentración y señal obtenidos del electrodo de carbono vidriado.....	31
Cuadro II Datos obtenidos a partir del análisis de señales respecto a la concentración y sus respectivas desviaciones estándar.....	35
Cuadro III Concentrado de los datos obtenidos a partir del análisis estadístico del electrodo sin modificar	44
Cuadro IV Concentrado de datos obtenidos tras el análisis a partir del electrodo modificado.....	45
Cuadro V Cuadro comparativo referente a los datos respecto a otros trabajos	46

ABREVIATURAS

μA	Micro amperes
ADN	Ácido desoxirribonucleico
ARN	Ácido ribonucleico
AAS	Espectrometría de absorción atómica
$^{\circ}\text{C}$	Grado centígrado
CLSI	Instituto de Estándares Clínicos y de Laboratorio (Clinical and Laboratory Standards Institute)
Cu	Cobre
CV	Voltamperometría cíclica
ECS	Control electrónico de estabilidad
EIS	Espectroscopia de impedancia electroquímica
g	Gramos
g/mes	Gramos por mes
ICP	Espectrometría de masa de plasma acoplada inductivamente
ICP-AES	Espectrometría de emisión atómica de plasma acoplada inductivamente
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
LC	Límite de cuantificación
LD	Límite de detección
M	Molaridad
m	metros
mg	miligramos
mg/L	Miligramos por litro

ms	milisegundos
MWCNTs	Nanotubos de carbono de multipared
nm	nanometros
pH	Potencial Hidrógeno
ppb	Partes por billón
ppm	Partes por millón
REDOX	Oxido-reducción
ROS	Especies de oxígeno altamente reactivas
s	Segundos
SWV	voltamperometría de onda cuadrada
uma	Unidad de masa atómica
UV	Ultravioleta
V	Volts
VRA	Voltamperometría de redisolución anódica

INTRODUCCIÓN

El Cobre (Cu) aunque es descrito como parte de lo que se considera oligoelementos de los seres vivos, es uno de los metales pesados más utilizados a nivel mundial por las diferentes industrias entre ellas la metalúrgica (Romero-cano, Zárate-guzmán, Carrasco-marín, & González-gutiérrez, 2019). Al ser tan ampliamente utilizado sus desechos pueden llegar a producir altas concentraciones. Además, se considera que por año existe una contaminación de 3.4 millones de toneladas de cobre (Li et al., 2015) lo que a la larga puede llegar a provocar daños irreparables tanto en ecosistemas como en la salud humana. El cobre está fuertemente ligado como factor causal de cáncer de riñón e hígado (Yu-rong, Hong-yun, Xiao-le, & Ya-qi, 2011). Asimismo, existen diferentes normas de monitoreo ambiental las cuales indican los límites máximos permisibles de Cu en agua, así como su monitoreo y diagnóstico en cuerpos de agua. Es por lo que la elaboración de mejoras a las normas ya establecidas para la detección posibilita la reducción de concentraciones a las permitidas, de los parámetros establecidos en la norma y a largo plazo la disponibilidad de evitar contaminaciones acumulativas en los seres vivos, reduciendo además las enfermedades ligadas a contaminación de estos compuestos. Estas mejoras corresponden con una detección precisa y exacta, de forma más accesible y portátil y de bajo costo (Argota-Pérez, Argota-Coello, Rodríguez-Amado, & Fernández-Heredia, 2013).

1 ANTECEDENTES

1.1 Cobre

El cobre cuyo símbolo químico es Cu, su número atómico es de 29, cuenta con una masa atómica de 63.546, se considera un metal de transición con una coloración rojiza y con un brillo metálico, característico de los metales.

1.1.1 Cobre en la industria

El cobre es el metal más utilizado en la industria: metalúrgica, acabados de metales, galvanoplásticos, plásticos y gravados (Romero-cano et al., 2019). Como resultado a la alta demanda, se ha producido una generación de grandes volúmenes de desechos industriales y urbanos respecto al cobre. Dichos desechos han generado una gran cantidad de zonas contaminadas con metales pesados, compuestos orgánicos y otros materiales peligrosos (De la Rosa-Pérez, Teutli-León, & Ramírez-Islas, 2007).

Otra de las utilidades del cobre es el poder antimicrobiano y herbicida, ya que mata una gran variedad de microorganismos. Por lo que se han desarrollado distintos desinfectantes con partículas de cobre (Casey et al., 2010). Al producir estos instrumentos pueden llegar a producirse muchos residuos que pueden ser lanzados al mar o colocados al contacto de la tierra.

1.1.2 Cobre como contaminante

El cobre es un mineral esencial que se puede ser ecológico, pero cuando se encuentra en elevadas concentraciones puede llegar a ser tóxico, en el suelo o en la superficie en la que se encuentre. Esta contaminación puede llegar a concentraciones tóxicas por su uso repetido. Lo que ha causado una creciente preocupación por la posible contaminación a largo plazo de cobre, y que su toxicidad asociada pueda llegar a causar estragos en la vida como la conocemos. Se ha iniciado una creciente cadena de restricciones especialmente en la producción orgánica y la ligera estabilidad de los productos libres de cobre, que se utilizan para controlar plagas (Boiteau, Lynch, & Mackinley, 2011).

En áreas cercanas a minas, fundidoras de metales o áreas industriales es común encontrar zonas contaminadas poco distintos elementos ecotóxicos como lo son el cobre, cadmio, plomo, arsénico, entre otros. En estas zonas es muy común que no crezcan plantas dado que se encuentran altas concentraciones de elementos tóxicos para los organismos (González, Muena, Cisternas, & Neaman, 2008). Las reacciones frente a contaminaciones en individuos como en poblaciones, puede llegar a ser de manifestaciones variadas, como modificaciones en el comportamiento, fisiología, tolerancia o intolerancia a los contaminantes (Baqueiro-cárdenas, Borabe, Goldaracena-islas, & Rodríguez-Navarro, 2007).

Se ha estudiado como la exposición a distintos contaminantes a partir de fuentes antropogénicas son causantes de un estrés ambiental en muchos hábitats, lo que produce a la larga una reducción significativa de supervivencia, el crecimiento y la fecundidad de los organismos locales. Es importante conocer estos aspectos, ya que, dependiendo de la exposición química se puede predecir el comportamiento de las especies afectadas (Pease, Johnston, & Poore, 2010).

1.1.2.1 Agua

La utilización de pintura antiincrustante en embarcaciones puede llegar a contener entre el 20-70 % de contenido de cobre como óxido cuproso, que puede llegar a filtrarse a un promedio de 25 g/mes en embarcaciones de 9 m. En regiones en las que se encuentran al menos 17000 embarcaciones existe poco monitoreo respecto al cobre, pero alta tasa de contaminación respecto al cobre liberado que se encuentra en contacto con el agua, y la pintura que lo contiene (Schiff, Brown, Diehl, & Greenstein, 2007).

1.1.2.2 Suelo

Las concentraciones más altas de cobre se encuentran en las partes superficiales de la tierra (Komárek et al., 2008). El suelo es el principal acumulador de cobre liberado al medio ambiente por distintas actividades antropogénicas, como lo son

el riego de agua residual, minería, eliminación de desechos municipales y el uso de pesticidas y herbicidas. Aproximadamente se liberan 3.4 millones de toneladas de cobre son desechadas en la superficie terrestre cada año, provocando una contaminación en las zonas ganaderas y agrícolas, existiendo una contaminación y empecimiento del 20% de cobre en los cultivos (Li et al., 2015).

La alta concentración puede llegar a afectar negativamente los microorganismos en el suelo, en términos de número, diversidad y actividad, como también puede llegar a contaminar las aguas subterráneas, y las plantas que lleguen a crecer en esas zonas. La contaminación puede llegar a modificar las características fisicoquímicas básicas del suelo, junto con la proporción de erosión que se produzca en ella (Komárek et al., 2008).

1.1.3 Daño a la salud

El cobre es uno de los micronutrientes esenciales de los seres vivos, cuando se encuentran en niveles traza, pero a niveles muy altos, se considera tóxico (Awual et al., 2013). Generalmente no es peligroso en concentraciones menores a 3 mg/l (Torres, Navarro, Languasco, Campos, & Cuizano, 2007).

1.1.3.1 Humanos

Se ha registrado distintos daños en el cuerpo por ingesta de cobre. En caso de infantes se han demostrado daños significativos en el riñón e hígado (Yu-rong et al., 2011), en su mayoría para infantes, produciendo alta presión arterial, aumento en las tasas de respiración y un daño en el sistema nervioso. Se ha observado que las enfermedades de Menkes, Wilson, Parkinson y enfermedades priónicas, están estrechamente ligadas a las concentraciones de cobre en el metabolismo (Awual et al., 2013).

Cuando el cobre se encuentra por encima de las concentraciones necesarias puede ser citotóxico, ya que es similar al hierro, participando en las reacciones resultantes de la producción de especies de oxígeno altamente reactivas (ROS),

siendo responsables de la desoxidación de lípidos de membranas, oxidación directa de proteínas, y la escisión de las moléculas de ADN y ARN. Se ha encontrado que la generación y acción de las ROS son factores importantes que contribuyen al desarrollo de distintas patologías como son el cáncer, las enfermedades del sistema nervioso y el envejecimiento celular, además siendo un precursor de la manifestación citotóxica de otros cofactores metálicos en los ligandos naturales proteicos (Tapiero, Townsend, & Tew, 2003).

Las restricciones que se han creado respecto a la concentración total de 1mg/l de cobre presente en el agua, es muy importante para evitar estos problemas y prevenir el sabor de cobre (Torres et al., 2007).

1.1.3.2 Flora y fauna

Se ha encontrado que en plantas acuáticas con altos niveles de cobre, éste es tóxico, ya que está asociado con el transporte celular de membrana (Awual et al., 2013). En aguas superficiales es tóxico para las plantas un en concentraciones más bajas de 1mg/L. En ocasiones es posible utilizarla como control de algas, llegando también a ser dañino para peses acuáticos (Torres et al., 2007). Al momento de utilizar el cobre como control de algas, se aumenta significativamente las concentraciones dentro de los lagos, y embalses lo que causa una sedimentación, propiciando una toxicidad a la biota, produciendo problemas ambientales constantes. Se ha observado que en algas la exposición excesiva de cobre causa daños a los sistemas fotosintéticos, actuando directamente en la membrana de los tilacoides y en la cadena de electrones dentro de su proceso metabólico (Sousa, Chow, & Pompêo, 2019).

En el caso particular de las dafnitas se ha demostrado que la exposición a altas concentraciones de cobre puede llegar a reducir la fecundidad, la supervivencia, el crecimiento y la longitud del cuerpo, por otro lado, se ha demostrado una reducción la fotosíntesis y por consiguiente en la concentración de clorofila en algas (Banerjee, Sarkar, & Chattopadhyay, 2019).

1.2 Detectores

Las diversas cantidades de metales en muestras del medio ambiente son todo un reto para su análisis, junto con las dificultades que están ligadas a las matrices naturales de estudio, sumando el tratamiento de muestras, que pueden llegar a provocar cambios en el equilibrio de las formas químicas presentes en el sistema analítico. Otro factor que tomar en cuenta, son las bajas concentraciones que se presentan en las especies dentro de las muestras, donde es necesario contar con una alta sensibilidad y selectividad para lograr una determinación fiable (Argota-Pérez et al., 2013).

La importancia de analizar la presencia de metales pesados en distintos medios está asociado a su alta toxicidad y su rápida bioacumulación presente en los tejidos de los seres vivos, lo que en muchos de los casos son causados por cáncer (Nagles, Arancibia, Ríos, & Otiniano, 2012).

Al estar en contacto con otros metales pesados es necesario encontrar y desarrollar nuevos métodos para la detección y eliminación de los bajos niveles de cobre en agua (Awual et al., 2013). En las últimas décadas se han empezado a desarrollar métodos a partir del cual se detecten niveles traza de manera exitosa, y sean más eficientes, tanto las ya desarrolladas como nuevas técnicas, que se encuentran en investigación para determinar su viabilidad, factibilidad, como la diversidad de aplicaciones que se le puedan atribuir, junto con la manera en la que se puede obtener la muestra, y si se realizan los estudios in situ (De la Rosa-Pérez et al., 2007).

Desde las últimas décadas, se ha buscado distintos métodos a partir de los cuales se pueden detectar, eliminar y remediar las contaminaciones de cobre, eso dado a las grandes repercusiones que se encuentran en los seres vivos ya mencionadas anteriormente (Çay, Uyanık, & Öza, 2004). Por esta razón se han empleados distintos métodos, algunas de las técnicas se analizarán a continuación.

1.2.1 Espectrometría de absorción atómica

La espectrometría de absorción atómica (AAS por sus siglas en inglés Atomic Absorption Spectroscopy) es una técnica sencilla conocida desde hace mucho tiempo, sin embargo los límites de detección de esta técnica no son los suficientemente bajos para llevar a cabo la determinación en la mayoría de las muestras reales (Morand, Giménez, Benitez, & Garro, 2002).

La sensibilidad de la ASS está en el orden de la ppm¹¹². Este instrumento (figura 1) está compuesto por una fuente de radiación monocromática o policromática, un atomizador para producir los átomos excitados de la sustancia para analizar, un monocromador para la selección de la longitud de onda del elemento a analizar, un detector sensible a la radiación emitida y un procesador de señal y de la lectura de salida (Gallegos, Vega, & Noriega, 2012; Skoog, Holler, & Crouch, 2008).

Se considera que en proceso e n el que se estudian las muestras de metales en la actualidad por este método en matrices altamente salinas se pueden presentar una alta gama de interferencias de las cuales se han clasificadas como físicas, químicas y espectrales. Las físicas se caracterizan por ser causadas a partir de la introducción de muestras y en la fuente de atomización; siendo causado por el aumento de la viscosidad y la tensión superficial de la muestra a nebulizar lo que nos produce una perdida en la eficiencia de nebulización y un menor transporte de analitos de la fuente de excitación, lo que produce una pérdida de sensibilidad y poder de detección. En el caso de las interferencias químicas se deben prácticamente en la formación de compuestos refractarios y difíciles de disociar en átomos lo que causa una baja eficiencia de atomización (Yáñez & Berndt, 2000).

Otra de las desventajas es el tratamiento previo de las muestras ya que deben ser introducida en la fuente de excitación como parte de la solución, lo que resulta ser laborioso para obtener una muestra adecuada del analito para la atomización,

produciendo un consumo de tiempo, e introduciendo errores al momento de la propia medición espectroscópica. Otro factor a tomar en cuenta es las elevadas temperaturas que aumentan el potencial de pérdida del analito por volatilización o en forma de aerosoles, también es necesario cuidar los reactivos con los que se realizan estos estudios puesto que pueden llegar a contener impurezas que afecten directamente al equipo o en su defecto a los resultados (Gallegos et al., 2012).

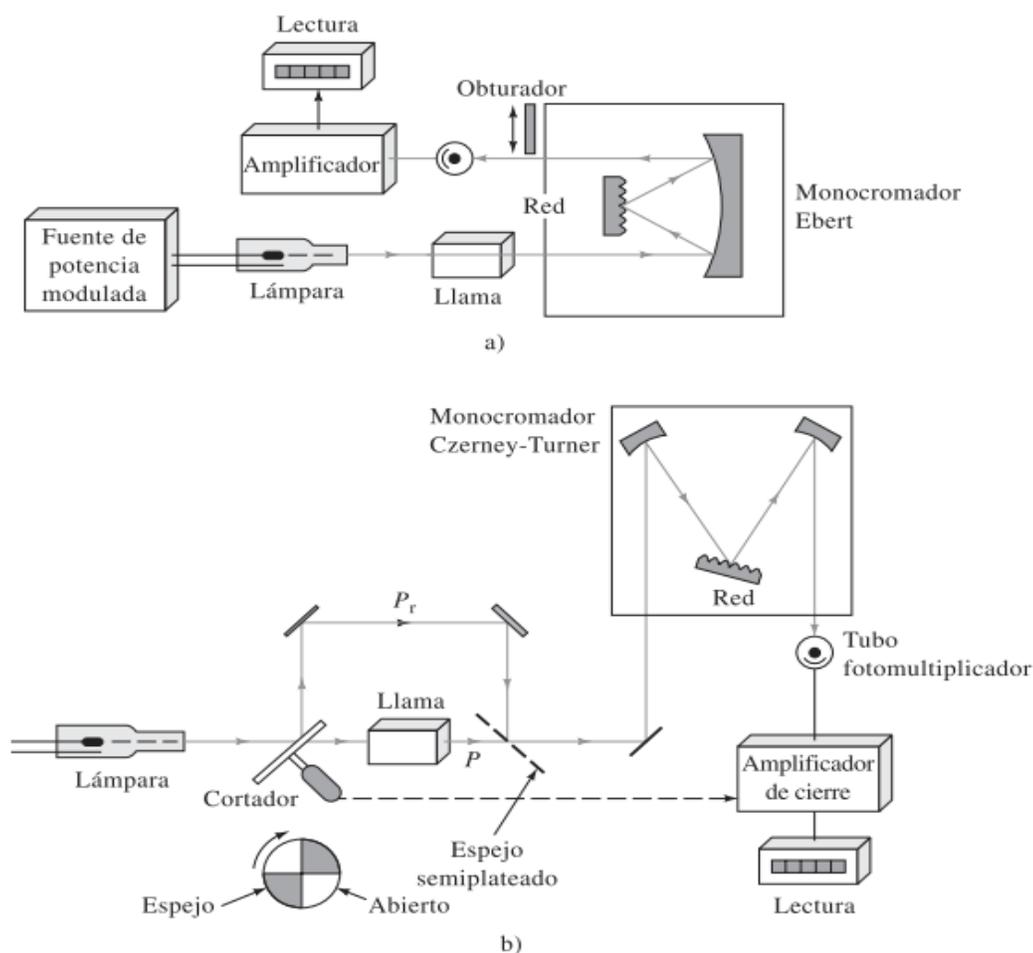


Figura 1. Estructura básica de AAS de llama donde el a) es monocromática y el b) es de doble haz o policromática (Skoog et al., 2008)

1.2.2 Espectrometría de emisión atómica de plasma acoplada inductivamente

El uso de la espectrometría de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado (ICP-AES) es un equipo automatizado que ofrece una buena sensibilidad, reproducibilidad y rapidez de trabajo. En este equipo es necesario tomar en cuenta los siguientes factores:

El ICP-AES cuenta con límite de detección del orden 10^{-9} g (en el caso de la vista axial) para la mayoría de los elementos metálicos. Cuenta con matrices de composición similar con referencias certificados a las muestras que se analizan, y cuenta con un grado de reproducibilidad (Argota-Pérez et al., 2013).

La utilización de ICP-AES es considerada como una de las metodologías más sensibles y precisas, ya que el arreglo que contiene con los detectores lo a categorizado un método para el análisis multi-elemental de tazas de materiales de importancia tecnológica, ambiental entre otros (Aya-Ramírez, Mejía, Cabanzo, Fonseca, & Padilla, 2004).

El ICP-AES como se muestra en la figura 2 conta de una bomba peristáltica que introduce la muestra líquida hacia el nebulizador, el cual genera un aerosol suspendido en argón, este es transportado por una corriente de argón hacia el plasma para su desolvatación, vaporización, atomización y ionización en donde se excitan los analitos presentes en la muestra, estos iones emiten radiaciones características los cuales son dirigidos a un sistema óptico para la separación de acuerdo a sus longitudes de onda, y finalmente estas radiaciones son transmitidas a un detector la cual hace su cuantificación (Lagos-Orovilla, 2016).

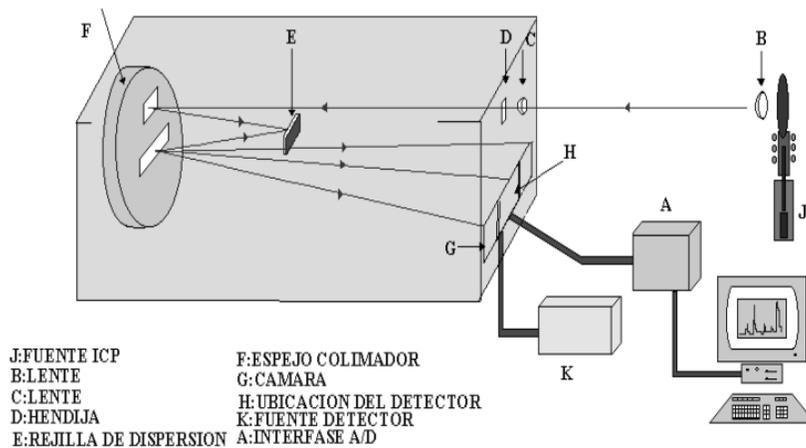


Figura 2 Componentes principales del equipo de ICP-AES(Aya-Ramírez et al., 2004)

1.2.3 Espectrometría de masa de plasma acoplada inductivamente

El método ICP es una técnica que espectroscopia de emisión atómica en la que una fuente de plasma es utilizada para excitar los electrones externos de un átomo, esto es para que este átomo libere un fotón en el rango UV-visible que será captando por un lente y medido, arrojándonos los datos. Se seleccionó este método por sus ventajas a otros métodos espectroscópicos, como la menor inferencia de análisis multi-elementales, la atomización de la muestra, esto ayuda a que no se forman óxidos o alguna interacción que pueden acortar la vida del analito, cuenta con una temperatura uniforme evitando así procesos de auto absorción (Roque-Ruiz, 2015; Skoog et al., 2008).

1.2.4 Biomarcadores

Los biomarcadores son herramientas por las cuales se puede obtener información de un ecosistema. Este término hacer referencia a las alteraciones producidas de manera estructural, bioquímica o respecto a los procesos, funciones de los sistemas biológicos que pueden llegar a ser cuantificables. Dichos cambios pueden ser obtenidos ante los distintos contaminantes presentes en las zonas por las cuales crecen, o se encuentran (Pastor, Gutiérrez-maroto, & Hernández, 2003).

Los ensayos biológicos se han estado convirtiendo en herramientas muy útiles para evaluar con precisión la calidad del suelo y su toxicidad potencial en los contaminantes al centrarse en las fracciones del metal biodisponible. Estas pruebas se desarrollan en invertebrados. Pero a menudo son muy largas y requieren de mucho trabajo o ignorar el comportamiento y la ecología de los biomarcadores, ya pueden llegar a ser letales, al momento del estudio o la detección inicial para contaminaciones industriales del suelo (Boiteau et al., 2011).

1.2.3 Técnicas electroquímicas

Se considerarán técnicas electroquímicas como aquellas que utilizan el intercambio de electrones que se encuentran en la superficie de un electrodo para provocar una reacción redox, ya que se miden la intensidad de corriente al potencial de descarga, o trabajando con el propio potencial de equilibrio (Álzate-Rodríguez, Montes-Ocampo, & Escobar-Escobar, 2012)

Las técnicas electroquímicas se pueden llegar a dividir en 2 grandes grupos, potenciométricas, y voltamétricas, estas son utilizadas no solo con medidas de laboratorio y consisten en la fabricación de sensores electroquímicos y medidas online (Hernández-Domínguez, Alvarez-Muñoz, & Zapa-Cedeño, 2016).

Las técnicas potenciométricas son la base de todos los electrodos selectivos y están basados en la medida del potencial de la reacción redox, potencial de membrana para los electrodos selectivos, de campo, o relacionados con las concentraciones o actividades de la especie medida (Rivera & Pérez, 2006).

Este método cuenta con distintas ventajas como lo son la fácil operación, bajo costo de instrumental y su portabilidad (Romero-cano et al., 2019).

Las técnicas voltamétricas se clasifican en función a la forma de aplicar el potencial al electrodo: ya que encontramos voltametría de barrido lineal, voltametría normal de pulsos, voltametría diferencial de impulsos y voltametría de onda cuadrada. Estas técnicas están ligadas a la intensidad que es tendiente

a la corriente de carga a cero y a tiempo en el que se exista en una mayor intensidad farádica (Hernández-Domínguez et al., 2016).

1.3 Voltamperometría

La determinación de metales pesados a niveles traza, ha obligado a crear técnicas de alta sensibilidad y selectividad, estas técnicas con las técnicas voltamperométricas. Estas técnicas se utilizan para la cuantificación de elementos contaminantes (García, Torres, García, & Álvarez, 1998).

La voltamperometría es una técnica electroquímica en donde la información tanto cualitativa y cuantitativa de una especie es dada a partir de una célula electroquímica compuesta por dos potenciales, obtenidas dentro de un proceso de electrolisis química, obteniendo registros de grandes curvas de corriente.

Las técnicas voltamperométricas han presentado que, si se utilizan para la determinación de especies metálicas, proporcionan alta sensibilidad, precisión y un bajo costo instrumental y al momento de obtener la información del analito (Bergamini, Vital, Santos, & Stradiotto, 2006). Estas características hacen que sus aplicaciones a problemas analíticos son muy extensa, es decir, que se utiliza para muestra ambientales, aguas, muestras clínicas en drogas, alimentos, productos agrícolas, explosivos, industrias de galvanizado, metalurgia, formulaciones farmacéuticas, entre otras cosas (Espada-Bellido, 2010).

Se han desarrollado distintos tipos de electrodos que están siendo modificados para incrementar su eficiencia e incrementando el área superficial real y aparente del electrodo. Siendo modificados respecto a su porosidad y así logrando incrementar la densidad de corriente y bajar el sobrepotencial asociado (Martínez & Fernández, 2005).

1.3.1 Voltamperometría de pulso

La voltamperometría de pulso es una técnica a partir de la cual se establece una señal obtenida mediante una serie de pulsos periódicos constantes aplicados en

el potencial, a través de un barrido lineal (Carrion-Obaco & Chacon-Sanchez, 2017).

1.3.2 Voltámetro de Redisolución Anódica

Esta técnica es abreviada por sus siglas VRA. Es una de las técnicas electroquímicas más sensibles para elementos traza presentes en fluidos biológicos y preparaciones farmacéuticas. El uso nos ayuda a determinar concentraciones en el orden de partes por billón (ppb).

Esta técnica consiste en dos etapas: una de preconcentración y de redisolución. La preconcentración se basa en fijar la muestra en la superficie del electrodo de trabajo a partir de electrodeposición; y la redisolución del material reconcentrado es proporcionado por la aplicación de un barrido inverso de potencial. Esta metodología es la causante de que cuente con alta sensibilidad, por lo cual es directamente proporcional a especificidad de proporción fijada en la parte de preconcentración. Otro factor que contribuye al proceso es el tipo de electrodo ya que el material depositado debe adherirse muy bien en la superficie del electrodo (Menolasina, Olarte, Barreto, & Diaz, 2003).

1.3.3 Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica es un método electroquímico que se cuya función está en función al potencial. En esta técnica se hacen múltiples tomas en tiempos repetitivos para conocer la reacción del material, en esta técnica es necesario conocer los mecanismos de reacción del electrodo, hasta llegar a una estandarización del electrón de transferencia y la constante de difusión.

En esta técnica es necesario contar con 3 electrodos. El electrodo de trabajo provee una superficie para Produce una reacción Redox o de Faraday que toma en ese punto. El electrodo de referencia es el que provee una calibración al momento de aplicar el potencial y el contra electrodo es el que conduce la electricidad hasta la solución. La modificación del electrodo de trabajo juega un rol muy importante ya que incrementa el área superficial junto con la reacción,

produciendo una captación en los poros más fácil (Paulose, Mohan, & Parihar, 2017).

1.4 Hipótesis

Es posible detectar concentraciones trazas (menores a 1 ppm) de iones de cobre (II) utilizando voltametría de pulso sobre superficie de nanotubos de carbono

1.5 Objetivos

1.5.1 Objetivo general

Elaborar un SENSOR voltamperométrico con nanotubos de carbono para detección a concentración menor a 1 ppm de iones cobre en soluciones acuosas

1.5.2 Objetivos específicos

- Determinar con voltamperometría cíclica, iones de Cu(II) en medio acuoso a partir de la modificación de un electrodo de grafito vidriado
- Determinar con voltametría de onda cuadrada, iones de Cu(II) en medio acuosos a partir de la modificación de un electrodo de grafito vidriado con nanotubos de carbono de capa múltiple.
- Realizar curvas de calibración y análisis de sensibilidad para las mínimas concentraciones detectadas y validación experimental del método.

2 MATERIALES Y METODOS

2.1 Elaboración de reactivos

Se elaboraron soluciones patrón de Cu(II) a partir de la sal de $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ disuelto en ácido Clorhídrico 0.1 M utilizando 39.32 mg. Todos los reactivos químicos utilizados fueron de grado analítico y de la más alta pureza. Se trabajó con una disolución estándar de Cu(II) 100 mg L⁻¹ de Merck (Alemania), el electrolito soporte fue un buffer de acetatos 0.1 M preparado con CH_3COOH (99%) y CH_3COONa (99%) de Sigma-Aldrich. Las diluciones se prepararon con agua desionizada ultra pura (18 M Ω cm). Estas soluciones patrón fueron diluidas para hacer la curva de calibración con cantidades de 3, 2, 1, 0.5, 0.1 ppm Para los experimentos de optimización del método y caracterización electroquímica se utilizó NaCl (99%), HNO_3 (70%) y HCl (37%), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (99%) y KCl (99%), reactivos de Sigma-Aldrich. En el estudio de interferencia se utilizó CoCl_2 (99%), $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (98%) y HgCl_2 (98%) de J. T. Baker.

2.2 Funcionalización y purificación de nanotubos de carbono de capa múltiple (MWCNTs)

Se pesaron 0.5 g de MWCNT ($\geq 98\%$ carbon basis; O.D. x I.D. x L = 10 nm \pm 1 nm x 4.5 nm \pm 0.5 x 3-~6 μm , by TEM) de Sigma-Aldrich. Se calentaron a 270°C por 60 minutos para eliminar impurezas. Posteriormente, se realizó una digestión en HNO_3 3M mediante un reflujo durante 7 horas continuas a 120 °C, enseguida fueron filtrados (filtro Whatman No. 2) y lavados con agua desionizada, se secaron en estufa por 1 hora a 35°C y se almacenaron en un desecador hasta su uso.

2.3 Análisis voltamperométrico

Todos los métodos experimentales serán llevados a cabo por una celda electroquímica con arreglo de tres entradas. Cada una de las entradas será utilizada por: un electrodo de referencia que consiste en un electrodo de calomel saturado, un electrodo de alambre de platino que funcionara como electrodo

auxiliar, y el ultimo espacio será llenado por el electrodo modificado que se realizara. Se realizarán mediciones voltamperometrías cíclicas (CV), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y voltamperometría de onda cuadrada (SWV) que se realizarán a partir de in potenciostato/galvanostato VSP-300 (Bio-Logic Science Instruments) que cuenta con un software EC-lab V.10.32. El pH será ajustado por adición de disoluciones estándar de NaOH 0.1M y HCl 0.1 M, utilizando un potenciómetro realizando todas las metodologías a temperatura ambiente.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Electrodo sin modificar

Para la detección de cobre se realizó el análisis voltamperométrico cíclico para conocer el comportamiento redox del cobre, como se muestra en la Figura 3, se puede observar la reducción del cobre con una concentración de 10 ppm en una solución de HCl 0.1 M como electrolito soporte.

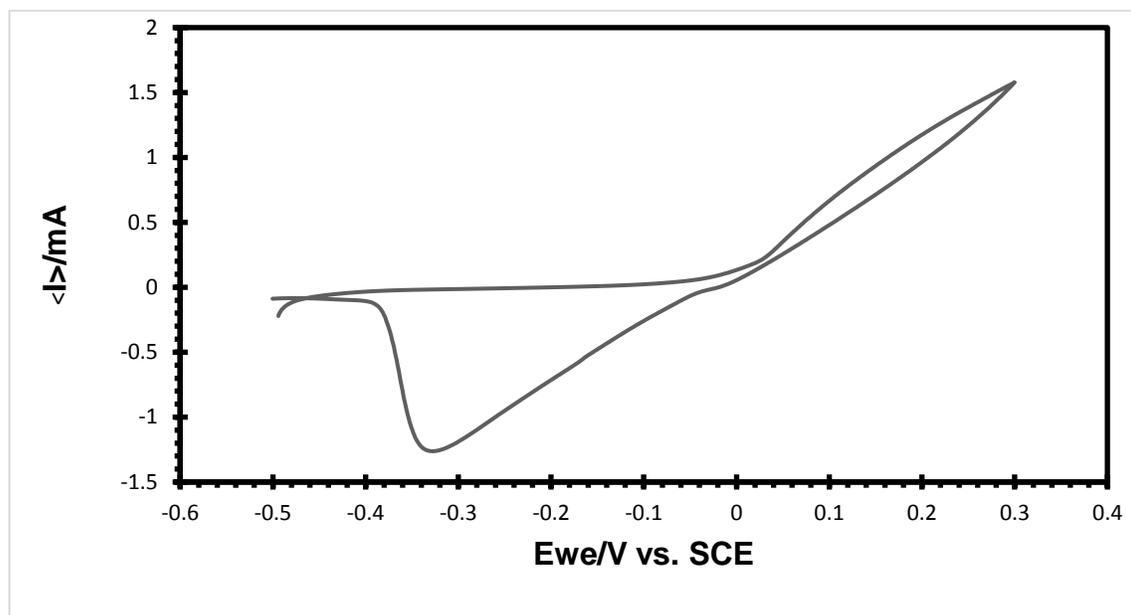


Figura 3 Voltamperograma cuadrático de 10 ppm de Cu en solución de HCl 0.1M con parámetros de -0.5 a 0.4 V para análisis del comportamiento del cobre

Según la bibliografía, los voltamperogramas del cobre cuentan con un comportamiento reversible, esto asumiendo que se encuentre un pico normal donde se observa la presencia del Cu en puntos cercanos al 0.0 V (Romero-cano et al., 2019; H. Zheng et al., 2006; S. Zheng, Huang, Cai, & Guo, 2013; Zhuo et al., 2017). Según la figura 3 podemos observar en la gráfica un caso de comportamiento irreversible con formación de un pico conspicuo en el barrido (Jiménez-Vergara, 2015). Al momento de hacer el voltamperograma se observó la formación de precipitado por lo que se asume que el Cu presente llega a un estado de Cu^0 . Asumiendo esto, se puede explicar la curva y la falta del pico positivo en el estudio.

El pH es uno de los parámetros más importantes que se necesitan verificar. Se considera que la solución cuenta con un pH aproximando de 1, se ha encontrado que el cobre en solución tiene que contar con un grado de 5, para ser óptimo el estudio. Ya que existe una gran correlación entre el pH y la obtención de la señal, puesto que al momento de agregarle el electrolito soporte (HCl 0.1M) éste ayuda a el movimiento de los iones, en este caso cobre, el pH es muy favorable para los estudios de determinación (Romero-cano et al., 2019).

Ya estandarizados los parámetros obtenidos a partir del voltamperograma, se tomaron los parámetros de potencial inicial y final, siendo estos de -0.5 V a 0.3 V vs. ECS. Con una muestra de cada 50 ms con una toma total de 50 s, considerando 15 s de estabilización de la solución. Para la estandarización de la metodología se realizó a partir de una serie de modificación de variables, donde se esperaba controlar la influencia de los factores a la respuesta experimental, a partir de las cuales se alcanzó una obtención de datos clara. Esta fue haciéndose a partir de cada una de las variables, este ejercicio como lo señala Espada-Bellido (2010) donde se tiene que analizar las condiciones óptimas observando los efectos de los parámetros como: potencial de deposición, tiempo de deposición sobre las señales, la temperatura ambiente, la presencia de ondas sonoras, la concentración de los electrolitos presentes en las muestras. Siendo las que cuentan con mayor relevancia en los estudios electroquímicos y los que influyen en su mayoría en la señal obtenida.

Se realizaron las muestras de cada una de las soluciones patrón donde se tomaron concentraciones de 3, 2, 1, 0.5 y 0.1 ppm siendo medido por triplicado para reducir el margen de error, como se observa en la figura 4.

En la figura 4 podemos observar los promedios de todas las concentraciones, donde se observa que todos los picos van disminuyendo la presencia de la señal del cobre conforme se va disminuyendo la concentración de este, dentro de la solución.

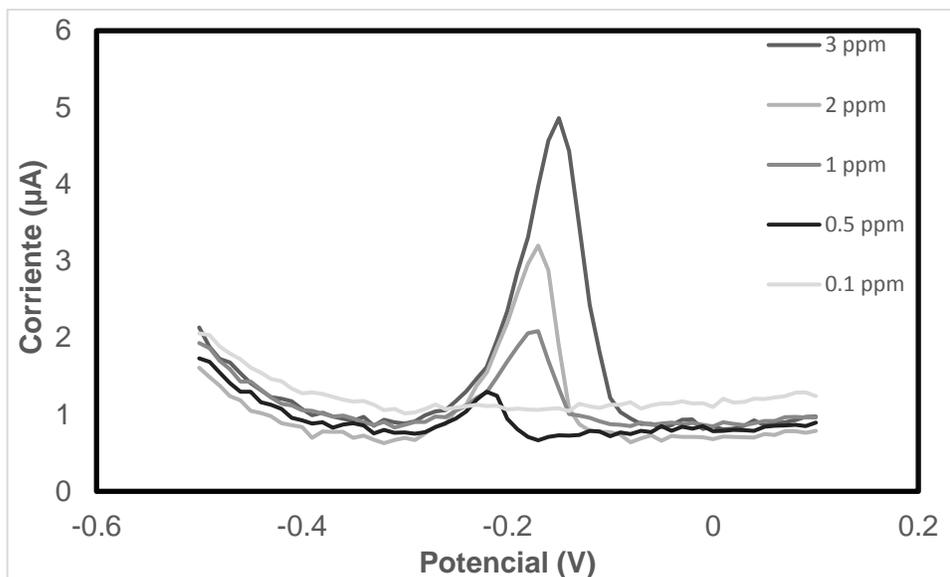


Figura 4 SWV de concentraciones en partes por millón de cobre, obtenidas a partir de electrodo de carbono vidriado

En el cuadro I podemos observar los datos obtenidos y los que se graficaron en la formación de la curva de calibración. Siendo obtenidos a partir de los promedios de la señal obtenida de las soluciones y las repeticiones, donde también se calculó la desviación estándar. Para obtener la señal exacta se tomó el pico alto menos la señal más baja, para asumir que se parte del eje, y así disminuir el margen de error, presente en la señal.

Cuadro I Relación entre concentración y señal obtenidos del electrodo de carbono vidriado

Concentración	Señal	Desviación estándar
3	3.990314	±0.25601
2	2.34067329	±0.10962
1	1.12574214	±0.09809
0.5	0.39421529	±0.07176
0.1	0.13127486	±0.21119

A partir de los datos se realizó una curva de calibración que se muestra en la Figura 5 a partir de la cual se realizó una regresión lineal obteniendo una ecuación de la recta de $y=1.4009x-0.3052$ con una R^2 de 0.9968. Donde se

calcularon los datos analíticos para conocer los límites de cuantificación y de detección.

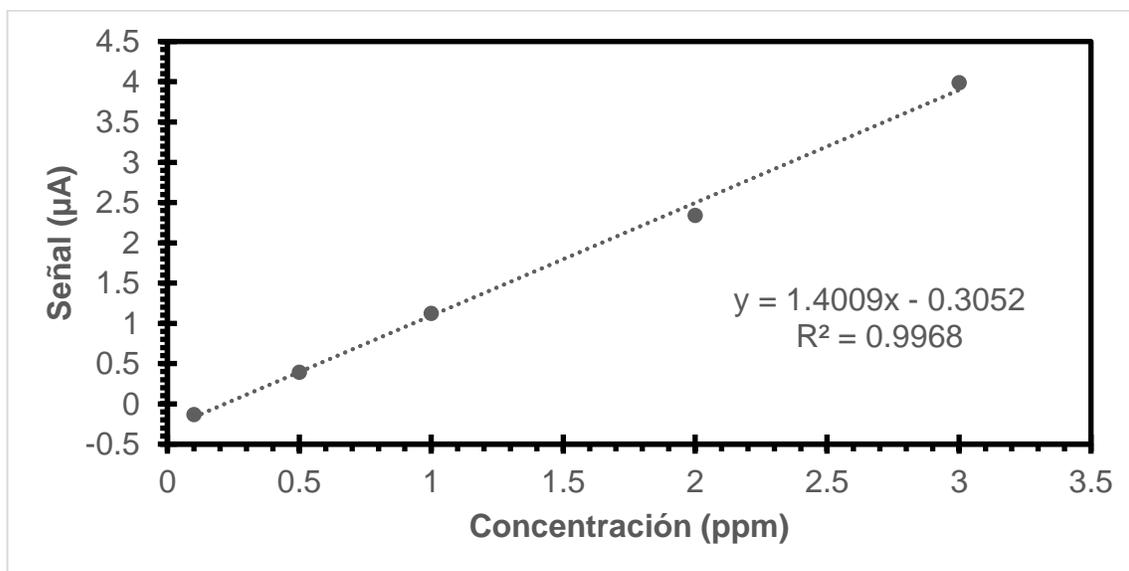


Figura 5 Curva de calibración de datos obtenidos con el electrodo sin modificar

3.2 Electrodo modificado

Se realizaron los mismos estudios con el electrodo que fue modificado con nanotubos. Se realizó un estudio de voltamperometría cíclica para determinar la capacidad oxido-reductora del electrodo modificado frente a concentraciones bajas de cobre, como se muestra en la figura 6, donde se puede observar la capacidad reversible del cobre al interactuar con los nanotubos. Se tomaron los mismos parámetros ya estandarizados previamente y utilizados en el análisis del electrodo sin modificar, para la reducción de factores que alteraran los resultados junto con la medición de los datos.

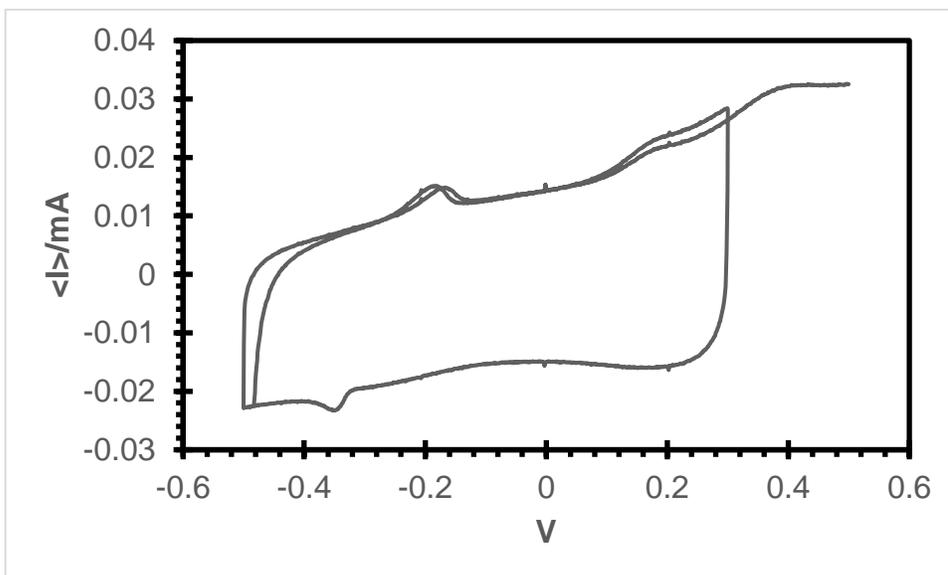


Figura 6 Voltamperograma cíclico de cobre con electrodo modificado

En el voltamperograma podemos observar la presencia de 2 picos uno catódico y uno anódico en puntos aproximando a donde se puede considerar que es $-0.18 \mu\text{A}$ en el cual se presenta la reducción de iones Cu^{2+} . En el pico $-0.34 \mu\text{A}$ se considera que es el pico donde se presenta la oxidación del Cu^{1+} . Se considera que llegando a el voltaje de $-0.2 \mu\text{A}$ asumimos que se encuentra el punto de reducción de las especies que cuentan con oxígeno presente en la solución (S. Zheng et al., 2013).

Al analizar la figura anterior podemos asumir que se cuenta con tres pasos significativos al momento de cambiar las especies presentes del cobre, al inicio podemos observar que la concentración de Cu^{2+} es reducida a Cu^0 al momento de cerrar el circuito, donde el momento de aumento de corriente, es el punto donde se realiza el cambio de estado de oxidación del cobre, al momento del regreso, se observa el punto exacto de energía de corriente en la que se realiza la oxidación del Cu regresando a su estado original, este cambio energético es suscitando por la presencia de energía eléctrica inyectada por el electrodo, siendo este lo que origina este cambio energético dentro del ion (H. Zheng et al., 2006).

Se realizaron las mismas mediciones todo por triplicado para disminuir el margen de error, junto con los parámetros ya establecidos, para realizar una comparación entre el modificado y el no modificado. En la figura 7 observamos los promedios obtenidos de las repeticiones de las concentraciones.

Se asume que estos resultados no cuentan con la curva gaussiana normal ya que al modificarse se puede encontrar algunas áreas que no se encontraran cubiertas de los nanotubos, siendo estos posibles formadores de áreas de oxígeno presente.

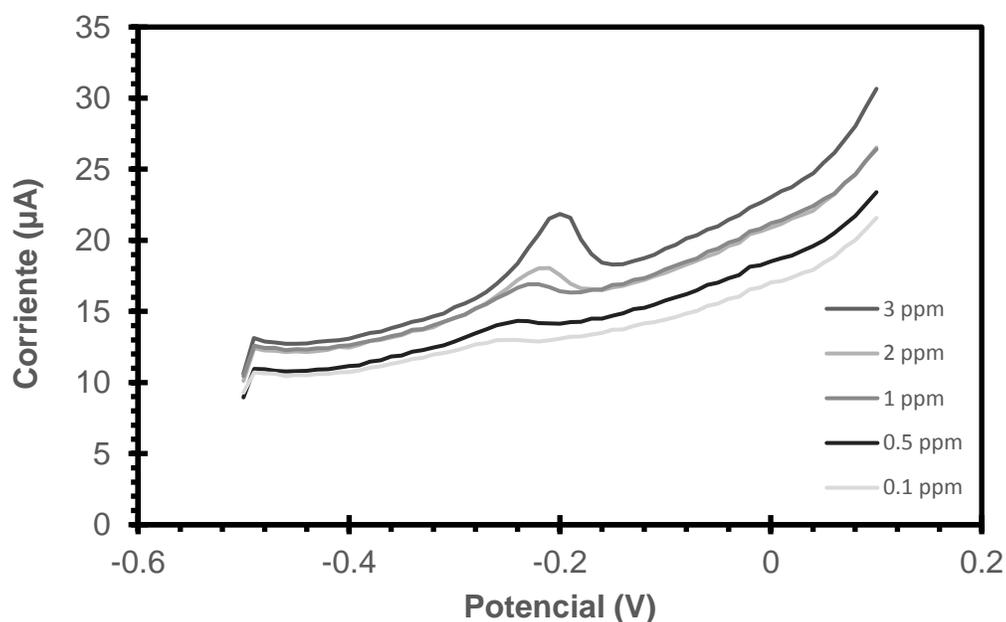


Figura 7 SWV de las distintas concentraciones de soluciones con cobre medias a partir de electrodo de carbono vidriado modificado con MWCNTs

En el cuadro II se puede observar los promedios de los picos junto con la desviación estándar, a partir de la cual se realizó la curva de calibración, estos puntos de señales fueron obtenidos a partir la señal menos la señal asumida en el eje, haciendo un arreglo para obtener una curva gaussiana normal, esto a partir del apoyo de programas para graficar y hacer un arreglo donde se asuma que tanto los datos del electrodo sin modificar y el electrodo modificado cuentan con el mismo tipo de señales.

Dichos picos fueron graficados para obtener una curva de calibración, cuyos datos fueron los siguientes: ecuación de la recta $y=1.9685x+0.6403$, contando con una R^2 de 0.997, lo cual se considera una curva con gran grado de confiabilidad como se observa en la figura 8. A partir de estos datos se calcularon los siguientes.

Cuadro II Datos obtenidos a partir del análisis de señales respecto a la concentración y sus respectivas desviaciones estándar

Concentración	Señal	desviación estándar
3	6.65945167	± 0.31655
2	4.36693462	± 0.56564
1	2.69123333	± 0.17962
0.5	1.61575	± 0.22227
0.1	0.86055	± 0.14345

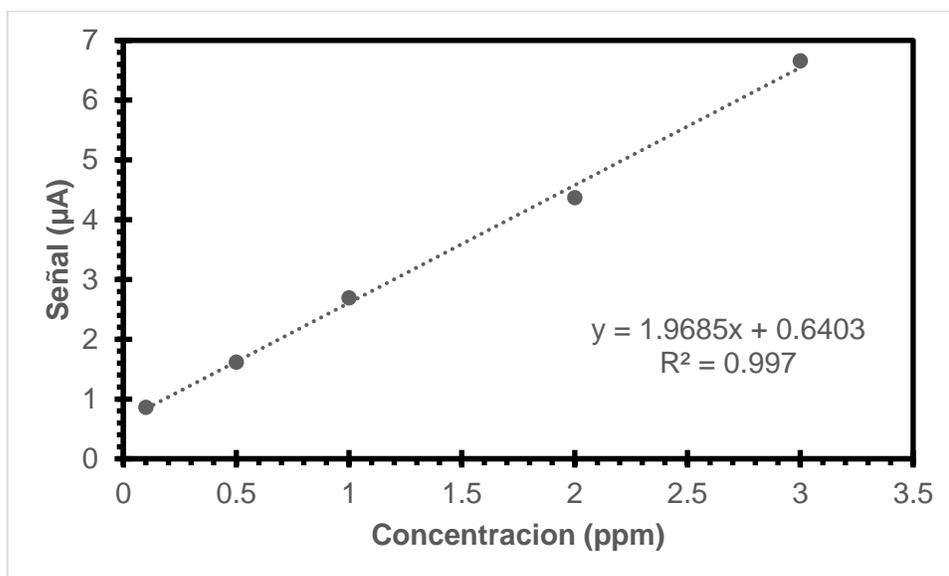


Figura 8 Curva de calibración de la concentración vs la señal, respecto a los datos obtenidos con el electrodo modificado

Como se mencionó anteriormente la voltamperometría cíclica es una de las técnicas más importantes e utilizadas den la electroquímica, ya que nos ayuda a conocer el comportamiento redox de las sustancias a partir de condiciones controladas; como mencionan Carrion-Obaco & Chacon-Sanchez (2017) la modificación de electrodos junto con la incorporación de esta técnica ha

empezado a despuntar en la década de los 80's, donde se puede obtener grandes cantidades de datos con parámetros controlados, como lo son el espesor de las películas modificantes en el electrodo, conocer el comportamiento redox a partir de la polarización entre los valores de potencial de los elementos que contienen.

La utilización de HCl 0.1M como electrolito soporte fue seleccionado a partir de una investigación bibliográfica en la que se encontró que el cobre presentaba mayor señal en medios ácidos, en comparación a medios básicos ya que es necesario tener un medio con alta cantidad de electrones para producir un cambio en el número de oxidación del cobre. La bibliografía nos menciona que el pH es fundamental para el estudio de reacciones redox (Espada-Bellido, 2010).

Los análisis electroquímicos nos ofrecen múltiples beneficios del tipo prácticos donde se incluyen instrumentos económicos, la simplicidad de operaciones, la posibilidad de miniaturización y la aplicabilidad del análisis de tiempo real, también la baja sensibilidad a la matriz de la muestra respecto a otras técnicas convencionales. Gracias a esto la modificación de electrodos respecto a los nanomateriales donde se puede garantizar mejores respuestas, dando como resultado un sinnúmero de desarrollos de sensores altamente sensibles a distintos analitos (Neethu, Wan-Chin, Yu-Chung, Deepak, & Yuan-Hsiang, 2019).

Es importante la modificación de sensores ya que se busca un aumento en la capacidad de amplificación de señal exponencial. Es importante ya que aparte de la gran variedad de electrodos sensibles se abre una nueva distinción, materiales, técnicas y métodos que los hacen ultrasensibles para la señal lo que optimiza los parámetros a partir de los cuales se puede detectar los metales traza, en especial el Cu. La mayoría de los detectores modificados se clasifican a partir de su porcentaje de aplicación de señal y el material con el que está elaborado, por ejemplo nanopartículas, nanotubos, nano fibras entre otros, lo que hace que se requieran procesos sintéticos complejos y múltiples pasos de operación

catalíticos para su elaboración, activación (si es necesario) y operación (Zhou, Zeng, Pan, Li, & Chen, 2019).

Actualmente la modificación de un electrodo al adicionarle un componente que ayude a la mejor captación de información es muy común, ya que como se observa en los voltamperogramas cíclicos de la figura 7, podemos notar que en el obtenido por el electrodo modificado se logra definir las áreas de reducción y de oxidación claramente, en cambio en el no modificado solo observamos la parte de reducción y no la señal de oxidación, esto es dado por la falta de definición de la concentración oxidada. En cambio, el voltamperograma del electrodo modificado nos indica una gran estabilidad, que posiblemente no decaiga al hacer múltiples repeticiones como fue en el caso de el no modificado que después de múltiples repeticiones no contaba con una señal definida del proceso oxido-reducción. Lo que basándonos a lo señalado por H. Zheng y colaboradores (2006) podemos concluir que el voltamperograma cuenta con una interfaz significativamente más sensible al momento de determinar la presencia de las especies del Cu.

La modificación del electrodo es una técnica muy utilizada para la amplificación de señal respecto al analito, como se observa en la figura 9 podemos observar la presencia de los MWCNTs forman una capa sobre la superficie del electrodo, a partir del cual podemos hacer un aumento de atracción del cobre presente en la solución. La bibliografía menciona que se utilizan las modificaciones por ser más activos, contar con excelente permisibilidad, buena estabilidad y fuerte adherencia hacia la superficie del electrodo. Junto con que se cuenta con una nueva serie de estudios donde se comprueba su facilidad de ensamblaje en la superficie del electrodo para aumentar la selectividad de iones en metales pesados en general (Zhuo et al., 2017)

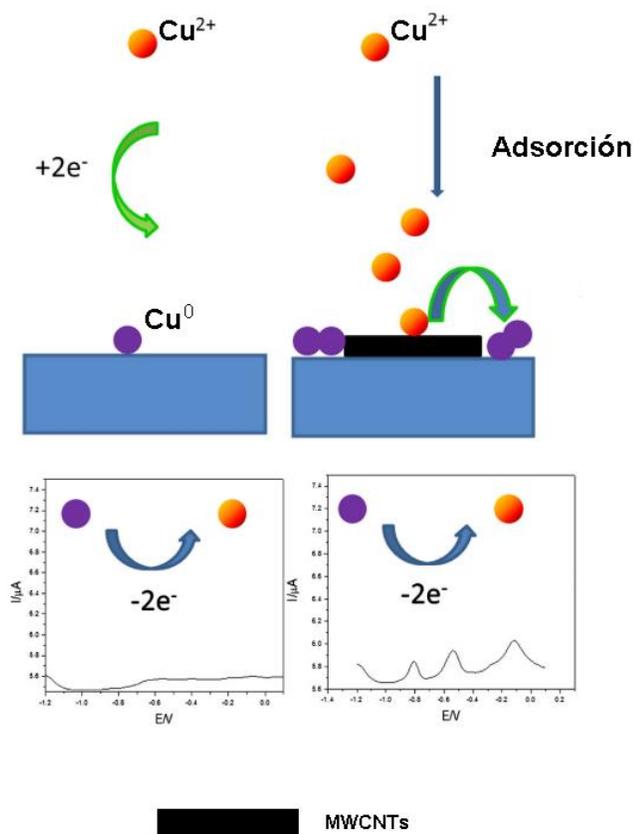


Figura 9 Esquema del proceso dentro del sistema, comparando el electrodo normal y el electrodo modificado con MWCNTs. Modificado de(Zhuo et al., 2017)

Se considera que para la selección del material con el cual se pretende hacer la modificación es necesario contar con alto punto de fusión, estabilidad dimensional, conductividad térmica, bajo peso específico, y fácil mecanización (Torralba-Cadena, 2017). Por esta razón se utilizó los MWCNTs, pues cuentan con dichas propiedades, junto con ser de fácil mecanización y se pueden utilizar en múltiples electrodos. Al momento de realizar la modificación se pudieron observar cambios significativos respecto a los potenciales de corriente y de las variables REDOX, ya que la presencia de los MWCNTs facilita este proceso, promoviendo la facilidad del transporte de carga en cuanto a la presencia de iones Cu dispersos en la solución (Scarpetta et al., 2015).

Según menciona Garay-Rairán y Camargo-Casallas (2018) la modificación de electrodos con nanotubos de carbono proporcionan una alta densidad dentro de los bordes del tipo electro-reactivos, lo que nos da un proceso de transferencia de electrones más fácil dentro de la solución. Lo que nos ayuda a explicar por qué se observa una señal más definida en los SWV medidas a partir del electrodo modificado, considerando que los nanotubos fueron activados por medio de calor, nos muestra que es posible dicha modificación, y la ampliación de señal y hacerla aún más selectiva y una entrada a una concentración más pequeña respecto a otros métodos, o en caso dado una señal similar a otros tipos de modificaciones (cuadro V).

Existen múltiples métodos de modificación, pero la implementación de grafito respecto a sensores electroquímicos o electrodos de otros tipos, es dado por la robustez, buena conductividad eléctrica, bajo costo y la facilidad con el material regenerativo y adoptando diversas formas y tamaños, al ser modificado, los electrodos de grafito con nanotubos de carbono se reconoce su mejora notable a las propiedades físico-químicas del electrodo, junto con un aumento significativo de su capacidad catalítica y permitiendo la detección significativa de los distintos analitos (Cahuantzi-Muñoz, 2017). Junto con la facilidad de que el material probado en este trabajo es reutilizable, en cuanto se deja de usar.

Según menciona Cabello-Alvarado y colaboradores (2016) los nanotubos de carbono en este caso los de multipared (MWCNT) son altamente utilizados en la investigación de materiales para nuevas aplicaciones, cuenta con muchas ventajas, pero es necesario hacer un proceso de modificación para la compatibilidad de otras moléculas. Esta activación es importante ya que potencializa la capacidad de los nanotubos referentes a el comportamiento de la solución. Otra de sus características y la razón por lo cual se seleccionó para la modificación de los electrodos es que su soporte catalítico cuenta con atributos como su conductividad en el plano, su larga área específica, estabilidad química

y muchas propiedades remarcables en el aspecto mecánico (Zhang & Zheng, 2020).

Es necesario considerar las propiedades de los materiales con los cuales son modificados ya que todo es dependiente del ordenamiento de los átomos que lo constituyen y de cómo se componen y como se comparten los electrones dentro del material. La relación superficie volumen es importante ya que produce reactividad química más alta y por lo tanto cambia sus propiedades básicas (Eguílaz-Rubio, 2013).

En este trabajo se cuentan con valores competitivos hacia otros trabajos, como se muestra en el cuadro V, ya que esta modificación nanoestructural facilita las reacciones de transferencia de carga, junto con la disminución del valor potencial de medida, junto con el mejoramiento de la sensibilidad, selectividad y repetibilidad de las medidas obtenidas por este medio.

3.3 Análisis estadístico

El análisis estadístico son técnicas para la descripción de concentraciones muy pequeñas, que se pueden medir de manera confiable a partir de un procedimiento analítico. Estas técnicas son importantes, ya que con ellas se puede caracterizar completamente el desempeño analítico de cada prueba de laboratorio clínico, para entender su capacidad y limitaciones, para de esta manera garantizar que sea adecuado para el propósito a partir del cual se realiza en procedimiento (Armbruster & Pry, 2008).

EL desarrollo de métodos analíticos y procesos de validaciones de sustancias presentes en análisis son vitales para el desarrollo, descubrimiento y monitoreos de distintas sustancias. Estos métodos se utilizan para ayudar en el proceso de selección de catos y candidatos potenciales a el respaldo de estudios de control de productos formulados y de muestras adquiridas, la calidad de los datos es un factor clave en el éxito de un monitoreo confiable de la integridad, pureza, calidad,

resistencia y potencia de los métodos y muestras analizadas (Shrivastava & Gupta, 2011).

Al realizar el análisis estadístico ha permitido conocer la concentración más pequeña de analito, que puede ser detectado sin representar un sesgo o imprecisión del resultado, la concentración a la cual es factible, la cuantificación definida por el sesgo y los objetivos de precisión y finalmente la concentración a la cual el analito puede ser cuantificado respecto a una linealidad de respuesta (Shrivastava & Gupta, 2011).

La capacidad de medir distintas moléculas presentes en soluciones a partir de distintos métodos o algún sistema para cuantificar se utilizan los límites de detección (LD). Podemos definir límite de detección a partir de la IUPAC (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada) donde nos dice que es la concentración de soluto más pequeña que un sistema analítico determinado es capaz de distinguir con la fiabilidad dada a partir de una muestra sin analito. Por otro lado, podemos definir límite de cuantificación (LC) como la cantidad mínima de un analito en la muestra, cuya concentración puede determinarse con una precisión aceptable bajo pruebas experimentales condiciones. Estas definiciones son a partir de procedimientos basados en parámetros estadísticos como la desviación estándar y la pendiente de curva de calibración, donde la posibilidad de falsos positivos está asociada a valores críticos realizados por diferentes organizaciones (Lavín et al., 2018).

Por lo general el límite de cuantificación cuenta con una mayor concentración que el límite de detección, pero se puede encontrar que cuanto más especificación mayor es la posibilidad de sesgo e imprecisión. La sensibilidad analítica puede ser definida como la pendiente de la curva de calibración, y se puede encontrar a veces como sinónimo de límite de detección, pero existen muchos casos en los que el límite de detección de encuentra por debajo del rango lineal del ensayo, donde la curva de detección, por eso se utilizan distintos métodos y se debe de evitar utilizar este método (Armbruster & Pry, 2008; Lavín et al., 2018)

El límite de cuantificación no es solo la concentración más baja a la que el analito puede ser detectado más bien en el punto en el que aún es confiable, ya que cumple con algunos objetivos predeterminados de sesgo e imprecisión. Originalmente se desarrolló como un diagnóstico clínico, y una herramienta para la caracterización del rendimiento del ensayo. También es conocido como la sensibilidad funcional de un ensayo (Armbruster & Pry, 2008).

Estos dos parámetros pueden ser definidos por distintos métodos para su cuantificación como lo son:

- Definición visual

Se conoce como el menos confiable ya que es pura observación al momento de realizar la regresión lineal, consiste en alargar la recta de la regresión lineal a la curva de calibración hasta donde exista una intersección entre los ejes y la recta, en ese punto se considera el LD (Armbruster & Pry, 2008).

- Cálculo a partir de la relación señal/ ruido (donde el LD y LC corresponden a 3.02 y 10 veces el nivel de ruido, respectivamente)

Este método consiste en medir el ruido de pico a pico alrededor del tiempo de retención del analito, y posteriormente, se estima la concentración del analito que produciría una señal igual a cierto valor de la relación ruido/señal. La magnitud del ruido se puede medir manualmente en la impresión del instrumento. Una relación señal/ruido (S/N) de tres generalmente se acepta para estimar LD y solo una relación señal/ruido de 10 se usa para estimar el LC. Este método se aplica comúnmente en métodos analíticos que exhiben ruido de referencia (Shrivastava & Gupta, 2011).

- Cálculo a partir de la desviación estándar de blancos

La CLSI (Clinical and Laboratory Standards Institute por sus siglas en inglés) define el límite de blancos como la concentración aparentemente más alta de

analito que se espeta encontrar cuando se realizan pruebas de una muestra que no contiene analito. Se tiene que tomar en cuenta que, aunque la muestra en blanco no contiene analito puede llegar a producir una señal analítica que de otro modo se considera con una baja concentración de analito (Armbruster & Pry, 2008). Esto quiere decir que no siempre es una respuesta muy certera ya que puede existir un margen de error (Chiou, Betensky, & Balasubramanian, 2019).

La determinación en blanco solo se aplica cuando el análisis en blanco da resultados son una desviación estándar distinta a cero. Considerando esto se calcula que el LD expresado como la concentración de analito correspondiente al valor en blanco de la muestra más 3 desviaciones estándar y el LC es la concentración del analito correspondiente al valor en blanco de la muestra más diez desviaciones estándar como se muestra a continuación (ecuación 1 y 2):

$$LC = X_{b1} + 3S_{b1} \quad \text{Ecuación 1}$$

$$LD = X_{b1} + 10S_{b1} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde:

X_{b1} es la concentración media del blanco

S_{b1} es la desviación estándar del blanco.

Este es un método simple y rápido. La debilidad que es no hay evidencia objetiva que demuestre que una concentración baja de analito producirá una señal distinguible de una muestra en blanco (Shrivastava & Gupta, 2011).

- Calculo a partir de la curva de calibración a bajas concentraciones

Para una curva de calibración lineal, se supone que la respuesta del instrumento está relacionada linealmente con la concentración estándar para un rango limitado de concentraciones. Esta curva se puede expresar a través del modelo de la regresión lineal donde se obtiene la ecuación 3

$$y = mx + b \quad \text{Ecuación 3}$$

Este modelo es utilizado para calcular la sensibilidad de m y poder calcular la LD y LC, donde sus ecuaciones quedarían de la siguiente manera (ecuación 4 y 5)

$$LC = 3S_a/m \quad \text{Ecuación 4}$$

$$LD = 10S_a/m \quad \text{Ecuación 5}$$

Donde:

S_a : la desviación estándar de la respuesta

M: pendiente de la curva de calibración.

La desviación estándar de la respuesta puede estimarse a través de la desviación estándar de los residuos y, o de las intersecciones y, de las líneas de regresión. este método puede aplicarse en todos los casos, y es el más aplicables cuando el método de análisis no involucra ruido de fondo, utiliza un rango de valores bajos cerca de cero para curva de calibración, y con una distribución más homogénea que dará como resultado una evaluación más relevante (Shrivastava & Gupta, 2011).

3.3.1 Electrodo sin modificar

Se realizaron los análisis estadísticos para calcular el límite de cuantificación y de detección a partir de este tipo de electrodos. Se analizaron a partir del análisis de blancos y por el cálculo del error típico (desviación x/y), dando de resultado los datos que se observan en el cuadro III.

Cuadro III Concentrado de los datos obtenidos a partir del análisis estadístico del electrodo sin modificar

	Estándar blanco	Error típico
Límite de detección	41.87619 ppm	0.23212698ppm
Límite de cuantificación	75.2780 ppm	0.7707565 ppm

3.3.1 Electrodo modificado

Se realizaron los análisis estadísticos comparando el error típico (desviación x/y) y desviación estándar del blanco, donde se obtuvieron los datos que se observan en el cuadro IV.

Cuadro IV Concentrado de datos obtenidos tras el análisis a partir del electrodo modificado

	Límite de detección	Límite de cuantificación
Estándar blanco	0.6719282151 ppm	1.6774856986 ppm
Error típico	0.22361947 ppm	0.74539823 ppm

Como se mencionó anteriormente existen múltiples métodos para conocer el LC y el LD, en este trabajo se realizó el análisis de blancos y a partir de la curva de calibración. Como menciona Heller y colaboradores (2019) la relación entre la obtención de los datos en ambos casos es posible, pero estadísticamente es más correcto utilizar los datos obtenidos por el error típico o por en análisis de desviación estándar x/y . Como se mencionó anteriormente la modificación del electrodo propicio la formación de zonas con oxígeno lo que produjo una curva no gaussiana, por esta razón se descarta los datos obtenidos por el estándar de blanco ya que es uno de los puntos más importantes al momento del análisis de blancos el detalle de tener un intervalo significativo en el blanco.

El estudio de blancos puede descartarse ya que se encontraba contaminación de otros compuestos, como se mencionó antes, la modificación propicio la presencia de oxígeno en zonas dentro del electrodo, en el caso del no modificado se puede considerar que existía una desviación estándar muy alta, por esta razón es muy significativa la diferencia de datos en los datos que se pueden observar en el cuadro III.

Cuadro V Cuadro comparativo referente a los datos respecto a otros trabajos

Material	Límite de cuantificación	Límite de detección	Referencias
Carbono vítreo	0.7707565 ppm	0.2312269 ppm	Este trabajo
Carbono vítreo+	0.74539823 ppm	0.22361947 ppm	Este trabajo
MWCNTs			
Electrodo de pasta de carbono+ OM-COOH	$2.4 * 10^{-7}$ M	----	(Romero-cano et al., 2019)
Electrodo de pasta de carbono + kryptofix 21-capped	-----	$0.1 \mu\text{g L}^{-1}$	(Chanei-Motlagh, Karami, Taher, & Hosseini-Nasab, 2016)
Sensor fotoelectroquímico basado en química de click	-----	2.0×10^{-10} M	(Han et al., 2015)
Electrodo de carbono vidriado modificado con una lámina de <i>p-tert</i>-butiltrialcaliz[4]areno		2×10^{-9} M	(H. Zheng et al., 2006)
RGO-CS/PLL/GCE		$0.01 \mu\text{g L}^{-1}$	(Zhuo et al., 2017)

3.4 Conclusiones

La utilización del electrodo de carbono vítreo modificado con MWCNTs permitió obtener mediante la técnica electroquímica de voltamperometría de onda cuadrada (SWV), señales de concentraciones menores a 1 ppm de ion Cu (II). Este arreglo se propone como sensor electroquímico. Los resultados demuestran una concentración competitiva a otros electrodos modificados, respecto a la concentración traza de la que se puede contener. Fue posible una modificación del electrodo satisfactoria lo que logro un mejoramiento significativo de señal. La modificación promueve la estabilidad eléctrica al momento de analizar el ion Cu(II), así como la disminución de variables y parámetros al momento de la medición.

3.5 Recomendaciones

Se recomienda hacer un número mayor de repeticiones para incrementar aún más el valor en la exactitud del método, según lo revisado en la literatura,

LITERATURA CITADA

- Álzate-Rodríguez, E. J., Montes-Ocampo, J. W., & Escobar-Escobar, R. M. (2012). Acondicionamiento del sensor de pH y temperatura para realizar titulaciones potenciométricas. *Scientia et Technica*, 17(51), 188–196.
- Argota-Pérez, G., Argota-Coello, H., Rodríguez-Amado, J., & Fernández-Heredia, Á. (2013). Determinación de Cu, Zn, Pb y Cd por espectrometría de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado en órganos de la especie *Gambusia punctata* (Poeciliidae). *Revista Cubana de Química*, 25(1), 92–99.
- Armbruster, D. A., & Pry, T. (2008). Limit of Blank , Limit of Detection and Limit of Quantitation. *Clinical Biochemistry Review*, 29(1), 49–52.
- Awual, R., Ismael, M., Yaita, T., El-safty, S. A., Shiwaku, H., Okamoto, Y., & Suzuki, S. (2013). Trace copper (II) ions detection and removal from water using novel ligand modified composite adsorbent. *Chemical Engineering Journal*, 222, 67–76. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.02.042>
- Aya-Ramírez, O., Mejía, E., Cabanzo, R., Fonseca, J., & Padilla, D. (2004). Espectrometría de emisión ICP en materiales de interés tecnológico: Carbón. *Revista Colombiana de Física*, 34(July 21015), 201–204.
- Banerjee, S., Sarkar, R. R., & Chattopadhyay, J. (2019). Effect of copper contamination on zooplankton epidemics. *Journal of Theoretical Biology*, 469(21), 61–74. <https://doi.org/10.1016/j.jtbi.2019.02.016>
- Baqueiro-cárdenas, E. R., Borabe, L., Goldaracena-islas, C. G., & Rodríguez-Navarro, J. (2007). Mollusks and pollution . A review. *Revista Mexicana de Biodiversidad*, 78, 1–7.
- Bergamini, M. F., Vital, S. I., Santos, A. L., & Stradiotto, N. R. (2006). Determinação de chumbo em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica utilizando um eletrodo de pasta de carbono

modificado com resina de troca iônica Amberlite IR 120. *Eclética Química*, 31(2), 45–52.

- Boiteau, G., Lynch, D. H., & Mackinley, P. (2011). Avoidance tests with *Folsomia candida* for the assessment of copper contamination in agricultural soils. *Environmental Pollution*, 159(4), 903–906.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2010.12.023>
- Cabello-Alvarado, C. J., Saenz-Galindo, A., Perez-Galindo, C., Sandoval-Cortez, J., Álvarez-Toledo, C., & López-Cortes, J. G. (2016). Modificación de nanotubos de carbono de pared múltiple utilizando energía de ultrasonido a diferentes potencias. *Afinidad*, 4(December), 285–290.
- Cahuantzi-Muñoz, L. S. (2017). *Detección electroquímica de glifosato en granos de maíz mediante la modificación de electrodos de grafito epoxi*. Benemérita Universidad Autónoma de Puebla.
- Carrion-Obaco, J. G., & Chacon-Sanchez, J. C. (2017). *Desarrollo de electrodo basado en cobre-quitosano-cobre como sensor electroquímico para medición de DQO en aguas residuales*. Universidad Técnica de Machala.
- Casey, A. L., Adams, D., Karpanen, T. J., Lambert, P. A., Cookson, B. D., Nightingale, P., ... Elliott, T. S. J. (2010). Role of copper in reducing hospital environment. *Journal of Hospital Infection*, 74(1), 72–77.
<https://doi.org/10.1016/j.jhin.2009.08.018>
- Çay, S., Uyanık, A., & Öza, A. (2004). Single and binary component adsorption of copper (II) and cadmium (II) from aqueous solutions using tea-industry waste. *Separation and Purification Technology*, 38, 273–280.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2003.12.003>
- Chanei-Motlagh, M., Karami, C., Taher, M. A., & Hosseini-Nasab, S. J. (2016). Stripping voltammetric detection of copper ions using carbon paste electrode modified with aza-crown ether capped gold nanoparticles and

reduced graphene oxide. *RSC Advances*, 6, 89167–89175.

<https://doi.org/10.1039/C6RA10267K>

Chiou, S. H., Betensky, R. A., & Balasubramanian, R. (2019). The missing indicator approach for censored covariates subject to limit of detection in logistic regression models. *Annals of Epidemiology*, 38, 57–64.
<https://doi.org/10.1016/j.annepidem.2019.07.014>

De la Rosa-Pérez, D. A., Teutli-León, M. M. M., & Ramírez-Islas, M. E. (2007). Electrorremediación de suelos contaminados, una revisión técnica para su aplicación en campo. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 23(3), 129–138.

Eguílaz-Rubio, M. (2013). *Estrategias de modificación de electrodos para la preparación de superficies biosensoreas*. Universidad Complutense de Madrid.

Espada-Bellido, E. (2010). *Diseño y optimización de nuevos sistemas de análisis de metales pesados en aguas mediante voltamperometría de redisolución adsortiva y sensores ópticos*. Univercidad de Cádiz. Retrieved from <http://www.ghbook.ir/index.php?name=فرهنگ و رسانه های>
&option=com_dbook&task=readonline&book_id=13650&page=73&chkh
ashk=ED9C9491B4&Itemid=218&lang=fa&tmpl=component

Gallegos, W., Vega, M., & Noriega, P. (2012). Espectroscopía de absorción atómica con llama y su aplicación para la determinación de plomo y control de productos cosméticos. *La Granja*, 15(1), 19–26.

Garay-Rairán, F. S., & Camargo-Casallas, L. H. (2018). Advances in electrodes and biosensors made from carbon nanotubes. *Ingeniería y Desarrollo*, 36(1), 240–258. <https://doi.org/10.14482/inde.36.1.10950>

García, M. G., Torres, M. T., García, A., & Álvarez, E. (1998). Determinacion polarografica de cinc, plomo y cobre en polvos colectados del medio

- ambiente. *Revista de La Sociedad Quimica de Mexico*, 45(Apri5l), 234–237.
- González, I., Muena, V., Cisternas, M., & Neaman, A. (2008). Copper accumulation in a plant community affected by mining contamination in Puchuncaví valley, central Chile ISABEL. *Revista Chilena de Historia Natural*, 81, 279–291.
- Han, D., Jiang, L., Tang, W., Jia, W., Zhou, Q., & Chen, J. (2015). A highly selective photoelectrochemical sensor based on click chemistry for copper (II) determination. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, (li).
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.10.034>
- Heller, N. C., Garrett, A. M., Merkley, E. D., Cendrowski, S. R., Melville, A. M., Arce, J. S., ... Jarman, K. H. (2019). Probabilistic Limit of Detection for Ricin Identification Using a Shotgun Proteomics Assay. *Analytical Chemistry*, 91, 12399–12406. research-article.
<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.9b02721>
- Hernández-Domínguez, C., Alvarez-Muñoz, P., & Zapa-Cedeño, J. (2016). Técnicas analíticas para el control de la contaminación ambiental. *Revista Ciencia UNEMI*, 9(20), 118–131. <https://doi.org/10.29076/issn.2528-7737vol9iss20.2016pp118-131p>
- Jiménez-Vergara, E. (2015). *Modificación de electrodos de carbono vítreo usando anilina metanosulfonato para la detección de dopamina IN VITRO*. Universidad de los Andes.
- Komárek, M., Száková, J., Rohošková, M., Javorská, H., Chrastný, V., & Balík, J. (2008). Copper contamination of vineyard soils from small wine producers : A case study from the Czech Republic. *Geoderma*, 147, 16–22.
<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2008.07.001>
- Lagos-Orovilla, M. R. (2016). *Uso del nebulizador ultrasónico con el espectrómetro de emisión óptica por plasma inducido (ICP OES) para*

mejorar los límites de detección en la cuantificación de metales en muestras de aguas y aguas residuales. UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS.

- Lavín, Á., De-Vicente, J., Holgado, M., Laguna, M. F., Casquel, R., Santamaría, B., ... Ramírez, Y. (2018). On the Determination of Uncertainty and Limit of Detection in Label-Free Biosensors. *Sensor*, 18(38), 503–521.
<https://doi.org/10.3390/s18072038>
- Li, J., Ma, Y., Hu, H., Wang, J., Liu, Y., & He, J. (2015). Field-based evidence for consistent responses of bacterial communities to copper contamination in two contrasting agricultural soils. *Frontiers in Microbiology*, 6(31), 1–11.
<https://doi.org/10.3389/fmicb.2015.00031>
- Martínez, W. M., & Fernández, A. M. (2005). Caracterización estructural y electroquímica de electrodos de Ni:Zn:S obtenidos por electrodeposición y baño químico para su empleo en electrolizadores alcalinos. *Superficies y Vacío*, 18(2), 14–19.
- Menolasina, S., Olarte, M., Barreto, S., & Diaz, L. (2003). Construcción y caracterización de un sensor electroquímico de interés médico y farmacológico. *Revista de La Facultad de Farmacia*, 42(2), 54–59.
- Morand, E. E., Giménez, M. C., Benitez, M. E., & Garro, O. A. (2002). Determinación de arsénico en agua por espectrometría de absorción atómica con generación de hidruro (HG-AAS). *Revista CyT*, 08, 48–51.
- Nagles, E., Arancibia, V., Ríos, R., & Otiniano, M. (2012). Determinación de trazas de cadmio en presencia de Morin-5´-ácido sulfónico como agente complejante, por voltamperometría de adsorción (AdSV) sobre electrodo de mercurio de gota colgante (HMDE). *Revista de La Sociedad Química Del Perú*, 78(2), 71–78.
- Neethu, S., Wan-Chin, Y., Yu-Chung, H., Deepak, B., & Yuan-Hsiang, Y. (2019).

Sonochemical synthesis of iron-graphene oxide / honeycomb-like ZnO ternary nanohybrids for sensitive electrochemical detection of antipsychotic drug chlorpromazine. *Ultrasonics - Sonochemistry*, 59(June), 104696. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.104696>

- Pastor, J., Gutiérrez-maroto, A., & Hernández, A. J. (2003). Biomarcadores a nivel de una comunidad de pasto y de una población herbácea forrajera para suelos contaminados por cobre. *Anales de Biología*, 25, 103–108.
- Paulose, R., Mohan, R., & Parihar, V. (2017). Nanostructured nickel oxide and its electrochemical behaviour—A brief review. *Nano-Structures and Nano-Objects*, 11, 102–111. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2017.07.003>
- Pease, C. J., Johnston, E. L., & Poore, A. G. B. (2010). Genetic variability in tolerance to copper contamination in a herbivorous marine invertebrate. *Aquatic Toxicology*, 99(1), 10–16. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2010.03.014>
- Rivera, J., & Pérez, M. (2006). Empleo del sistema potenciométrico Karl-Fischer en el desarrollo y la certificación de materiales de referencia (MR). *Simposio de Metrología*, 1–5.
- Romero-cano, L. A., Zárate-guzmán, A. I., Carrasco-marín, F., & González-gutiérrez, L. V. (2019). Electrochemical detection of copper in water using carbon paste electrodes prepared from bio-template (grapefruit peels) functionalized with carboxyl groups. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 837(1), 22–29. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.02.005>
- Roque-Ruiz, J. H. (2015). *Fabricación de membranas de polímero-arcilla para la remoción de metales pesados en sistemas acuosos*. Universidad Autónoma de Ciudad Juárez.
- Scarpetta, L., Mariño, A., Bolaños, K., Leiva, Y., Castiblanco, P., & Nagles, E. (2015). Determinación de hidroquinona usando un electrodo de carbono

vítreo modificado con quitosano , nanotubos de carbono de pared múltiple y líquido iónico . Posible uso como sensor. *Revista Colombiana de Ciencias Químico Farmacéuticas*, 44(3), 311–321.

Schiff, K., Brown, J., Diehl, D., & Greenstein, D. (2007). Extent and magnitude of copper contamination in marinas of the San Diego region , California , USA. *Marine Pollution Bulletin*, 54, 322–328.

<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2006.10.013>

Shrivastava, A., & Gupta, V. B. (2011). Methods for the determination of limit of detection and limit of quantitation of the analytical methods. *Chronicles of Young Scientists*, 2(1), 21–25. <https://doi.org/10.4103/2229-5186.79345>

Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2008). *Principios del análisis instrumental*. (S. Cervantes-González, Ed.) (Sexta). México: Cengage Learning.

Sousa, M. L., Chow, F., & Pompêo, M. L. M. (2019). Community-level changes in periphytic biofilm caused by copper contamination. *Journal of Applied Phycology*, 31(168), 1–10. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s10811-019-1734-0>

Tapiero, H., Townsend, D. M., & Tew, K. D. (2003). Trace elements in human physiology and pathology . Copper. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 57, 386–398. [https://doi.org/10.1016/S0753-3322\(03\)00012-X](https://doi.org/10.1016/S0753-3322(03)00012-X)

Torralba-Cadena, L. de J. (2017). *Estudio de la modificación de electrodos comerciales serigrafados de nanofibras de carbono, con nanopartículas de plata para la detección de Pb²⁺ y Cd²⁺ en disoluciones acuosas*. Escola de Camins.

Torres, G., Navarro, A. E., Languasco, J., Campos, K., & Cuizano, N. A. (2007). Estudio preliminar de la fitoremediación de cobre divalente mediante Pistia stratioides (lechuga de agua). *Revista Latinoamericana de Recursos*

Naturales, 3(1), 13–20.

- Yáñez, J., & Berndt, H. (2000). Nuevo sistema integrado cromatografía líquida de alta resolución / nebulizador hidráulico de alta presión y temperatura (HPLC/HT-HHPN) para la separación automática de la matriz en la determinación de metales en salmueras con espectrometría de absorción a. *Boletín de La Sociedad Chilena de Química*, 45(4), 535–549.
- Yu-rong, M., Hong-yun, N., Xiao-le, Z., & Ya-qi, C. (2011). Colorimetric detection of copper ions in tap water during the synthesis of silver / dopamine nanoparticles. *Chem. Commun.*, 47, 12643–12645.
<https://doi.org/10.1039/c1cc15048k>
- Zhang, X., & Zheng, J. (2020). High-index { hk0 } facets platinum concave nanocubes loaded on multiwall carbon nanotubes and graphene oxide nanocomposite for highly sensitive simultaneous detection of dopamine and uric acid. *Talanta*, 207(2020), 120296.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120296>
- Zheng, H., Dong, H., Yan, Z., Wen, L., Zhang, S., & Ye, B. (2006). Determination of Copper at a Glassy Carbon Electrode Modified with Langmuir – Blodgett Film of p-tert -Butylthiacalix [4] arene, 2115–2120.
<https://doi.org/10.1002/elan.200603635>
- Zheng, S., Huang, Y., Cai, J., & Guo, Y. (2013). Nano-Copper-MWCNT-Modified Glassy Carbon Electrode for Selective Detection of Dopamine. *International Journal of Electrochemical Science*, 8, 12296–12307.
- Zhou, D., Zeng, L., Pan, J., Li, Q., & Chen, J. (2019). Autocatalytic DNA circuit for Hg²⁺ detection with high sensitivity and selectivity based on exonuclease III and G-quadruplex DNAzyme. *Talanta*, 207(2), 120258.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120258>
- Zhuo, G., Dong-di, L., Xian.ke, L., Ya-hui, L., Qi-Nai, Z., Meng-Meng, L., ... Chi,

M. (2017). Simultaneous determination of trace Cd (II), Pb (II) and Cu (II) by differential pulse anodic stripping voltammetry using a reduced graphene oxide-chitosan / poly- L -lysine nanocomposite modified glassy carbon electrode. *Journal of Colloid And Interface Science*, 490, 11–22.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.11.006>